



DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES SUPORTADOS NA ZEÓLITA ZSM-5 PARA A AROMATIZAÇÃO DE METANO

Caren Nespolo Beal¹, Oscar William Perez-Lopez¹

¹Laboratório de Processos Catalíticos - ProCat
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: perez@enq.ufrgs.br

Resumo: A reação de aromatização do metano sob condições não oxidativas é considerada um rota potencial para a produção de aromáticos, principalmente benzeno e tolueno. Este trabalho tem como propósito verificar de que maneira o desempenho do catalisador Mo/ZSM-5 é afetado pelas características do suporte catalítico. A DRX e a TPD-NH₃ foram utilizadas para a determinação do método de síntese do suporte. Os catalisadores foram caracterizados por S_{BET}, TGA e TPO. Os resultados indicam que aumentando a razão Si/Al ocorre o aumento de área superficial além de aumentar a conversão de metano. A amostra S100 foi a que apresentou os melhores resultados, produzindo inclusive tolueno. Para diminuir o tempo de síntese do catalisador, que é de aproximadamente 3 semanas, preparou-se 3 amostras com diferentes parâmetros. Verificou-se que a etapa de envelhecimento pode ser eliminada sem prejuízo ao desempenho do catalisador.

Palavras-chave: catalisador Mo/ZSM-5, aromatização, metano.

1. Introdução

O esgotamento das reservas de combustíveis fósseis e o aumento da preocupação em relação ao aquecimento global tornam o gás natural uma interessante fonte de energia. A conversão catalítica do metano em produtos petroquímicos é de grande importância e tem atraído o interesse de indústrias que geram gás natural como subproduto. A reação de aromatização é uma alternativa promissora ao flare e converte metano em compostos aromáticos como benzeno, tolueno, xileno e naftaleno que são compostos essenciais à indústria química (TESSONNIER et al, 2008; RIVAL et al, 2001). A zeólita HZSM-5 é considerada por muitos autores o suporte mais adequado para a obtenção de aromáticos a partir de metano e o metal de transição mais adequado é o Mo (XU & LIN, 1999). A atividade do catalisador Mo/HZSM-5 é atribuída a sua bifuncionalidade que corresponde à acidez da zeólita e a localização e natureza dos íons de molibdênio que são responsáveis pelo desempenho do catalisador (LIU et al, 1999). Estudos relatados na literatura indicam que a temperatura ótima para a aromatização do metano seja de 700 °C utilizando o catalisador Mo/HZSM-5 contendo entre 2 e 5% de Mo em massa. Entretanto, o maior problema dessa reação é que a conversão de metano e as taxas de formação de benzeno caem drasticamente em poucas horas formando uma quantidade significativa de carbono (LIU et al, 1999). A formação de carbono bloqueia os canais da zeólita ocasionando a desativação do catalisador (LIU et al, 2004). No presente trabalho, inicialmente avaliaram-se diversos

métodos disponíveis na literatura para sintetizar a HZSM-5. Alguns parâmetros da síntese, como a razão Si/Al e a fonte de silício, foram alterados para verificar de que forma eles afetam as características da zeólita. Além disso, foram feitas modificações no método escolhido a fim de diminuir o tempo de obtenção do catalisador Mo/HZSM-5. O objetivo desse trabalho é, a partir da modificação das propriedades do suporte, analisar a influência do suporte no desempenho do catalisador para reação de aromatização do metano.

2. Materiais e Métodos

Escolha do Método de Síntese do Suporte

Para escolher o método mais adequado para a síntese do suporte catalítico, foram preparadas duas amostras por métodos diferentes.

