

# 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



## TÍTULO DO TRABALHO:

Uso de Hidrotalcitas como Precursores de Catalisadores para Hidrotratamento

## AUTORES:

Renan Neves<sup>1</sup>, Santiago Arias<sup>1</sup>, Luz Amparo Palacio<sup>2</sup>, Arnaldo C. Faro Jr.<sup>1</sup>

## INSTITUIÇÃO:

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21-941990 Rio de Janeiro, Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 20550-900 Rio de Janeiro, Brasil

*Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.*

## USO DE HIDROTALCITAS COMO PRECURSORES DE CATALISADORES PARA HIDROTRATAMENTO

### Abstract

Six hydrotalcite like compounds Ni-Mn-Al-terephthalates were synthesized and characterized for application as precursors of HDT catalysts. All of the obtained materials have 0,6 Al/(Al+Ni+Mn) atomic ratios. The Ni/(Mn+Ni) ratio ranged from 0 to 1. The compounds were characterized by techniques such as IR spectroscopy, X-ray diffraction and thermogravimetric analysis. IR spectroscopy and thermogravimetric analysis allowed to identify the presence of terephthalate anions, X-ray diffraction analysis to identify the formation of hydrotalcite phases.

### Introdução

Com a preocupação atual com sustentabilidade cada vez mais forte, intensifica-se a rigidez regulatória no que diz respeito à emissão de poluentes provenientes da queima de combustíveis derivados do petróleo. Como consequência, aumenta a necessidade de se desenvolver tecnologias que produzam combustíveis cada vez mais limpos e eficientes. Dentro dessas regulações, encontra-se a exigência de uma concentração máxima de 50 ppm de enxofre no diesel. Além disso, as impurezas indesejáveis contidas no petróleo (compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados) são venenos para diversos catalisadores empregados no refino do petróleo.

O processo mais utilizado nas refinarias para remoção destas impurezas de frações de petróleo é conhecido como hidrotratamento (HDT), que consiste na remoção de enxofre (HDS), oxigênio (HDO) ou nitrogênio (HDN) das frações do petróleo, por meio de reação com  $H_2(g)$  a pressão elevada na presença de um catalisador. Convencionalmente, empregam-se nestes processos catalisadores à base de sulfetos mistos de Ni ou Co e Mo ou W suportados em alumina. Recentemente encontraram sucesso comercial, para remoção profunda de enxofre, catalisadores à base dos mesmos sulfetos, porém não-suportados. Isto abre a perspectiva do desenvolvimento de novos catalisadores deste tipo.

O objetivo do presente trabalho é a síntese e caracterização de compostos tipo hidrotalcita, como precursores para catalisadores de HDT. Estes materiais vêm sendo amplamente investigados como precursores de catalisadores em diversos tipos de reação.

Os compostos tipo hidrotalcita fazem parte da extensa classe de argilas aniônicas. Esses materiais possuem em sua estrutura lamelas empilhadas, contendo ânions e água no espaço interlamelar. A estrutura das lamelas é semelhante à estrutura da brucita ( $Mg(OH)_2$ ), que possui hidroxilas localizadas nos vértices de octaedros, íons magnésio nos centros destes e os octaedros interligados por suas arestas. Os hidróxidos duplos lamelares, como também são conhecidas as argilas aniônicas, contm metais divalentes e trivalentes em suas lamelas, deixando uma carga residual, devido a presença do metal trivalente, na camada, que deve ser compensada por ânions no espaço interlamelar (CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI, 1991).

Os hidróxidos duplos lamelares, após calcinados, apresentam propriedades como alta área específica e distribuição homogênea dos metais nos óxidos. Além disso, formam misturas homogêneas de óxidos que possuem tamanho de cristal pequeno. Por estas propriedades, têm grande potencial de aplicação na área de catálise heterogênea (CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI, 1991).

A fórmula geral dos compostos tipo hidrotalcita é  $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$ , onde  $x = M(III)/(M(II)+M(III))$ , que representa a proporção entre o metal trivalente ( $M(III)$ ) e o divalente ( $M(II)$ ),  $n$  é a carga do ânion presente no espaço interlamelar,  $m$  é a quantidade em mol de água por mol do hidróxido duplo lamelar, e  $A$  é o ânion de compensação (geralmente  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ). A

literatura geralmente considera que os valores de  $x$  onde se evidencia a formação de hidrotalcita, estão na faixa de  $x$  entre 0,2-0,33. (CAVANI, TRIFIRÒ, VACCARI, 1991).

