

Obtenção de benzeno a partir do gás natural utilizando catalisadores Fe-Mo/ZSM-5

L. P. MALLMANN¹ e O. W. P. LOPEZ¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: perez@enq.ufrgs.br

RESUMO - O benzeno é um produto básico de grande interesse na indústria química e é produzido pela pirólise com vapor da nafta petroquímica. O objetivo do presente trabalho é a obtenção de benzeno utilizando metano como matéria-prima. Neste contexto foram utilizados catalisadores à base de zeólita ZSM-5 impregnadas com 4% de Mo e 1% de Fe. Os testes de atividade foram realizados em um reator tubular de quartzo na temperatura constante de 700°C. A análise do produto é realizada em linha em um cromatógrafo gasoso com detectores TCD e FID e nitrogênio como gás de arraste. A fim de se obter uma maior produção de compostos aromáticos foram adotadas mudanças tanto no preparo do catalisador quanto nas condições de reação. Neste trabalho foi estudada a influência do tratamento térmico no catalisador sendo realizados testes com catalisadores calcinados em ar, em nitrogênio e sem calcinação. Além disso, foi analisado o efeito da ativação do catalisador durante o aquecimento utilizando diferentes combinações dos gases nitrogênio, hidrogênio e metano.

1. INTRODUÇÃO

A conversão catalítica do metano é uma rota alternativa para produção de químicos de grande interesse na indústria química como, por exemplo, o benzeno. Nos processos industriais, benzeno é produzido principalmente pela pirólise com vapor da nafta petroquímica. Portanto, a conversão de metano em compostos aromáticos é uma rota promissora, pois utiliza o metano, principal componente do gás natural, ao invés do petróleo como matéria-prima. (MASIERO *et al*, 2009.)

A zeólita ZSM-5 impregnada com molibdênio é o catalisador mais utilizado e apresenta grande potencial para produção de benzeno através da aromatização do metano apresentando maior atividade em temperaturas entre 600-800°C. No entanto, a desativação por deposição de coque e a baixa estabilidade térmica do Mo têm motivado outros estudos. A adição de outros metais no catalisador pode modificar sua reatividade e estabilidade. (YIDE XU *et al*,

1999). Em trabalho anterior do nosso grupo, Masieiro *et al.* (2009), a adição de Fe ao Mo apresentou melhores resultados para produção de benzeno. Outros trabalhos tratam sobre a forma de impregnação do Mo sobre ZSM-5, ou ainda a modificação das propriedades de ZSM-5 como a razão Si/Al.

Neste contexto, o objetivo do trabalho é analisar a influência do tratamento térmico do catalisador e das condições de ativação na aromatização do metano utilizando catalisador Fe-Mo/ZSM-5.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparação dos catalisadores

A preparação do catalisador Fe-Mo/ZSM-5 consiste na síntese da ZSM-5 e posterior impregnação com Fe (1%) e Mo (4%).

a) Síntese da ZSM-5: A zeólita ZSM-5 foi preparada por síntese hidrotérmica em uma autoclave a 190°C por 24h. Após filtração e secagem em estufa o material foi submetido à troca iônica com NH_3NO_3 a 80°C durante 2 horas. Por fim a solução foi filtrada e seca em estufa a 80°C. A forma ácida da ZSM-5 foi obtida por calcinação em ar a 600°C durante 2 horas com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

b) Preparação do catalisador: O catalisador foi obtido por impregnação da ZSM-5 com uma solução contendo sal de molibdênio e de ferro, através de agitação magnética por 4 horas seguido de secagem a 80°C e calcinação a 600°C.

2.2. Ensaios de atividade catalítica

A reação de aromatização do metano foi realizada em um reator tubular de quartzo com leito fixo a temperatura constante de 700°C e taxa de aquecimento de 10°C/min. Os gases foram alimentados ao reator através de controladores de fluxo. A análise dos produtos obtidos foi realizada em linha, em um cromatógrafo gasoso com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização por chama (FID), utilizando o N_2 como gás de arraste. A massa de catalisador utilizada no leito do reator foi de 0,2g. A Figura 1 a seguir mostra um esquema simplificado do processo.