A preparação do catalisador Mo/HZSM-5 é constituída pela síntese do suporte zeolítico HZSM-5 e pela impregnação com 5% de Mo conforme as seguintes etapas:

Síntese da Zeólita

A zeólita HZSM-5 foi obtida por um método similar ao desenvolvido por CARDOSO *et al* (1995) que emprega sílica aerosil como fonte de silício. A sílica utilizada foi a Aerosil 200 com área superficial na faixa de 200 m²/g. Soluções aquosas de sulfato de sódio, de sulfato de alumínio e de hidróxido de sódio foram misturadas sob

agitação e após adicionou-se a sílica aerosil e a n-butilamina. Essa mistura foi envelhecida em um banho termostático a 40 °C por um período de 40 horas e em seguida foi realizada a cristalização em autoclave de aço inox a 170°C por 50 horas. Após a cristalização, a zeólita sintetizada foi adicionada a uma solução aquosa de nitrato de amônio para a realização da troca iônica.

Preparação do Catalisador

A impregnação da zeólita foi realizada com uma solução aquosa contendo 5% de molibdênio. A solução foi mantida sob agitação por um período de 24 horas a temperatura ambiente e posteriormente colocada para secagem em estufa à noite a 80 °C.

Ensaio de Atividade

Os ensaios de atividade foram realizados em um reator de quartzo de leito fixo em que a composição do gás de alimentação era de 90 mL/min de nitrogênio e de 10 mL/min de metano. A reação foi realizada a 700 °C por 4 horas utilizando aproximadamente 0,20 gramas de catalisador. Os produtos foram analisados em um cromatógrafo Varian 3600cx utilizando detectores de ionização de chama (FID) e de condutividade térmica (TCD) com nitrogênio como gás de arraste.

Caracterização

Os catalisadores foram caracterizados por medida de área superficial (S_{BET}), análise termogravimétrica (TGA) e oxidação a temperatura programada (TPO). A TGA e a TPO com análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas em termobalança TA SDT600 sob fluxo de ar (100 mL/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min.

Com o objetivo de verificar a influência do suporte no desempenho do catalisador foram preparadas amostras de HZSM-5 com diferentes razões Si/Al (15, 50 e 100). Para a razão Si/Al=50 foram preparadas amostras com diferentes fontes de silício.

3. Resultados e Discussões

Para verificar o método mais adequado para a síntese do suporte foram obtidas amostras por diferentes métodos. Essas amostras foram caracterizadas por termodesorção de amônia (TPD-NH₃) e por difração de raio X (DRX). A amostra de referência é a amostra comercial.

Observando a Figura 1, verifica-se que a amostra AM02 possui sítios ácidos fracos e fortes, assim como a amostra AC. Os picos em aproximadamente 200 °C são referentes aos sítios ácidos fracos e os picos a partir de 400 °C se referem aos sítios ácidos fortes. A amostra AM01 não apresenta acidez.

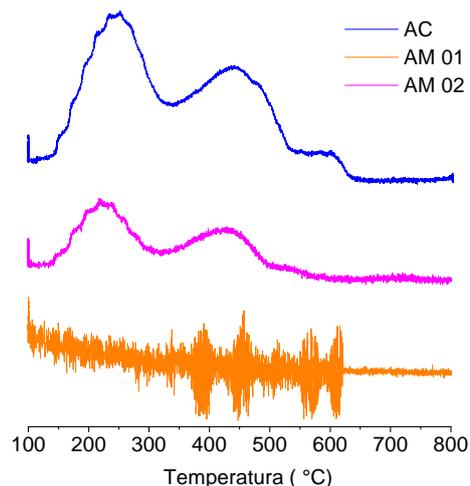


Figura 1: Comparação entre TPD-NH₃ das amostras obtidas por diferentes métodos.

A Figura 2 apresenta a DRX das diferentes amostras. Percebe-se que a amostra AM02 é cristalina, pois apresenta o mesmo comportamento da amostra AC. Já a amostra AM01 é praticamente amorfa.