Neste estudo foram sintetizados seis materiais tipo hidrotalcita com  $Al^{3+}$  como metal trivalente M(III) e um valor de  $x$  fixo, nominal de 0,6. No caso do metal divalente M(II) utilizaram-se dois metais simultaneamente  $Ni^{2+}$  e  $Mn^{2+}$ , variando-se a proporção  $Ni/(Ni+Mn)$ , que denominaremos de  $y$ , nos valores 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1).

Posteriormente, os materiais precursores serão intercalados com o ânion heptamolibdato ( $Mo_7O_{24}^{6-}$ ) para produzir a forma óxido de catalisadores de HDT à base de Ni-Mn-Mo-Al. Escolheu-se o íon tereftalato ( $C_8H_4O_4^{2-}$ ) como ânion de compensação, já que proporciona uma expansão do espaço interlamelar maior do que o convencional carbonato, devido ao tamanho do ânion e às cargas negativas nos opostos da estrutura (VALVERDE, 2009), além de já se ter demonstrado eficaz na incorporação de poli-oximetaltos entre as lamelas (VUCELIC, 1995). A utilização do Mn na formulação destina-se a controlar a proporção Ni/Mo no catalisador final. Os catalisadores para HDT, na forma de sulfeto misto, serão então preparados a partir da calcinação e posterior sulfetação dos materiais obtidos. A proporção e distribuição dos cátions nos compostos tipo hidrotalcita irão influenciar a proporção e distribuição de metais no catalisador. Com isso, a atividade do catalisador será função dos valores de  $x$  e  $y$ .

O presente trabalho relata a síntese e caracterização de compostos tipo hidrotalcita Ni-Mn-Al-tereftalato (até agora não reportados na literatura), que servirão de precursores para catalisadores de HDT.

## **Metodologia**

### *Síntese dos materiais*

Para a preparação dos materiais, foram utilizados nitrato de níquel ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), nitrato de alumínio ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), acetato de manganês ( $C_4H_6MnO_4 \cdot 4H_2O$ ), hidróxido de sódio (NaOH) e ácido tereftálico ( $C_8H_6O_4$ ).

Foram preparados materiais contendo íons metálicos na proporção  $(Ni_yMn_{1-y})_{1-x}Al_x$  pelo método de coprecipitação a pH controlado, variando-se a proporção de  $y$  nos valores 0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1, e mantendo-se a proporção  $x$  constante e igual a 0,6. Estes catalisadores serão denominados, respectivamente, HTMnAl, HTNiMnAl20, HTNiMnAl40, HTNiMnAl60, HTNiMnAl80 e HTNiAl.

Foram preparadas duas soluções em água deionizada, uma contendo os metais, e outra contendo hidróxido de sódio e ácido tereftálico com um excesso de 10% do ácido em relação ao estequiométrico para o valor de  $x$  desejado. Todas as quantidades foram calculadas levando-se em consideração as quantidades relativas na fórmula teórica de hidrotalcita:



Adicionaram-se, gota a gota e simultaneamente, as duas soluções a um bécher contendo água deionizada e fervida, com borbulhamento de nitrogênio, para evitar a formação de carbonato ( $CO_3^{2-}$ ), em constante agitação e pH controlado entre 6,3-6,8, à temperatura de 50°C. Quatro horas após o fim do gotejamento das duas soluções, o aquecimento e agitação foram desligados. Posteriormente, o sistema passou por um período de envelhecimento com duração de 16 horas. O sólido formado foi filtrado, lavado até pH neutro e secado em estufa a 100°C por 4 horas.