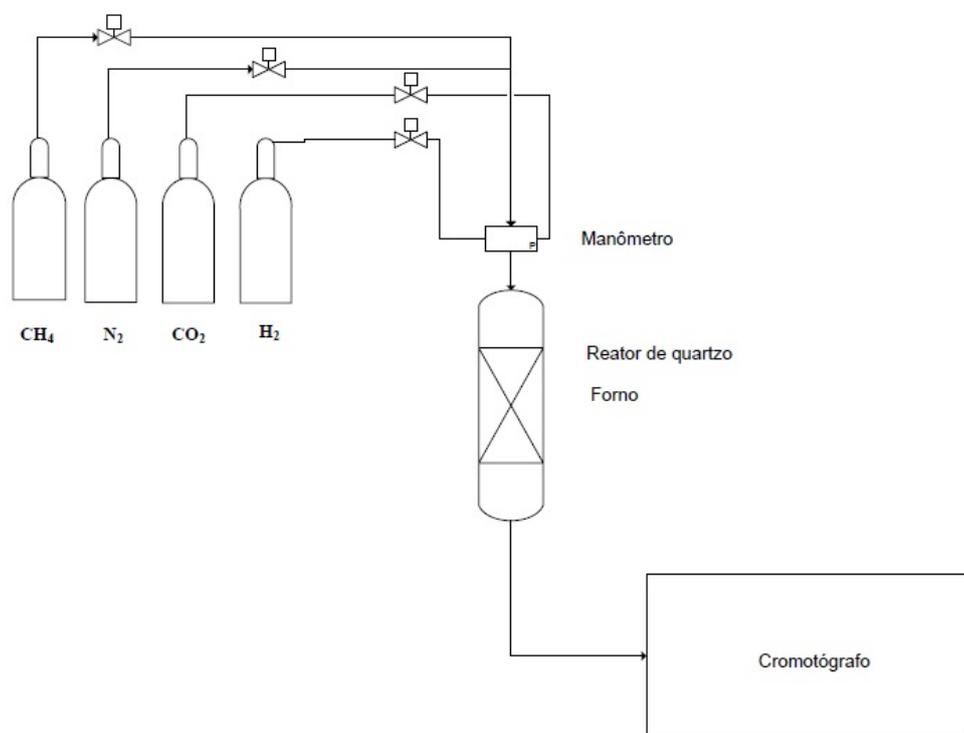


Figura 1 – Esquema do equipamento utilizado nos ensaios de atividade catalítica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste item serão apresentados e discutidos os principais resultados obtidos nos testes catalíticos.

3.1. Atividade Catalítica

Os resultados são divididos em duas partes:

Ativação do catalisador: A ativação do catalisador ocorre pela redução no metal Mo durante o aquecimento e depende do gás alimentado. A fim de se estudar a influência da ativação do catalisador foi comparada a conversão de metano em produtos para três diferentes composições de gases de alimentação durante o aquecimento. A tabela 2 mostra a proporção dos gases nos três testes realizados.

Tabela 2 – Composição dos gases durante o aquecimento

Testes	Vazão N ₂ (ml/min)	Vazão CH ₄ (ml/min)	Vazão H ₂ (ml/min)
N ₂	90	0	0
N ₂ + CH ₄	90	10	0
N ₂ + H ₂	90	0	10