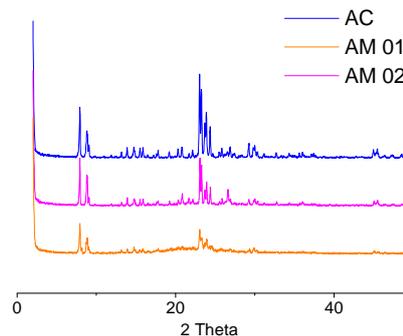


Figura 2: Comparação entre as DRX das amostras obtidas por diferentes métodos.

Pela análise das Figuras 1 e 2 decidiu-se que o método mais adequado para a obtenção do suporte é o que deu origem a amostra AM02.

A Tabela 1 apresenta as características das diferentes amostras preparadas. Nesta tabela foi incluída a amostra comercial (AC) para fins de comparação. Comparando a área superficial das amostras percebe-se que a área aumenta com o aumento da razão Si/Al. A substituição da fonte de silício de aerosil para ortossilicato de tetraetila (TEOS) também causa um aumento significativo da área superficial.

Tabela 1. Amostras preparadas.

Amostra	Razão Si/Al	Fonte de Si	S _{BET} (m ² /g)
S100	100	Aerosil	155
S50	50	Aerosil	124
S15	15	Aerosil	103
T50	50	TEOS	174
AC	N.D.	N.D.	~ 250

*N.D.: Não Determinada

A Figura 3 mostra a TGA/DTA das amostras. Todas as amostras tiveram a mesma redução de massa, aproximadamente 9%, atribuída à eliminação dos compostos utilizados durante a síntese. Na amostra S15 eliminam-se esses compostos com mais facilidade, pois há rápida perda de massa em temperaturas até 200 °C. Com o aumento da razão Si/Al aumenta a dificuldade de eliminação dos compostos de síntese.

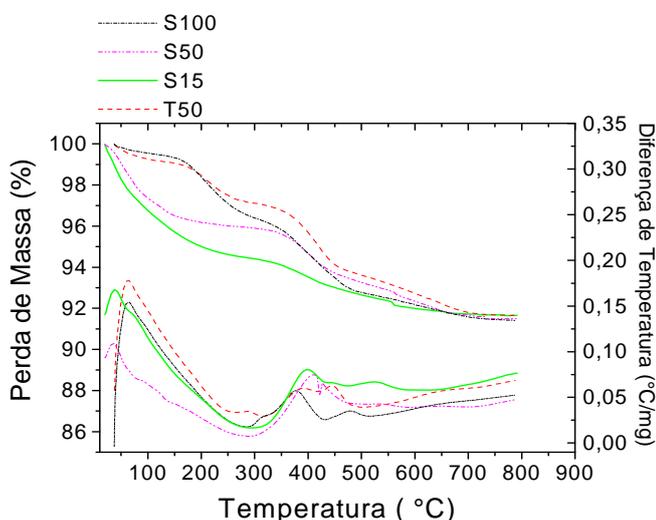


Figura 3: Comparação entre TGA/DTA das amostras sem tratamento térmico.

A presença dos picos na DTA em torno de 400 °C evidencia a perda dos compostos provenientes da síntese enquanto que os picos até 250°C são provenientes da evaporação da água. Os resultados mostram que a remoção de compostos utilizados na síntese ocorre até aproximadamente 700°C.

A Figura 4 mostra as TGA/DTA das amostras depois de realizada a troca iônica. A perda de massa até aproximadamente 200°C é a eliminação de água contida na amostra. Observa-se que a perda de massa foi diferente. Essa diferença pode ser explicada pelo aumento da interação durante a troca iônica com a zeólita conforme aumenta a razão Si/Al. Os picos exotérmicos que aparecem em 380°C estão relacionados com a perda de massa dos íons NH₄⁺.

