

CINÉTICA DA CONVERSÃO DO METANOL EM HIDROCARBONETOS CATALISADA POR HZSM-5

E.G. SILVA, C. A. HENRIQUES e E. R. A. LIMA

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
E-mail para contato: erickgorito@yahoo.com.br

RESUMO – Foi estudada a cinética de conversão do metanol em hidrocarbonetos catalisada por HZSM-5 com alto SAR, por meio da realização de experimentos em que foram variadas a temperatura, a pressão parcial do metanol e a velocidade espacial. O processo foi avaliado por meio de dois modelos matemáticos que simularam os resultados obtidos experimentalmente, utilizando parâmetros ajustáveis. Os dois modelos matemáticos utilizados diferem em relação ao esquema reacional abordado: o primeiro, baseado na teoria do *pool* de hidrocarbonetos, no qual se consideram reações paralelas entre os produtos da reação, tendo hidrocarbonetos pesados como intermediários; e o segundo, que considera que os produtos são formados diretamente a partir do metanol. Para a estimação dos parâmetros foi utilizado o método do Enxame de Partículas e rotinas computacionais preparadas em FORTRAN. O modelo que melhor descreveu os dados experimentais foi aquele que utilizou o conceito do *pool* de hidrocarbonetos.

1. INTRODUÇÃO

As constantes instabilidades no preço do petróleo acabam dificultando financeiramente os processos que o utilizam como matéria-prima. Assim, a busca por formas alternativas para a produção de derivados do petróleo tem-se tornado de suma importância para a vida em um mundo com perspectivas de um possível esgotamento mundial do petróleo. Com o objetivo de ocupar a lacuna deixada pelo petróleo surgem os processos que produzem compostos de cadeias carbônicas mais complexas a partir das cadeias mais simples.

O processo conhecido como MTG (*methanol to gasoline*) converte um álcool simples como o metanol em um combustível muito importante no transporte, a gasolina. Este processo foi desenvolvido pela Mobil em 1986 e apresentou resultados satisfatórios de conversão. O processo MTG permitiu que a gasolina fosse produzida com independência da utilização do petróleo como matéria prima. Porém, existiam outros produtos que tinham uma forte relação de dependência com o petróleo, sendo que as olefinas leves estão entre eles.

A produção de olefinas é um importante ramo da cadeia petroquímica. Sendo assim, inevitavelmente surgiram pesquisas acerca da sua produção industrial a partir de outra fonte de matéria-prima. Existem duas formas de produzir cadeias mais complexas a partir de cadeias mais

simples, a primeira é o processo de Fischer-Tropsch que utiliza como matéria-prima o gás de síntese; a segunda é a partir de álcoois simples. Os álcoois mais utilizados são etanol e metanol.

As reações envolvidas na transformação do metanol em hidrocarbonetos caracterizam-se por serem catalisadas por sítios ácidos, o que justifica o fato das pesquisas sobre o tema estarem associadas ao uso de peneiras moleculares com propriedades ácidas (zeólitas e silicoaluminofosfatos, por exemplo) como catalisadores para a reação (Björger *et al.*, 2007; Koempel e Liebner, 2007; Dubois *et al.*, 2003; Baek *et al.*, 2009). Além disso, estes materiais destacam-se por apresentarem poros e/ou cavidades com dimensões uniformes, o que limita a dimensão das moléculas que podem se difundir ou se formar no interior da estrutura porosa, influenciando de modo importante a seletividade da reação. (Aguayo *et al.*, 2005).

Atualmente existem dois processos que permitem a formação de olefinas a partir do metanol: GTP (*gas to propene*) ou MTP (*methanol to propene*) e MTO (*methanol to olefins*). O processo GTP ou MTP foi desenvolvido pela LURGI e baseia-se na reação ocorrendo em reatores de leito fixo e no uso de uma zeólita HZSM-5 de alto SAR como catalisador. No processo MTO, desenvolvido pelas empresas UOP e Norsk Hydro, o catalisador é a peneira molecular SAPO-34 e a reação processa-se em reator de leito circulante.