### Caracterização

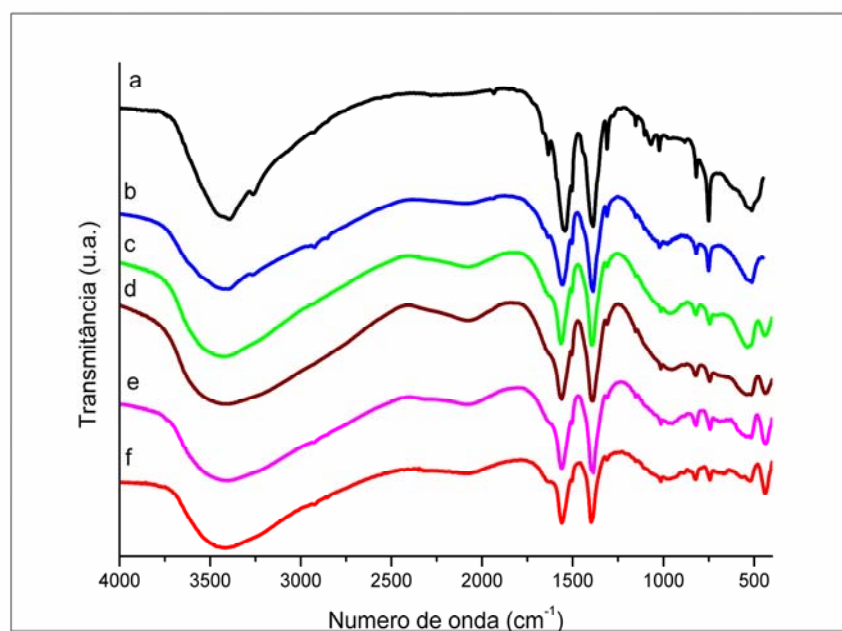
Foi realizada difração de raios X (XRD) em um difratômetro de pó marca Rigaku, modelo Miniflex, utilizando-se a radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ ); operado a 40kV e 20 mA. Fez-se uma varredura de  $2^\circ/\text{min}$  cobrindo a faixa de  $3$  a  $70^\circ$  (ângulo  $2\theta$ ).

Para as análises de espectroscopia na região do infravermelho ( $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ ), foi utilizado um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer Spectrum One. As amostras foram analisadas sob forma de pastilhas diluídas com KBr, com concentração aproximada de 5% p/p.

A análise termogravimétrica dos materiais, TG/DTA, foi feita em um aparelho TA Instruments SDT Q600. A taxa de aquecimento foi de  $10,0^\circ\text{C}/\text{min}$  entre  $35$  e  $900^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de nitrogênio a  $30 \text{ mL}/\text{min}$ .

### Resultados e Discussão

Na figura 1 são apresentados os resultados das análises de FTIR. A banda intensa em  $3600\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$ , refere-se ao estiramento axial do grupamento hidroxila ( $\nu\text{OH}$ ), ou a água interlamelar (KOOLI *et al*, 1996). Todos os espectros também possuem a banda de deformação da água, em  $1650 \text{ cm}^{-1}$  (JITIANU *et al*, 2000). As vibrações relativas ao tereftalato são as duas intensas em  $1566$  e  $1381 \text{ cm}^{-1}$  (CRESPO *et al*, 1997). Além destas, duas outras bandas em  $826$  e  $745 \text{ cm}^{-1}$  correspondem a vibrações do tereftalato que também estão presentes em todos os espectros (JITIANU *et al*, 2000).



**Figura 1.** Espectros no infravermelho dos materiais a)HTMnAl, b)HTNiMnAl20, c)HTNiMnAl40, d)HTNiMnAl60, e)HTNiMnAl80, f)HTNiAl

Já nos números de onda menores, podem-se identificar as bandas características das vibrações cátion metálico-oxigênio. Percebe-se a banda de vibração de Mn-O em  $520 \text{ cm}^{-1}$  (AISAWA, 2002), deslocando-se para valores maiores de número de onda com a diminuição do conteúdo de manganês, aparecendo em  $540 \text{ cm}^{-1}$  em HTNiMnAl80. Igualmente, verifica-se um aumento na sua intensidade quando se incrementa o teor de Mn do composto, podendo-se observar a banda com maior intensidade em HTMnAl. A banda que se encontra entre  $425\text{-}435 \text{ cm}^{-1}$  refere-se à deformação de Ni-O (JITIANU *et al*, 2000). Portanto, para esta banda, deveria-se observar a diminuição da intensidade na medida em que se aumenta o teor de Mn na hidrotalcita e a ausência em HTMnAl, e é o que se

observa com a análise dos espectros. As bandas em  $1020$  e  $525\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à vibração Al-O (MEZA, 2009), e estão presentes em todos os espectros, possuindo intensidades próximas. Este resultado era esperado, pois o valor de  $x$  (conteúdo de alumínio) é o mesmo para todos os materiais sintetizados.