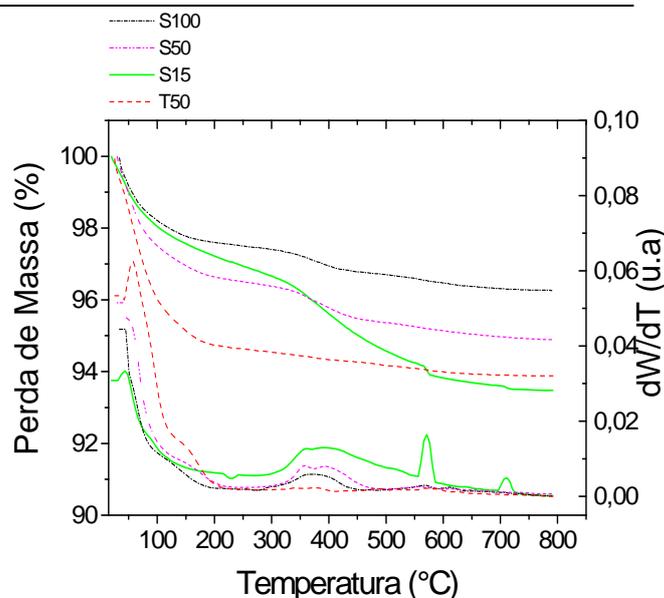


Figura 4: Comparação da DTA das amostras após a troca iônica.

A Figura 5 apresenta a conversão de metano ao longo da reação de 4 horas. Percebe-se que para todas as amostras o tempo para atingir a conversão máxima, conhecido como tempo de indução, entre 30 e 40 minutos, é praticamente o mesmo. O tempo de indução é atribuído à redução do óxido ao carbeto de molibdênio sob fluxo de metano (MASIERO et al, 2009). Por outro lado observa-se que a conversão máxima das amostras diminui conforme diminui a razão Si/Al das amostras sintetizadas. Comparando as amostras S100 e AC, percebe-se que apesar de o catalisador sintetizado S100 apresentar conversão máxima de metano maior do que a amostra AC, a amostra S100 desativa de forma mais rápida, atingindo inclusive uma conversão final menor. Essa desativação relaciona-se com a significativa formação de coque causada pelo aumento da razão Si/Al conforme relata TESSONIER et al (2008).

Comparando as amostras T50 e S50 verifica-se que a fonte de silício influencia nas propriedades do catalisador uma vez que a conversão máxima de metano para a amostra T50 é maior.

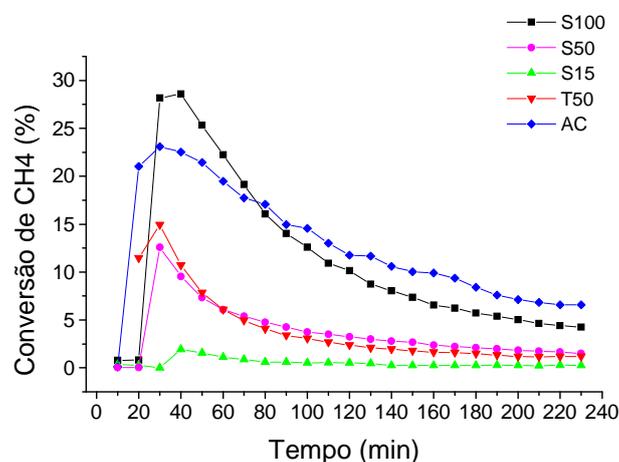


Figura 5: Conversão de metano como tempo de reação para as diferentes amostras.

Na Figura 6 observa-se que a seletividade para eteno aumenta conforme diminui a razão Si/Al. A amostra S100 possui seletividade máxima superior à amostra AC, no entanto, a AC mantém-se com maior seletividade a partir de 60 minutos do início da reação. Conforme TESSONIER et al (2008), é amplamente aceito que a aromatização do metano acontece em dois estágios: primeiro, o carbeto de molibdênio converte o metano em eteno e em seguida, o eteno é oligomerizado a benzeno nos sítios ácidos da zeólita. Esse mecanismo fica evidenciado se for observado o comportamento da amostra S15 nas Figuras 4 e 5. A partir de 180 minutos a seletividade para benzeno é nula enquanto que a seletividade para eteno é aproximadamente 80%, indicando que o mecanismo de formação de benzeno foi interrompido no primeiro estágio.

