

0900 – TM3

OBTENÇÃO DE AROMÁTICOS A PARTIR DO METANO UTILIZANDO UMA COMBINAÇÃO DE DOIS DIFERENTES CATALISADORES

J. S. Espindola¹; O.W. Perez-Lopez¹

1- Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Luiz Englert s/n – CEP: 90040-040 – Porto Alegre – RS – Brasil
Telefone: (0xx-51) 3316-3953 – Fax: (0xx-51)3316-3277 – Email: perez@enq.ufrgs.br

RESUMO – O presente trabalho apresenta o efeito da combinação de dois tipos de catalisadores na conversão e seletividade da reação de aromatização do metano. Os ensaios foram realizados utilizando-se amostras de LaMg e Mo/ZSM-5 em duas diferentes configurações no leito catalítico: a) uma mistura mecânica dos dois catalisadores em um leito simples e b) disposição de cada catalisador em camadas diferentes (leito duplo), sendo a primeira de LaMg e a segunda de Mo/ZSM-5. Os ensaios de atividade foram realizados a 700°C em um reator tubular de quartzo sob atmosfera inerte ou oxidante e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa em linha. Os resultados mostram que o emprego de LaMg, quando disposto em leito com dupla camada, conduz a um incremento na produtividade de aromáticos. Este efeito promotor é atribuído ao aumento na produção de eteno, que atua como intermediário na reação de aromatização.

PALAVRAS-CHAVE: Gás natural; Metano; Aromatização do metano; Benzeno; Disposição do catalisador

ABSTRACT – This work presents the effect of the combination of two catalysts on the conversion and selectivity for the methane aromatization reaction. The tests were performed with LaMg and Mo/ZSM-5 catalysts disposed in two different arrangements in the catalyst bed: a) a mixture of the two catalysts in a single bed; b) catalysts separated in a double-layer bed, with the LaMg catalyst placed at the inlet and Mo/ZSM-5 at the exit. The catalytic activity runs were carried out in a quartz tubular reactor at 700° C under inert or oxidant atmosphere. The products were analyzed through on line gas-chromatography. The results show that the use of a double-layer bed leads to an increase in the aromatic productivity. This effect is ascribed to an increase in the ethene production, which behave as an intermediary in the aromatization reaction.

1. INTRODUÇÃO

As reservas de gás natural, que atualmente possuem uma dimensão comparável a das reservas petrolíferas, podem ser encaradas como uma importante fonte de energia e de matéria-prima para a indústria química para o século XXI (Lunsford, 2000).

Os processos de conversão catalítica do metano, principal constituinte do gás natural, são de grande interesse industrial na atualidade, pois tratam da utilização eficaz deste recurso. Diversos processos catalíticos de conversão do metano em produtos de maior valor agregado vêm sendo estudados, incluindo o acoplamento oxidativo do metano, a oxidação seletiva do metano a metanol e formaldeído, e a conversão direta em compostos aromáticos. (Liu *et al*, 1999).

Dentre estes processos catalíticos, o estudo da reação de aromatização do metano a benzeno e tolueno em condições não oxidantes tem despertado grande interesse, surgindo como uma rota potencial para a produção de hidrocarbonetos aromáticos. Industrialmente, o benzeno tem sido produzido por pirólise térmica da nafta ou através da reforma catalítica da nafta utilizando, portanto, uma fração nobre do petróleo (Moulijn *et al*, 2001).

Resultados encontrados na literatura [Shu *et al*, 1997; Wang *et al*, 1996; e Solymosi *et al* 1997], mostram que em elevadas temperaturas (600 – 800°C), molibdênio suportado em zeólita ZSM-5 (Mo/ZSM-5) é ativo para a aromatização seletiva do metano em benzeno.

Resultados por nós obtidos previamente, utilizando catalisadores com diferentes teores de molibdênio suportado em zeólita ZSM-5 (Espindola e Perez-Lopez, 2005), revelam que a 700°C o catalisador que contém uma

composição mássica de 5% de molibdênio proporciona maior rendimento para a produção de aromáticos. Observou-se também que o eteno atua como intermediário durante a aromatização do metano, o que está de acordo com os resultados apresentados por Liu *et al*, (1999).