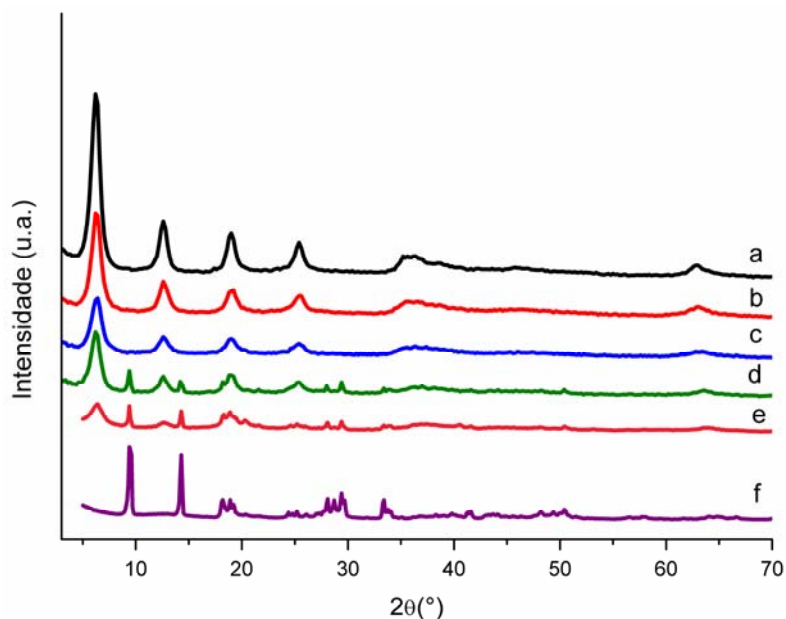
Os padrões de difração de raios X são mostrados na figura 2. Os resultados obtidos evidenciam a formação de compostos tipo hidrotalcita em todos os sólidos com  $y \geq 0,2$ : presença de picos finos e intensos em valores baixos de  $2\theta$  e picos assimétricos e menos intensos para valores angulares maiores (CAVANI, TRIFIRO, VACCARI, 1991), porém o comportamento dos materiais muda drasticamente quando se aumenta o teor de manganês.

Os sólidos contendo níquel apresentam quatro picos característicos de compostos tipo hidrotalcita ( $6,28^\circ$ ,  $12,63^\circ$ ,  $19,01^\circ$  e  $25,46^\circ$ ) com ânion de compensação tereftalato com orientação vertical (NEWMAN, 1998; KOOLI, 1996), proporcionando um espaçamento interlamelar (dado pela distância da família de planos  $d003$ ) de  $14,1\text{ \AA}$ . Além disto, observa-se também uma diminuição na intensidade dos picos ao incluir manganês na estrutura.

O material que só contém manganês e alumínio apresenta um padrão de difração de raios X diferente dos demais, aparentando ser uma nova fase. Os picos característicos deste sólido (HTMnAl) aparecem também nas amostras com  $y = 0,2$  e  $0,4$ , diminuindo a intensidade relativa à medida que o teor de Mn decresce. Observa-se o primeiro pico desta nova fase a um ângulo maior ( $9,6^\circ$ ) que os dos materiais tipo hidrotalcita contendo níquel; esse ângulo corresponde a uma distância interplanar de  $9,24\text{ \AA}$ .