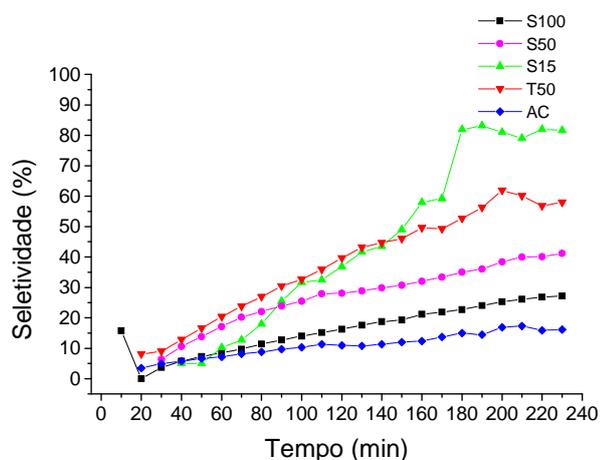


Figura 6: Seletividades para eteno ao longo da reação para as diferentes amostras.

Observando a Figura 7, nota-se que a amostra S100 foi a que apresentou os melhores resultados para a seletividade de benzeno comparada com as outras amostras sintetizadas. A seletividade para benzeno e a estabilidade das amostras aumentam conforme aumenta a razão Si/Al. A amostra AC possui seletividade para benzeno praticamente igual a 85% ao longo de toda a reação.

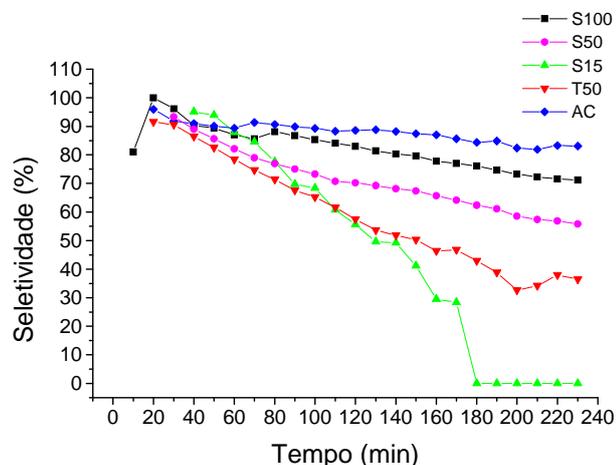


Figura 7: Seletividade para benzeno com o tempo de reação para as diferentes amostras.

A Figura 8 apresenta as seletividades para produtos da amostra S100. A partir da análise dos dados obtidos, sugere-se que uma possível rota de obtenção de tolueno é via alquilação do benzeno, pois quando houve formação de tolueno, entre 30 e 80 minutos, a seletividade para benzeno diminuiu.

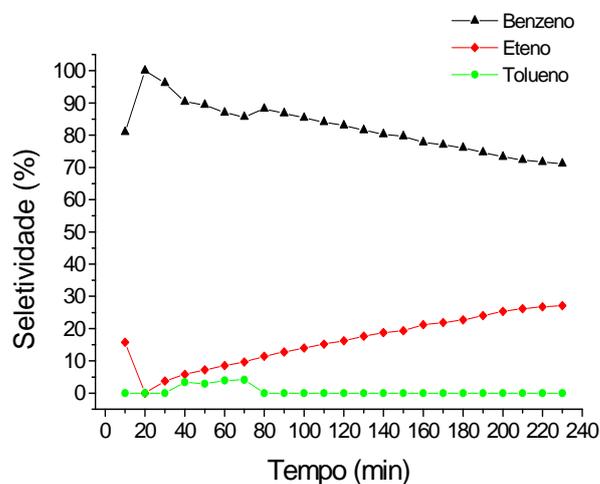


Figura 8: Comparação entre as seletividades para benzeno, eteno e tolueno da amostra S100.