Existem inúmeros modelos cinéticos que têm sido estudados para simular o mecanismo de conversão do metanol em olefinas. De forma geral esses estudos estão divididos em dois mecanismos: aquele que considera as reações paralelas entre as olefinas formadas e aqueles que consideram apenas a reação direta na formação de olefinas a partir do metanol.

2. METOLOGIA

O catalisador utilizado nos experimentos foi uma zeólita HZSM-5 (SAR=280), fornecida pela Zeolyst Int., que passou por uma etapa de calcinação prévia a 500 °C. A conversão do metanol foi realizada em uma unidade de testes catalíticos dotada de microrreator de leito fixo, operando à pressão atmosférica e temperaturas de 400 e 500 °C. O metanol era alimentado por um saturador, mantido a temperatura controlada de modo a garantir pressões parciais do álcool iguais a 0,123 e a 0,083 atm. A velocidade espacial (WHSV) foi variada através de modificações na vazão de N₂ que borbulhava no metanol contido no saturador (30 – 150 mL/min). Os efluentes do reator foram analisados em linha, por cromatografia em fase gasosa, empregando-se cromatógrafo Varian CP 3800, dotado de coluna capilar CP-PoraPlot Q-HT de 25m e detector de ionização por chama. Antes do teste catalítico, o catalisador, diluído com SiC numa proporção de 1:1 em função da exotermicidade da reação, era pré-tratado termicamente, para a eliminação de H₂O e outras espécies adsorvidas, sob fluxo de N₂ (50 mL/min), a 150 °C, por 1 h e, em seguida, a 500 °C, também, por 1 h.

3. MODELAGEM

3.1. Modelo cinético baseado no duplo ciclo utilizando o conceito do pool de hidrocarbonetos

Este modelo foi proposto por Kraushaar-Czarnetzki (2012) e utilizou o conceito do *pool de hidrocarbonetos*, em que foi estabelecida uma série de reações paralelas entre os produtos da reação. Consideraram-se reações paralelas que utilizam processos de metilação de hidrocarbonetos de menor cadeia e craqueamento de hidrocarbonetos pesados, como pode ser visto na Figura 1. Este modelo tende apresentar resultados melhores devido à presença de um duplo ciclo no mecanismo cinético, conforme têm indicado experimentos recentes, e ausência da formação de eteno pela quebra hidrocarbonetos de cadeia maior, como os resultados obtidos por Kraushaar-Czarnetzki (2012) e Björger *et al.* (2007).

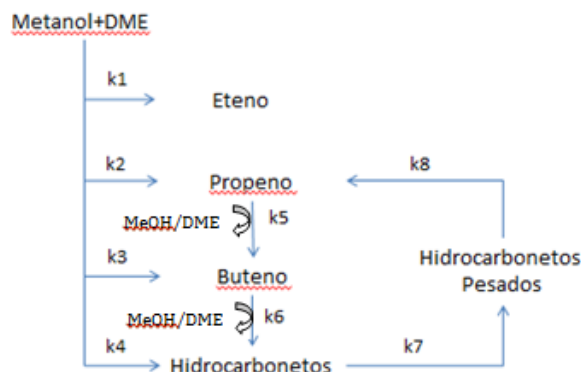


Figura 1 – Modelo cinético que envolve o duplo ciclo e pool de hidrocarbonetos.
Fonte: Kraushaar-Czarnetzki (2012)

A Equação 1 define uma grandeza adimensional (ξ) como a razão entre a massa de catalisador (W) e a vazão mássica de reagente (F_{M0}), e corresponde à coordenada longitudinal do reator. A Equação 2 corresponde à taxa de variação da fração mássica de cada componente (X_i) ao longo do reator. As Equações de 3 a 7 representam as taxas de reação dos componentes obtidos na saída do reator.