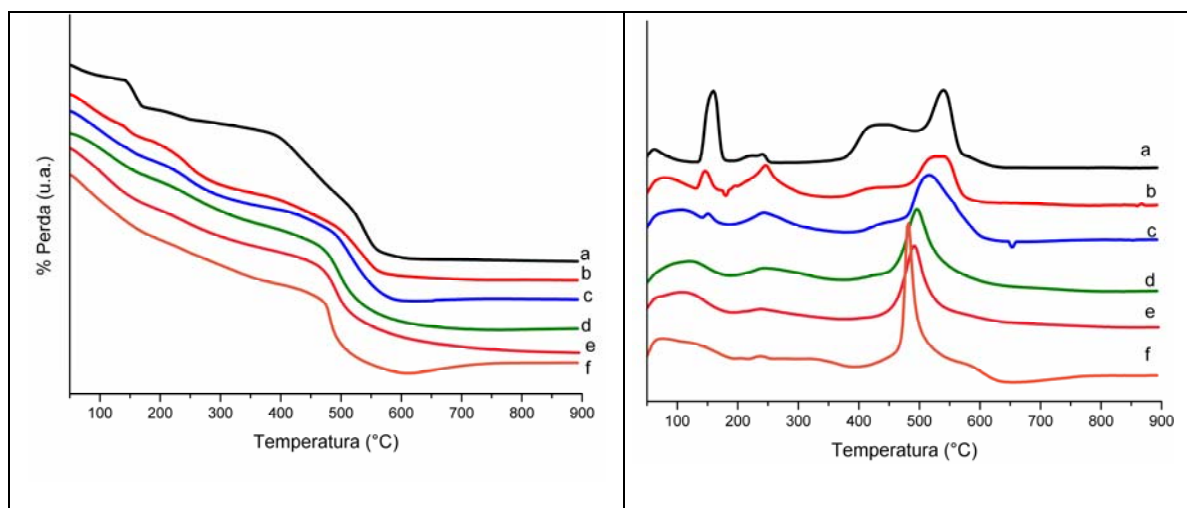
Para tentar identificar a nova fase fez-se uma pesquisa na base de dados PDF (Powder Diffraction File) e na literatura relacionada, porém o padrão experimental (do HTMnAl) não coincidiu com os valores reportados na literatura. Na hipótese de o material ser lamelar, o primeiro pico indicaria a distância entre as lamelas, portanto, essa distância seria  $9,24\text{ \AA}$ . Tem-se reportado que hidrotalcitas com ânion tereftalato em posição horizontal, possuem uma distância entre as lamelas de  $8,3\text{ \AA}$  (NEWMAN, 1998), sendo este valor um pouco menor que o determinado para a amostra HTMnAl. No entanto, os resultados de FTIR demonstram a presença de tereftalato na estrutura, provavelmente localizado no espaço entre as lamelas pelo que sugere o difratograma. Ânions menores, como carbonato, hidroxila e nitrato, têm distâncias interlamelares menores às do tereftalato, de aproximadamente  $7,7\text{ \AA}$ .

Quanto a orientação do ânion tereftalato, nota-se que o valor obtido experimentalmente para a distância interlamelar não coincide com os reportados na literatura para o posicionamento horizontal ( $8,3\text{ \AA}$ ) e vertical ( $9,6\text{ \AA}$ ). Entretanto, observa-se uma maior proximidade do resultado experimental com o valor reportado para a posição horizontal, indicando que possivelmente o balanço de forças ânion-carga lamelar influenciado pela presença de manganês na estrutura, origine uma nova orientação, próxima a horizontal, deste ânion no espaço entre as lamelas, já que o arranjo deste ânion é função do referido balanço de forças.



**Figura 2.** Difratogramas de raios X dos materiais a)HTNiAl, b)HTNiMnAl80, c)HTNiMnAl60, d)HTNiMnAl40, e)HTNiMnAl20, f)HTMnAl

A figura 3a apresenta as análises termogravimétricas dos materiais, tanto TG como DTG. Todas exibem uma perda de massa total muito próxima a 50%. Observa-se em geral, um comportamento similar para todas as amostras com três eventos identificados de perdas; o primeiro que vai desde temperatura ambiente até 200°C, onde se dá a perda de água interlamelar e água fisicamente absorvida proveniente da umidade, uma segunda etapa entre 200 e 400°C onde se perdem as hidroxilas que compõem as lamelas e um ultimo evento, onde se dá a decomposição e saída do ânion de compensação, em temperaturas na faixa entre 400 e 650°C (KOOLI, 1996).