A Figura 9 apresenta a comparação da TPO/DTA para as diversas análises após a reação. Todas as amostras apresentam um acréscimo de massa de aproximadamente 1% próximo a 450°C, que pode ser associado à oxidação do carbeto de molibdênio presente no catalisador. Os picos de diferença de temperatura (DTA) são oriundos da gaseificação exotérmica do carbono formado durante a reação de aromatização do metano.

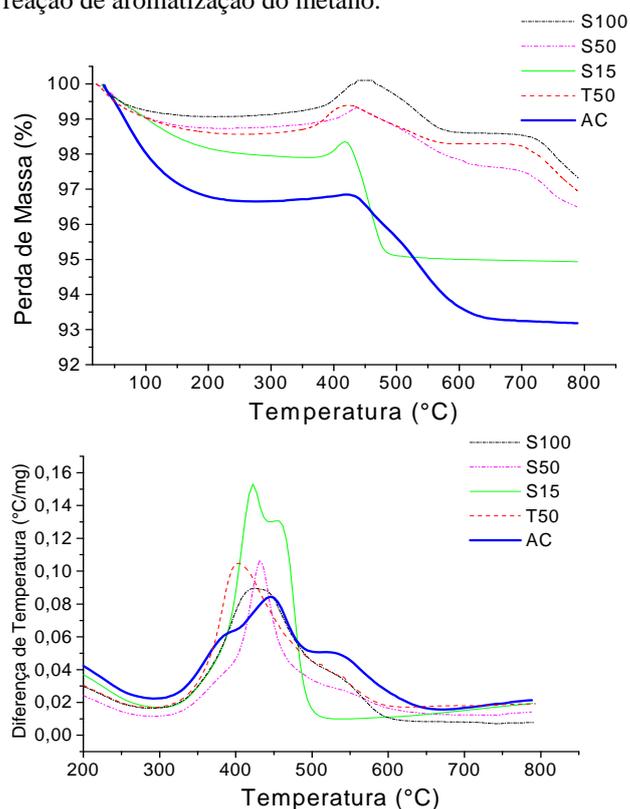


Figura 9: Comparação entre as perdas de massa e a diferença de temperatura da TPO das amostras após a reação.

A quantidade de carbono formada pelas amostras S100 e S50 é praticamente a mesma, 2%. Porém, quando se verifica que a conversão de metano para a amostra S50 é bastante inferior a conversão da S100 conclui-se que a amostra S50 apresenta uma produção de coque maior do que a S100. O comportamento da amostra S15 não condiz com os resultados de atividade. A perda de massa observada nas amostras S100, S50 e T50 a partir de 700 °C está relacionada com a modificação da estrutura da ZSM-5, já que esse comportamento não foi verificado nas TGA/DTAs apresentadas nas Figuras 3 e 4.

Com o intuito de diminuir o tempo de síntese da HZSM-5 foram realizadas algumas alterações no método original. Assim, a amostra S50 foi preparada de maneiras diferentes de modo a avaliar a influência de cada parâmetro na performance do catalisador. A Tabela 2 apresenta as condições de síntese das amostras A, B e C.

Tabela 2. Modificações na preparação da zeólita S50.

Amostra	Condição
A	Com envelhecimento e com a 1ª calcinação
B	Sem a 1ª calcinação
C	Sem envelhecimento

Na Figura 10 compara-se a conversão de metano em função do tempo para as amostras A, B e C. Observa-se que a atividade das amostras A e C é muito similar, ou seja, o tempo de indução e a conversão máxima são praticamente as mesmas para as duas amostras. Isto significa que a etapa de envelhecimento não afeta as principais propriedades da ZSM-5, indicando que esta etapa poderia ser suprimida da síntese sem afetar as propriedades do catalisador. Por outro lado, percebe-se que a amostra B apresenta um tempo de indução maior e atinge uma conversão de metano inferior à amostra de referência (A). Este resultado mostra que a calcinação para a remoção do direcionador é importante e também afeta a dispersão do molibdênio impregnado no suporte.