Por outro lado, trabalhos anteriormente realizados por nosso grupo (Perez-Lopez *et al*, 2005a), mostram que a obtenção de eteno a partir do metano, através do acoplamento oxidativo do metano, é favorecida por catalisadores à base de lantânio e magnésio (LaMg).

Considerando que o eteno é o principal intermediário para a obtenção de aromáticos a partir do metano, o objetivo deste trabalho é o estudo do efeito da combinação destes dois tipos de catalisadores (Mo/ZSM-5 e LaMg) na reação de aromatização do metano.

Os ensaios foram realizados utilizando-se amostras dos dois tipos de catalisadores em diferentes disposições no leito catalítico.

2. EXPERIMENTAL

O catalisador de molibdênio suportado em zeólita ZSM-5 foi preparado pelo método de impregnação com excesso de solvente. A impregnação foi realizada sob agitação constante à temperatura ambiente por um período de 24 horas. O material foi seco em estufa a 80°C e posteriormente calcinado a 600°C com fluxo de ar sintético

O catalisador de LaMg foi preparado pelo método de precipitação contínua, a partir de nitratos dos metais, utilizando carbonato e hidróxido de potássio como agente precipitante. A coprecipitação foi realizada sob agitação constante mantendo o pH constante através do ajuste da vazão das soluções. O material precipitado foi lavado com água deionizada, filtrado a vácuo e posteriormente seco em estufa.

Os óxidos foram obtidos por tratamento térmico a 600°C com ar sintético (Perez-Lopez *et al.*, 2005b).

Os ensaios de atividade catalítica foram realizados utilizando-se amostras de cada catalisador (catalisador à base de lantânio e catalisador suportado de molibdênio) em diferentes disposições no leito catalítico. Empregaram-se duas configurações de leito: a) uma mistura mecânica dos dois catalisadores em um leito simples e b) disposição de cada catalisador em leitos diferentes (leito com dupla camada), sendo a primeira de LaMg e a segunda de Mo/ZSM-5.

As medidas da atividade catalítica foram realizadas a 700°C em um reator tubular de quartzo com diâmetro de ½ polegada. A vazão dos gases alimentados foi ajustada através de controladores de fluxo mássico (Bronkhorst). A análise dos produtos foi realizada em linha, em um cromatógrafo Varian 3600cx com detectores de condutividade térmica e ionização de chama, utilizando-se nitrogênio como gás de arraste.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Influência do Meio Reacional na Conversão e Seletividade da Reação de Aromatização.

A reação de aromatização do metano utilizando catalisador de molibdênio suportado (Mo/ZSM-5) ocorre em atmosfera inerte. Por outro lado, a reação de acoplamento oxidativo do metano, promovida por catalisadores à base de lantânio (LaMg), ocorre na presença de um agente oxidante. Resultados encontrados por Perez-Lopez *et al.*, (2005a) para o acoplamento oxidativo do metano, mostram que a redução na quantidade de oxigênio alimentada, ou seja, o aumento da razão CH_4/O_2 favorece a seletividade para eteno.

Portanto, inicialmente foi realizada uma análise da influência do meio reacional na reação de aromatização empregando estes dois tipos de catalisadores.

Os ensaios foram realizados em duas diferentes atmosferas: a) reação de metano em atmosfera inerte e b) reação de metano em atmosfera oxidante com uma razão de alimentação de CH_4/O_2 igual a 10.

A Figura 1 apresenta os resultados para a conversão e seletividade para benzeno, obtidos a 700°C, com os catalisadores dispostos em dupla camada. As amostras avaliadas em meio inerte são identificadas por símbolos cheios enquanto que as amostras avaliadas na presença de agente oxidante são representados por símbolos vazados.