$$\xi = \frac{W}{F_{M0}} \quad (1)$$

$$\frac{\partial X_i}{\partial \xi} = \frac{W}{F_{M0}} r_i \quad (2)$$

$$r_{c_2} = \frac{\partial X_{c_2}}{\partial (\frac{W}{F_{M0}})} = (r_1)_{c_2} \quad (3)$$

$$r_{c_3} = \frac{\partial X_{c_3}}{\partial (\frac{W}{F_{M0}})} = (r_2)_{c_3} - (r_5)_{c_3} + (r_8)_{c_3} \quad (4)$$

$$r_{c_4} = \frac{\partial X_{c_4}}{\partial (\frac{W}{F_{M0}})} = (r_3)_{c_4} + (r_5)_{c_4} - (r_6)_{c_4} \quad (5)$$

$$r_{c_5} = \frac{\partial X_{c_5}}{\partial (\frac{W}{F_{M0}})} = (r_4)_{c_5} + (r_6)_{c_5} - (r_7)_{c_5} \quad (6)$$

$$r_{Hidro pes} = \frac{\partial X_{Hidro pes}}{\partial (\frac{W}{F_{M0}})} = (r_5)_{Hidro pes} \quad (7)$$

3.2. Modelo cinético baseado na ausência de um duplo ciclo

Este modelo utilizou a teoria de que os produtos da reação eram gerados diretamente do metanol/DME ou reações paralelas entre alguns produtos da reação de baixo peso molecular. Este modelo se baseia no princípio de que as reações que geram hidrocarbonetos pesados utilizam apenas o metanol/DME como reagentes, sem intermediários. Um modelo similar foi elaborado por Gayubo *et al.* (2000) utilizando a peneira molecular SAPO-34 e obteve resultados satisfatórios.

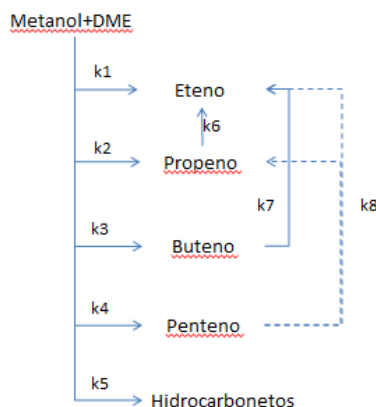


Figura 2 – Modelo cinético que não envolve o duplo ciclo. Fonte: Gayubo *et al.* (2000)

Este modelo considera a Equação 2, mas com as taxas de reação dos componentes na saída do reator dadas pelas equações de 8 a 12.

$$r_{c_{2=}} = \frac{\partial X_{c_{2=}}}{\partial \left(\frac{W}{F_{M0}}\right)} = (r_1)_{c_{2=}} + (r_6)_{c_{2=}} + (r_7)_{c_{2=}} + (r_8)_{c_{2=}} \quad (8)$$

$$r_{c_{3=}} = \frac{\partial X_{c_{3=}}}{\partial \left(\frac{W}{F_{M0}}\right)} = (r_2)_{c_{3=}} - (r_6)_{c_{3=}} + (r_8)_{c_{3=}} \quad (9)$$

$$r_{c_{4=}} = \frac{\partial X_{c_{4=}}}{\partial \left(\frac{W}{F_{M0}}\right)} = (r_3)_{c_{4=}} - (r_7)_{c_{4=}} \quad (10)$$

$$r_{c_{5=}} = \frac{\partial X_{c_{5=}}}{\partial \left(\frac{W}{F_{M0}}\right)} = (r_4)_{c_{5=}} - 2(r_8)_{c_{5=}} \quad (11)$$

$$r_{Hidrocarbonetos} = \frac{\partial X_{Hidrocarbonetos}}{\partial \left(\frac{W}{F_{M0}}\right)} = (r_5)_{Hidrocarbonetos} \quad (12)$$

