Estudo da Hidrodessulfurização de Tiofeno Utilizando a Peneira Molecular Nb-MCM-41

Gabriel Ribeiro Lacayo (IC)*, Bruno Nunes Amorim (PG), Alexandre Moura Stumbo¹ (PQ).
*gabriel_lacayo@yahoo.com.br

1-Universidade Estadual do Norte Fluminense. Av. Alberto Lamego 2000, Pq. Califórnia, Campos dos Goytacazes / RJ

Palavras Chave: hidrodessulfurização, tiofeno, nióbio, MCM-41

Introdução

Nos últimos anos, as especificações de combustíveis como diesel e gasolina vêm ficando cada vez mais exigentes no que se refere a fontes de poluição, como enxofre, nitrogênio e aromáticos [1]. O enxofre gera SO_x, que contribui para a chuva ácida, e também pode envenenar os catalisadores de controle das emissões automotivas. Para alcançar os baixos teores de enxofre que vêm passando a ser exigidos em um número crescente de países, da ordem de 10 a 30 ppm, será necessário aumentar consideravelmente a atividade dos catalisadores atuais.

Cedeño e colaboradores [2] constataram que o nióbio incorporado à estrutura de peneiras moleculares do tipo MCM-41 era parcialmente sulfetado e que estes materiais apresentavam pequena atividade catalítica na hidrodessulfurização (HDS) do tiofeno, indicando que o Nb-MCM-41 é potencialmente interessante como suporte para catalisadores de HDS. Testar esta possibilidade foi o objetivo deste trabalho.

Resultados e Discussão

Foram preparadas diversas amostras de Nb-MCM-41, variando-se a razão atômica Si/Nb: 16, 32 e 52. A síntese da peneira molecular, adaptada de Gallo e colaboradores [3], utiliza tetraetilortossilicato e oxalato amoniacal de nióbio como fontes de Si e Nb, respectivamente, brometo de cetiltrimetil-amônio como agente direcionador e hidróxido de tetrametilamônio para ajustar o pH. Catalisadores de Co-Mo foram preparados por dois métodos, impregnação sucessiva ao ponto úmido (razões Si/Nb de 16, 32 e 52) e impregnação simultânea com uréia (razão Si/Nb de 32) [4], e testados no HDS do tiofeno (400 psi, 270°C, 300 mL.min⁻¹ H₂, 11 mL.h⁻¹ de carga contendo 2,5% p/p de tiofeno em hexano) em reator tubular contínuo.

Os catalisadores preparados por impregnação ao ponto úmido apresentaram alta atividade inicial, mas sofreram desativação completa em pouco mais de uma hora de reação. O mau desempenho destes catalisadores foi provavelmente causado pela

diminuição da área específica como resultado do procedimento de impregnação, como mostrado na Tabela 1. Esta queda na área é possivelmente resultado da destruição parcial da estrutura das peneiras moleculares em alguma etapa da introdução dos precursores da fase ativa.

Tabela 1. Áreas específicas (BET; m².g⁻¹) das peneiras moleculares Nb-MCM-41 e dos catalisadores correspondentes preparados por impregnação ao ponto úmido.

Si/Nb	16	32	52
Suporte	1199	1474	1614
Catalisador	374	239	168

O catalisador preparado por impregnação simultânea com uréia apresentou, após 150 minutos de teste, uma conversão de tiofeno de 35%, que se manteve praticamente estável por mais de duas horas.

Um catalisador comercial (Co-Mo/Al₂O₃), testado nas mesmas condições, apresentou, no estado estacionário, uma conversão de tiofeno de cerca de 65%.

Conclusões

A estrutura das peneiras moleculares Nb-MCM-41 mostrou-se muito sensível ao método de introdução da fase ativa. Nenhum dos catalisadores testados que empregaram estes materiais como suporte apresentou desempenho superior ao dos catalisadores comerciais atualmente disponíveis.

Agradecimentos

Ao PIBIC/CNPq/UENF pela bolsa de IC concedida.

¹ C. Song *Am. Catal. Today* 86. 2003, 211.

² L. Cedeño, D. Hernandez, T. Klimova e J. Ramirez, *Appl. Catal. A*, 241. 2003, 39

³ J.M.R. Gallo, I.S. Paulino e U. Schuchardt, *Trabalhos Técnicos do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, vol I., 2003, 6

⁴ S. L. González-Cortéz, Tian-Cun Xiao, P. M. F. J. Costa, B. Fontal, M. L. H. Green, *Appl. Catal. A*, 270. 2004, 209