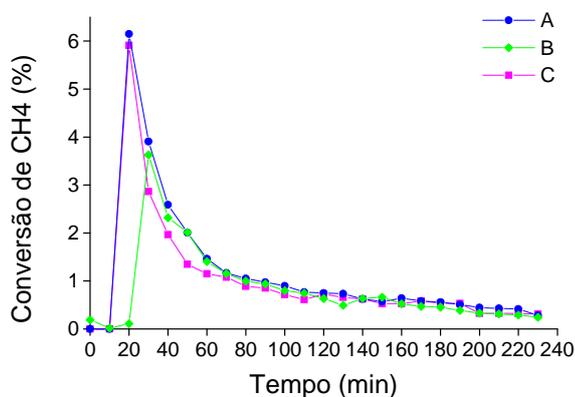


Figura 10: Comparação entre a conversão de metano das amostras B (sem a 1ª calcinação) e C (sem a etapa de envelhecimento) com a amostra A (com envelhecimento e com a 1ª calcinação).

4. Conclusão

A partir dos resultados apresentados conclui-se que o desempenho do catalisador além de ser afetado pela razão Si/Al sofre a influência da fonte de silício utilizada na síntese. O aumento da razão Si/Al causa, além do aumento da área superficial, o aumento da conversão de metano em produtos e o conseqüente aumento da produção de coque.

A conversão de metano aumenta com o aumento da razão Si/Al. A seletividade para benzeno aumenta e, conseqüentemente, a seletividade para eteno diminui conforme aumenta a razão Si/Al.

A amostra S100 foi a que obteve os melhores resultados de seletividade entre as amostras sintetizadas produzindo inclusive tolueno.

O estudo realizado para diminuir o tempo de síntese do catalisador mostrou que a amostra A (preparada de forma padrão) apresenta os melhores resultados já que converte uma maior quantidade de metano em produtos. Comparando os resultados obtidos das amostras A e C, verificamos que a amostra C tem a vantagem de diminuir o tempo de obtenção do catalisador visto que se elimina uma etapa de 40 horas. A amostra B tem uma redução significativa de conversão do metano o que pode ser explicado pela eliminação da calcinação que remove o direcionador.

5. Referências

CARDOSO, D.; ALMEIDA, F. E. F.; FRANCISCO, R. P. Utilização de sílica dispersa na síntese da zeólita ZSM-5, In: 8º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 1995, Nova Friburgo, Anais.

LIU, S.; WANG, L.; OHNISHI, R.; ICHIKAWA, M. Bifunctional Catalysis of Mo/HZSM-5 in the Dehydroaromatization of Methane to Benzene and Naphthalene XAFS/TG/DTA/MASS/FTIR Characterization and Supporting Effects. *Journal of Catalysis*, v. 181, p. 175-188, 1999.

LIU, H.; LI, Y.; SHEN, W.; BAO, X.; XU, Y. Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts in the absence of oxygen: effects of silanation in HZSM-5 zeolite. *Catalysis Today*, v. 93-95, p. 65-73, 2004.

MASIERO, S. S.; MARCILIO, N. R.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Aromatization of Methane Over Mo-Fe/ZSM-5 Catalysts. *Catalysis Letters*, v. 131, p. 194-202, 2009.

RIVAL, O.; GRANDJEAN, B. P. A.; GUY, C.; SAYARI, A.; LARACHI, F. Oxygen-Free Methane Aromatization in a Catalytic Membrane Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 2212-2219, 2001.

TESSONNIER J. P.; LOUIS B.; RIGOLET S.; LEDOUX M. J.; PHAM-HUU C. Methane dehydro-

aromatization on Mo/ZSM-5: About the hidden role of Brønsted acid sites. *Applied Catalysis A: General*, v. 336, p. 79-88, 2008.

XU, Y.; LIN, L. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions, *Applied Catalysis A: General*, v. 188, p. 53-67, 1999.