4. RESULTADOS

As Figuras 3 a 6 apresentam os dados cinéticos obtidos, bem como os resultados previstos por ambos os modelos analisados. A partir dessas figuras, é possível observar que ambos os modelos descrevem de forma semelhante os componentes de baixo peso molecular. Isso deve principalmente ao fato de que os modelos apresentam como maior diferença a ausência da etapa de metilação no primeiro modelo, etapa esta considerada no segundo. Para os componentes de alto peso molecular, o modelo sem o duplo ciclo acaba se distanciando dos resultados experimentais, isso corrobora os resultados de alguns pesquisadores recentes que observaram a existência deste duplo ciclo. Bjørngen *et al.* (2007) evidenciou que eteno e propeno são formados através de mecanismos reacionais distintos. Utilizando carbono marcado isotopicamente, os autores chegaram à conclusão que as olefinas C3-C6 são formadas por meio de etapas de metilação e craqueamento. O eteno por sua vez é formado a partir de metilbenzeno di-, tri-, ou tetra- substituídos dentro interior da estrutura da zeólita.

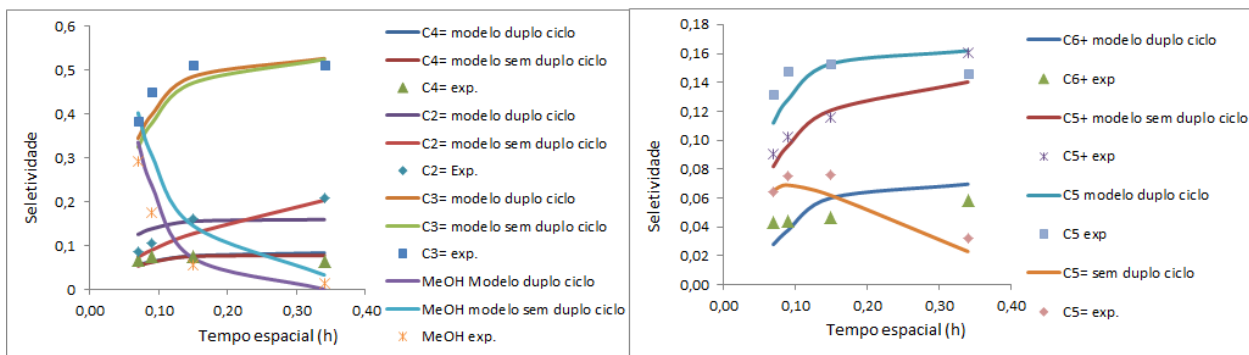


Figura 3 – Comparação dos resultados obtidos pelos dois modelos considerados para os componentes à $T=500^{\circ}\text{C}$ e $P_{vp}=0,123\text{ atm}$

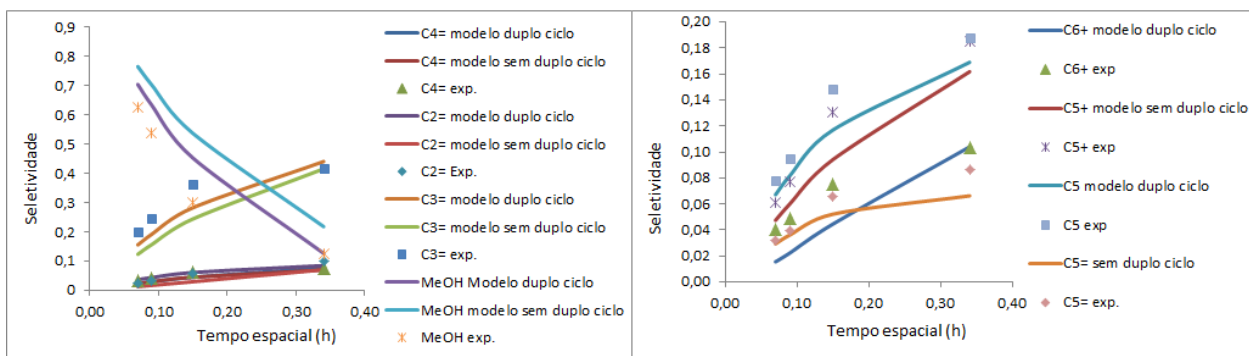


Figura 4 – Comparação dos resultados obtidos pelos dois modelos considerados para componentes à $T=400^{\circ}\text{C}$ e $P_{vp}=0,123\text{ atm}$