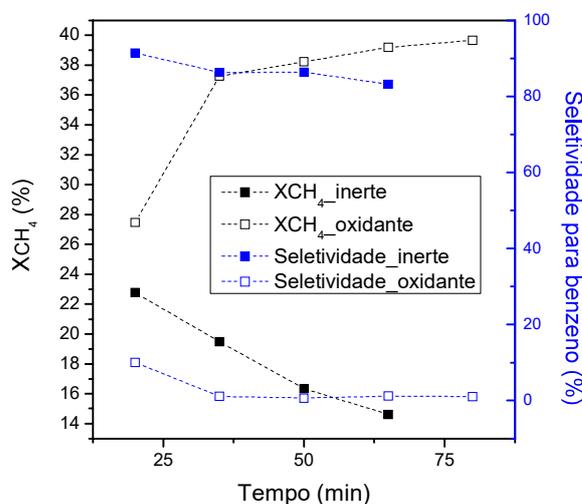


Figura 1 – Conversão e seletividade para benzeno para os ensaios realizados em meio oxidante e inerte.

Nota-se que, embora ocorra um aumento na conversão do metano em atmosfera oxidante, a seletividade para benzeno cai para valores muito próximos de zero. O aumento da conversão observado para o meio oxidante pode

ser atribuído à ocorrência da reação de oxidação do metano para óxidos de carbono (CO e CO_2), conforme reportado por Perez-Lopez *et al.*, (2005a) na reação de acoplamento oxidativo. A redução da seletividade para benzeno pode ser atribuída à decomposição do benzeno com conseqüente formação de óxidos de carbono que são detectados no detector de condutividade térmica (TCD).

Estes resultados mostram que a presença de oxigênio, mesmo em baixas quantidades, não é adequada para a reação de aromatização do metano, pois favorece a formação de óxidos de carbono reduzindo o rendimento em aromáticos. Portanto, os ensaios apresentados a seguir foram efetuados na ausência de oxigênio, isto é, em meio inerte.

3.2 Influência da Disposição do Leito Catalítico.

As amostras preparadas e utilizadas na realização dos ensaios de atividade catalítica estão indicadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição das amostras utilizadas

Amostra	Composição
Mo5	5% Mo/ZSM-5 (mássica)
La15	La15Mg95 (molar)

Conforme descrito na parte experimental, os ensaios de atividade catalítica foram realizados empregando duas diferentes disposições de leito. A mistura mecânica dos dois catalisadores em um leito simples será designada por Mo5_La15 Misto enquanto que a disposição de cada catalisador em leitos diferentes (leito com dupla camada) será designada por Mo5_La15 Duplo.

As Figuras 2 e 3 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos para a conversão de metano e para a seletividade em benzeno. Os ensaios foram realizados a 700°C

com uma vazão de alimentação de $10\text{mL}/\text{min}$ de metano. Para fins de comparação, também são apresentados os resultados para o catalisador Mo/ZSM-5 puro.

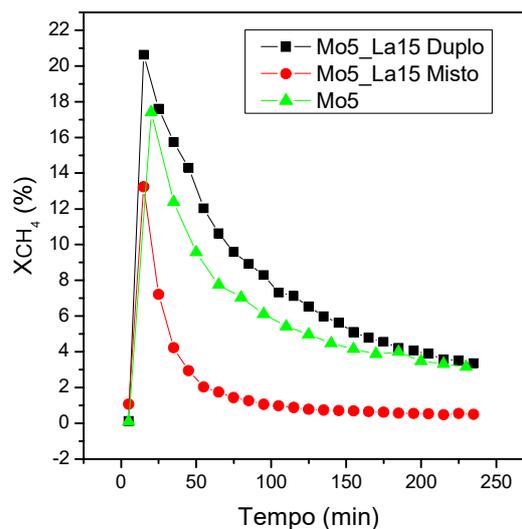


Figura 2 - Conversão do metano para os ensaios com diferentes disposições dos catalisadores no leito catalítico.