**Figura 3a, 3b.** TG/DTG Espectros no infravermelho dos materiais a)HTMnAl, b)HTNiMnAl20, c)HTNiMnAl40, d)HTNiMnAl60, e)HTNiMnAl80, f)HTNiAl

Porém, os materiais com maior conteúdo de manganês apresentam uma perda súbita de peso muito mais pronunciada do que as com maior conteúdo de níquel na região da perda de água, inclusive favorecendo quase que de imediato a saída das hidroxilas lamelares. O oposto ocorre com a saída do ânion tereftalato, que se dá numa faixa de temperatura estreita nas hidrotalcitas com alto teor de níquel. À medida que se vai aumentando o conteúdo de manganês, esta perda torna-se mais gradual, como se pode observar na figura 3b correspondente ao DTG. Uma explicação tentativa para estas observações seria que, no caso da orientação horizontal ou levemente inclinada do íon tereftalato, a

menor distância entre as lamelas implique maior homogeneidade de energia potencial das moléculas de água no espaço interlamelar do que no caso da orientação vertical, fazendo com que a saída destas moléculas da estrutura ocorra numa faixa de temperatura mais estreita. Ao mesmo tempo, a menor distância interlamelar implica maior contribuição de um termo coulombico repulsivo de energia entre as cargas positivas das lamelas, resultando em menor estabilidade da estrutura em que o íon tereftalato está em orientação horizontal, originando o início de sua decomposição a menor temperatura. A ocorrência de dois eventos térmicos de decomposição no caso das hidrotalcitas ricas em manganês pode estar relacionado a mudanças na estrutura que ocorrem durante a própria programação de temperatura.

### Conclusões

A partir dos resultados apresentados, pode-se afirmar que uma estrutura tipo hidrotalcita foi alcançada com pureza satisfatória para os compostos contendo 60, 80 e 100% de Ni em relação a Mn. Já nos materiais com maior conteúdo de manganês, uma segunda espécie foi formada, possivelmente também com estrutura lamelar. Para esta espécie, os resultados obtidos, principalmente os de difração de raios X, apontam para uma mudança de orientação do ânion tereftalato no espaçamento interlamelar, de vertical para inclinado, com o aumento do teor de Mn. Todas essas estruturas foram obtidas com valor de  $x = 0,6$ , o qual está fora da faixa reportada na literatura para formação de compostos tipo hidrotalcita ( $0,2 < x < 0,33$ ). Isto pode ser resultado da maior polarizabilidade do íon tereftalado, em relação a outros ânions convencionais, como carbonato ou nitrato, dissipando a energia associada ao excesso de carga positiva das lamelas, devida à elevada proporção do cátion trivalente na estrutura.

### Agradecimentos

Ao laboratório multiusuário de Análise de Raios-X, e ao Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, pelas análises de XRD. À PETROBRAS pelo apoio financeiro a este projeto. À CAPES por bolsa de mestrado a Santiago Arias Henao.

### Referências Bibliográficas

- CAVANI, F. ; TRIFFIRO, F. ; VACCARI, F. Catalysis today. v. 11. p. 174, 176-179, 183-185, 1991.
- CRESPO, I. et al, Intercalation of iron hexacyano complexes in Zn,Al-Hydrotalcite. v.101-103, p.729-735, 1997.
- FUENTES, E. M. Desenvolvimento de catalisadores de Níquel e de Cobre obtidos através de hidrotalcitas para a purificação de Hidrogênio. 2009. 185 p. tese de doutorado – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.
- JITIANU, M. et al, Thermal behaviour of hydrotalcite-like compounds: study of the resulting oxidic forms. v. 2, p.287-300, 2000.
- KOOLI, F. et al, Chem. Mater. 1996, v. 8, p. 1969-1977, 1996.
- KOSOVA, N. V. ; DEVYETKINA, E. T. ; KAICHEV, V. V. Mixed layered Ni-Mn-Co Hydroxides: Cristal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition. v .20, n. 2, p.735-740, 2007.
- MARIANO, J.B. Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. 2001. 216p. Tese – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- NEWMAN, S. P. ; JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. p. 105-115, 1998.

VALVERDE, J.; ECHAVARRÍA, A. ; PALACIO, L. Anais do 6th World Congress on oxidation Catalysis, 2009.

VUCELIC, M. ; MOGGRIDGE, G.D. ; JONES, W. Thermal properties of terephthalate and benzoate intercalated LDH. v. 99, p. 8328-8337.