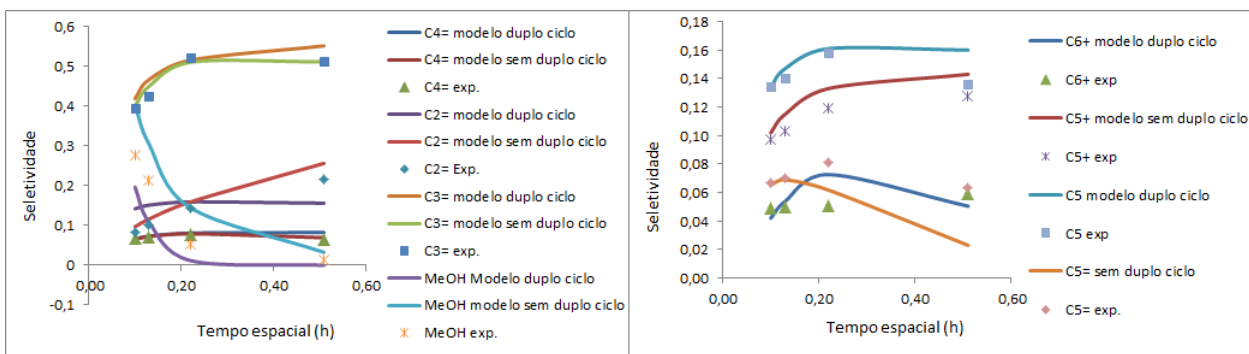


Figura 5 – Comparação dos resultados obtidos pelos dois modelos considerados para componentes à $T=500^{\circ}\text{C}$ e $P_{vp}=0,083\text{ atm}$

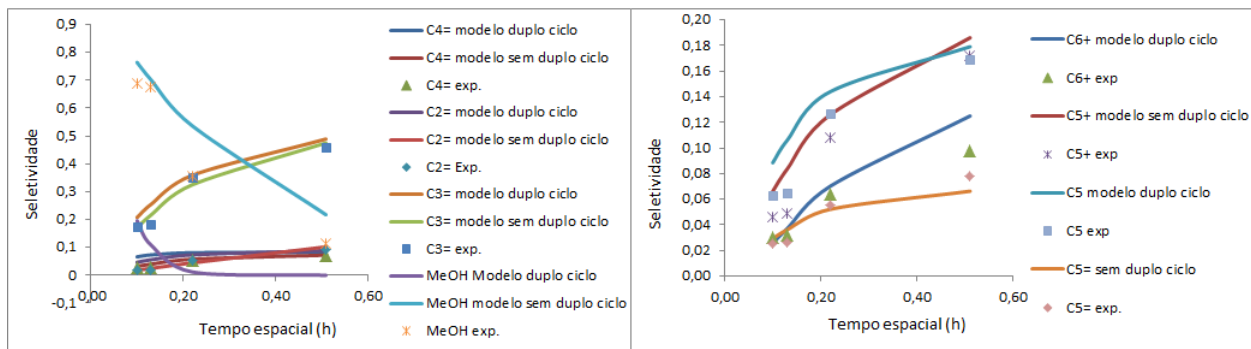


Figura 6 – Comparação dos resultados obtidos pelos dois modelos considerados para componentes à $T=400^{\circ}\text{C}$ e $P_{\text{vap}}=0,083 \text{ atm}$

Os parâmetros cinéticos obtidos pelos modelos podem ser observados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 – Parâmetros ajustáveis para o modelo sem o duplo ciclo