Os resultados mostram que ocorre um aumento na conversão e na seletividade para benzeno quando o ensaio é realizado com os catalisadores dispostos em leitos diferentes (Mo5_La15 Duplo). Este comportamento indica a ocorrência da conversão parcial do metano em eteno no primeiro leito catalítico (La15) e posterior conversão deste em benzeno no segundo leito (Mo5). O aumento na seletividade para benzeno pode ser atribuído então ao incremento na formação de eteno, que atua como intermediário na reação de aromatização, com o uso do leito que contém La15 na entrada do reator.

Para o ensaio realizado com os dois catalisadores misturados mecanicamente, isto é, dispostos em um leito simples (Mo5_La15 Misto), observa-se um rápido decréscimo na conversão do metano, que chega a valores muito

próximos de zero em um período de aproximadamente uma hora de reação, evidenciando que a mistura mecânica dos catalisadores acelera a desativação do catalisador. Este resultado mostra que há uma interferência entre os sítios básicos na superfície do catalisador de lantânio e os sítios ácidos do catalisador suportado de molibdênio. A presença do catalisador com propriedades alcalinas altera as propriedades aromatizantes da zeólita ZSM-5 cujos sítios ácidos ao invés de promover a aromatização, passam a promover o craqueamento do metano provocando a formação de coque que se deposita sobre os catalisadores, levando a desativação dos mesmos, conforme mostram as Figuras 2 e 3.

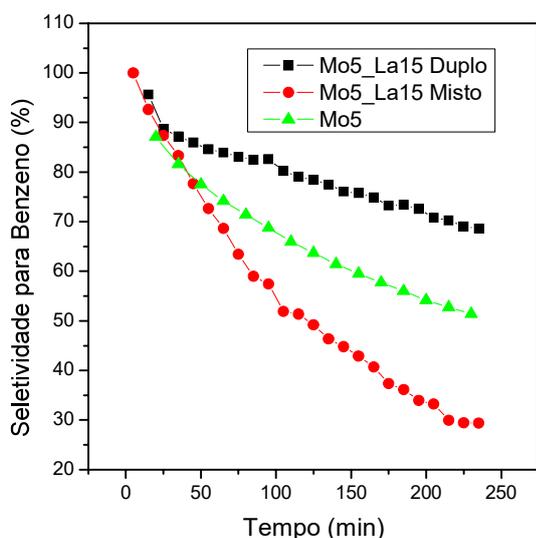


Figura 3 – Seletividade para benzeno para os ensaios com os catalisadores em diferentes disposições no leito catalítico.

Segundo Perez-Lopez *et al.*, (2005b), o aumento da seletividade para eteno na reação de acoplamento oxidativo é devido à supressão de sítios ácidos e conseqüente inibição de produtos do craqueamento. Para o caso da mistura mecânica dos dois catalisadores, a

presença de sítios ácidos provoca um efeito negativo na obtenção de eteno como intermediário. Por outro lado, como foi comentado anteriormente, a presença dos sítios básicos do LaMg altera as propriedades da zeólita. Conseqüentemente, quando utiliza-se uma mistura mecânica dos catalisadores LaMg e Mo/ZSM-5 em um único leito (Mo5_La15 Misto), o desempenho para a aromatização do metano é duplamente prejudicado, por isso, os resultados obtidos com esta configuração do leito são piores até dos que se obtém quando se utiliza somente o catalisador Mo5 puro (Mo/ZSM-5), conforme observa-se nas Figuras 2 e 3.

Com relação aos resultados obtidos com o leito duplo (Mo5_La15 Duplo), foi observado que o efeito positivo tem maior influência na seletividade do que na conversão. Como se pode observar através da Figura 2, a conversão de metano para os catalisadores dispostos em leitos diferentes (Mo5_La15 Duplo) é ligeiramente superior à conversão obtida com o catalisador de molibdênio puro (Mo5). Porém, pela Figura 3, pode-se observar que a diferença de seletividade para benzeno é mais pronunciada. Este resultado evidencia o efeito positivo do emprego do catalisador de lantânio disposto em dupla camada.

Os resultados evidenciam a ocorrência de um incremento na produtividade para aromáticos quando se utiliza a combinação dos catalisadores em leitos distintos (dupla camada). Portanto, os resultados apresentados a seguir referem-se a este tipo de configuração de leito.

3.3 Influência da Temperatura de Calcinação do Catalisador Mo/ZSM-5.

A desativação do catalisador de Mo/ZSM-5 deve-se à deposição de carbono nos sítios ativos do catalisador e à perda de molibdênio por sublimação (Lunsford, 2000). Para diminuir a sublimação do molibdênio que

está disperso na superfície do suporte catalítico foi avaliada uma amostra de Mo/ZSM-5, calcinada a uma temperatura de 500°C.

As amostras empregadas nestes ensaios estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 2 – Amostras calcinadas em diferentes temperaturas

Amostra	Composição	Tcalc
Mo500	5% Mo/ZSM-5 (mássica)	500°C
Mo600	5% Mo/ZSM-5 (mássica)	600°C
La15	La15Mg95 (molar)	600°C

Os resultados obtidos nos ensaios de atividade catalítica empregando as amostras calcinadas em diferentes temperaturas, são apresentados nas Figuras 4 e 5. Adicionalmente, para fins de comparação, apresenta-se nestas figuras o resultado obtido com o duplo leito catalítico (catalisador à base de lantânio combinado ao catalisador de molibdênio).

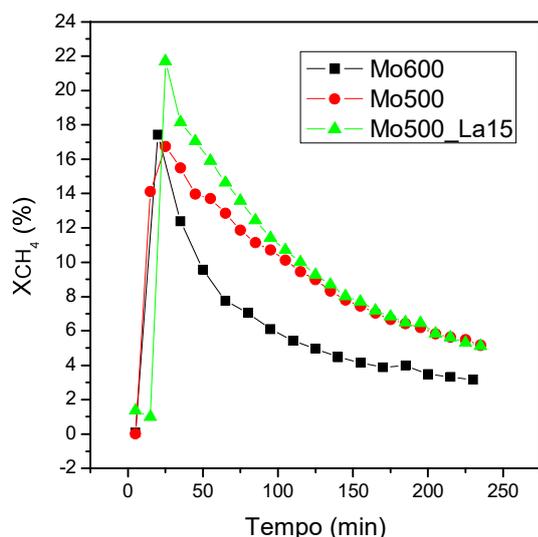


Figura 4 – Conversão do metano para o catalisador de Mo/ZSM-5 calcinado em diferentes temperaturas.

Comparando-se as amostras de molibdênio calcinadas em diferentes temperaturas (Mo500 e Mo600), observa-se que ocorre um aumento da conversão de metano para a amostra de Mo/ZSM-5 calcinada na temperatura de 500°C. Como era de se esperar, o emprego de dupla camada catalítica contendo o catalisador de molibdênio calcinado a 500°C combinado ao catalisador à base de lantânio (Mo500_La15) promove um aumento na conversão e seletividade para aromáticos, principalmente no início da reação.

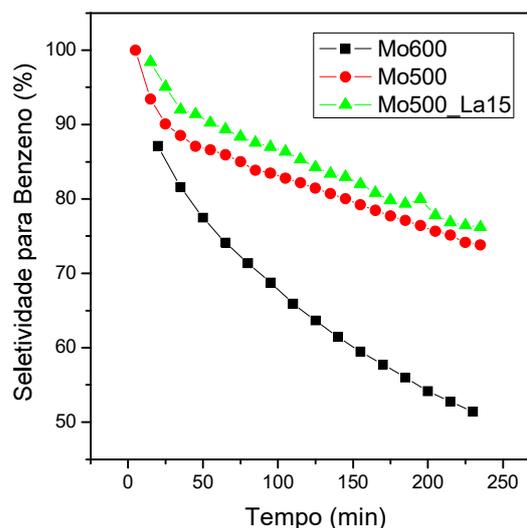


Figura 5 – Seletividade para benzeno para o catalisador de Mo/ZSM-5 calcinado em diferentes temperaturas.