Reação	Fator pré-exponencial (K_0) [$\text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Energia de ativação (E_A) [kJ/mol]
1	$0,43 \text{ m}^3$	53,34
2	$3,13 \text{ m}^3$	50,43
3	$0,65 \text{ m}^3$	56,76
4	$1,54 \text{ m}^3$	54,87
5	$2,02 \text{ m}^3$	37,29
6	$0,04 \text{ m}^3$	73,95
7	$0,16 \text{ m}^3$	20,47
8	$0,0017 \text{ m}^3$	9,65

Tabela 2 – Parâmetros ajustáveis para o modelo com o duplo ciclo

Reação	Fator pré-exponencial (K_0) [$\text{kg}^{-1} \text{s}^{-1}$]	Energia de ativação (E_A) [kJ/mol]
1	$1,46 \text{ mol}^{-0,5} \text{ m}^{4,5}$	71,76
2	$7,51 \text{ mol}^{0,2} \text{ m}^{2,4}$	43,00
3	$1,49 \text{ mol}^{0,15} \text{ m}^{2,55}$	54,51
4	$5,30 \text{ mol}^{-0,05} \text{ m}^{4,5}$	31,29
5	$3,58 \text{ m}^3$	4,00
6	$10,78 \text{ m}^3$	16,00
7	$7,40 \text{ m}^3$	13,63
8	$18,90 \text{ mol}^{0,25} \text{ m}^{2,25}$	0,42

5. CONCLUSÃO

O modelo que considera o duplo-ciclo apresentou melhores resultados quando foram consideradas todas as condições analisadas. O modelo sem o duplo ciclo levou a resultados piores ao considerar a conversão do metanol a penteno, fato que deve, provavelmente, estar associado à existência da etapa de metilação e craqueamento entre os produtos da reação, como proposto por Bjørgen *et al.* (2007)..

6. REFERÊNCIAS

- AGUAYO, A.T.; GAYUBO, A. G.; VIVANCO, R.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 283, p. 197-207, 2005
- BAEK, S. -C.; LEE, Y. -J.; JUN, K. -W.; HONG, S. B. Influence of Catalytic Functionalities of Zeolites on Product Selectivities in Methanol Conversion. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 593-598, 2009
- BJÖRGEN, M.; SVELLE, S.; JOENSEN, F.; NERLOV, J.; KOLBOE, S.; BONINO, F.; PALUMBO, L.; BORDIGA, S.; OLSBYE, U. Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species. *J. Catal*, v. 249, p. 195-207, 2007.
- BJÖRGEN, M.; LILLERUD, K-P.; OLSBYE, U.; SVELLE, S. Conversion of methanol to hydrocarbons: hints to rational catalyst design from fundamental mechanistic studies on HZSM-5. *Stud. Surf. Sci. Catal*, v. 167, p 463-468, 2007.
- DUBOIS, D. R.; OBRZUT, D. L.; LIU, J.; THUNDIMADATHIL, J.; ADEKKANATTU, P. M.; GUIN, J. A.; PUNNOOSE, A.; SEEHRA, M. S. Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves. *Fuel Proc. Technol.*, v. 83, p. 203-218, 2003.
- GAYUBO, A.G.; AGUAYO, A.T; CAMPO, A.E.; TARRÍO, A.M.; BILBAO, J. Kinetic Modeling of Methanol Transformation into Olefins on a SAPO-34 Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 292-300
- KOEMPEL, H.; LIEBNER, W. Lurgi's Methanol to propylene (MTP®) report on a successful commercialization. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 167, p. 261-267, 2007
- MARKUS, M.; KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B. Kinetics of conversion of methanol to olefin over AlPO₄ bound ZSM-5 extrudate in a two-stage unit with dimethyl ether pre reactor. *Micropor.Mesopor. Mat.* v.164, p. 164, 172-181, 2012.

7. AGRADECIMENTOS

E. G. Silva agradece à CAPES pela bolsa de mestrado.