Os resultados apresentados nas Figuras 4 e 5 mostram que as propriedades catalíticas do catalisador de molibdênio suportado são fortemente afetadas pela temperatura de calcinação, o que está de acordo com os resultados apresentados por Vasenin *et al*, (2005). A análise da declividade das curvas de seletividade para benzeno apresentadas na Figura 5, permite observar que a temperatura de calcinação interfere na taxa de desativação do catalisador, evidenciando que temperaturas de

calcinação inferiores proporcionam uma maior estabilidade ao catalisador e aumentam a atividade catalítica.

4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que ocorre um significativo incremento na produtividade para aromáticos quando se utiliza a combinação dos dois catalisadores (LaMg e Mo/ZSM-5) em duplo leito catalítico. Este resultado pode ser atribuído ao incremento na produção de eteno com o auxílio do primeiro leito catalítico (LaMg) e a posterior transformação do eteno em aromáticos.

A mistura mecânica dos dois catalisadores apresenta conversões inferiores àquelas obtidas para o catalisador Mo/ZSM-5 puro. Este resultado evidencia o efeito negativo do emprego desta configuração de leito.

A seletividade da reação para a formação de compostos aromáticos é favorecida em meio inerte, pois a presença de um agente oxidante promove as reações de formação de óxidos de carbono.

A calcinação a uma temperatura de 500°C aumenta a atividade e estabilidade do catalisador de Mo/ZSM-5.

5. REFERÊNCIAS

- ESPINDOLA, J.S.; PEREZ-LOPEZ, O.W. Aromatização de metano. *Anais do XVII Salão de Iniciação Científica - UFRGS, Porto Alegre* (2005)
- LIU, S.; WANG, L.; OHNISHI, R.; ICHIKAWA, M. Bifunctional catalysis of Mo/ZSM-5 in the desydoaromatization of methane to benzene and naphthalene XAFS /TG/DTA/MASS/FTIR characterization and supporting effects. *J. Catalysis* 181, 175-188 (1999).
- LUNSFORD, J. Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century. *Catal. Today* 63, 165-174 (2000).
- MÉRIAUDEAU, P.; TIEP, V.; HA, V.; NACCACHE, C.; SZABO, G. Aromatization of methane over Mo/ZSM-5 catalyst: on the possible reaction intermediates. *J. Molecular Catalysis A* 144, 469-471 (1999).
- MOULIJN, J.A.; MAKEE M., VAN DIEPEN, A. *Chemical Process Technology*. John Wiley & Sons, 2001.
- PEREZ-LOPEZ, O.; FARIAS, T.; CORREA, C. Ethylene production by natural gas partial oxidation over MgO-based catalysts. *4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering-ENPROMER2005* (2005a).
- PEREZ-LOPEZ, O.; FARIAS, T.; CORREA, C.; MARCILIO, N. Acoplamento oxidativo de metano sobre catalisadores La-Mg preparados por coprecipitação. *Anais do 3º Congresso Argentino de catalisis* (2005b)
- SHU, Y.; XU, Y.; WONG, S.; WANG, L.; GUO, X. Promotional effect of Ru on the dehydrogenation and aromatization of methane in the absence of oxygen over Mo/ZSM-5 catalysts. *J. Catalysis* 170, 11-19 (1997).
- SOLYMOSSI, F.; CSERÉNYI, J.; SZOKE, A.; BÁNSÁGI, T.; OSZOKÓ, A. Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-Based catalysts. *J. Catalysis* 165, 150-161 (1997).
- VASENIN, N.; ANUFRIENKO, V.; ISMAGILOV, I.; LARINA, T.; PAUKSHTIS, E.; MATUS, E.; TSIKPZA,



L.; KERZHENTSEV, M.; ISMAGILOV, Z.
Effect of thermal treatment on states of
molybdenum in Mo/H-ZSM-5 catalyst for
methane dehydroaromatization: ESR and
UV-VIS study. *Topics in Catalysis* 32, 61-
70 (2005).

WANG, D.; LUNSFORD, J.; ROSYNEK, M.
Catalytic conversion of methane to benzene
over Mo/ZSM-5. *Topics in Catalysis* 3, 289-
297 (1996).