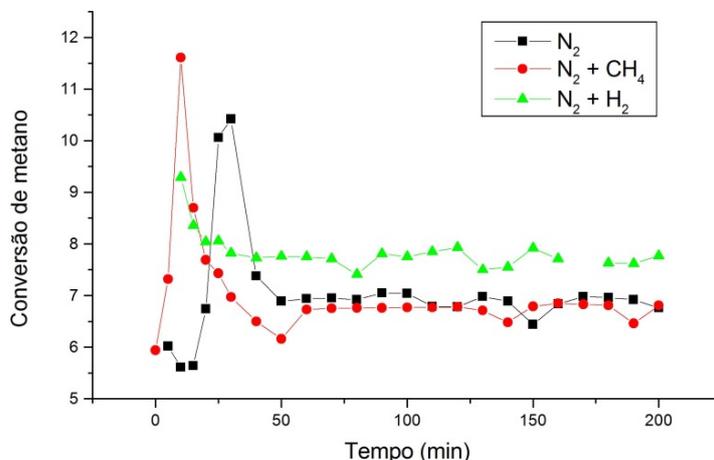


Figura 2 – Influência da ativação do catalisador na conversão de metano

Analisando a figura 2, foi observado que o teste com $N_2 + H_2$ apresentou maior conversão de metano entre os três enquanto o teste com $N_2 + CH_4$ e com apenas N_2 apresentaram conversão de metano similar. Além disso, nota-se que a conversão inicial é muito maior, atingindo um máximo de 12% para a ativação com $N_2 + CH_4$. Observa-se também que a máxima conversão é atingida mais rapidamente nos testes com $N_2 + CH_4$ e $N_2 + H_2$ enquanto que no teste com N_2 este máximo é atingido somente após 40 minutos de iniciada a reação.

Estes resultados mostram que a fase ativa do Mo encontra-se em um estado de oxidação inferior, para a ativação com $N_2 + H_2$, ou formando carbeto de Mo (MoO_xC), para a ativação com $N_2 + CH_4$. Após aproximadamente 1 hora de reação, a atividade permaneceu estável, destacando-se o teste com $N_2 + H_2$, indicando uma fase mais estável do Mo, possivelmente como Mo_2C .

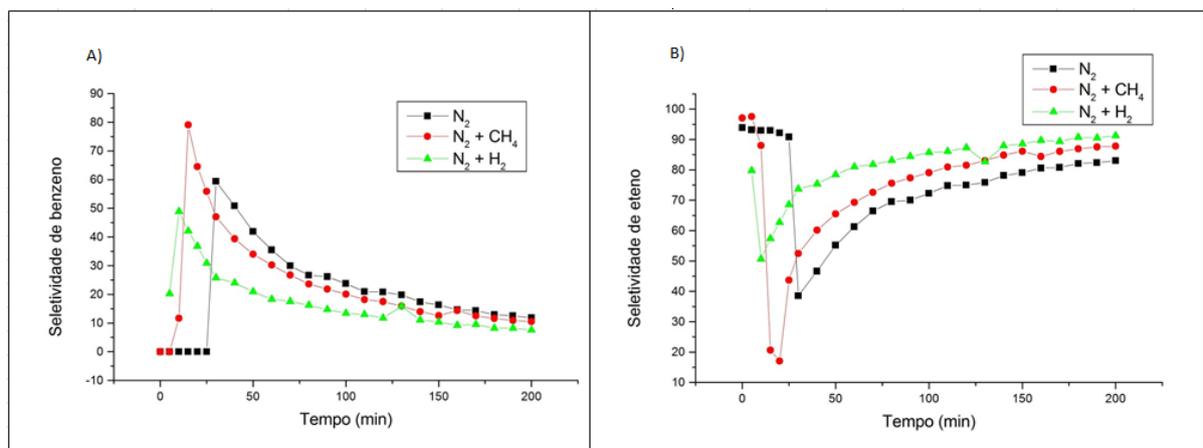


Figura 3 – Seletividade de benzeno (A) seletividade de eteno (B) para diferentes gases no aquecimento.

A Figura 3A mostra máxima seletividade para benzeno no teste com $N_2 + CH_4$, indicando que MoO_xC favorece a seletividade para benzeno. O teste com N_2 apresenta seletividade ligeiramente superior, porém iniciando a produção de benzeno somente após 40 minutos. O teste com $N_2 + H_2$ apresentou a menor seletividade para benzeno, diferentemente da conversão de metano como mostra a figura 2.

Os resultados de seletividade para eteno mostram um comportamento oposto ao do benzeno, indicando que o eteno é o intermediário para a obtenção de benzeno.

Tratamento térmico: A fim de se estudar a influência do tratamento térmico no catalisador foram testadas amostras calcinadas de forma diferente. As três amostras preparadas foram: calcinada em ar, calcinada em N_2 e sem calcinação.

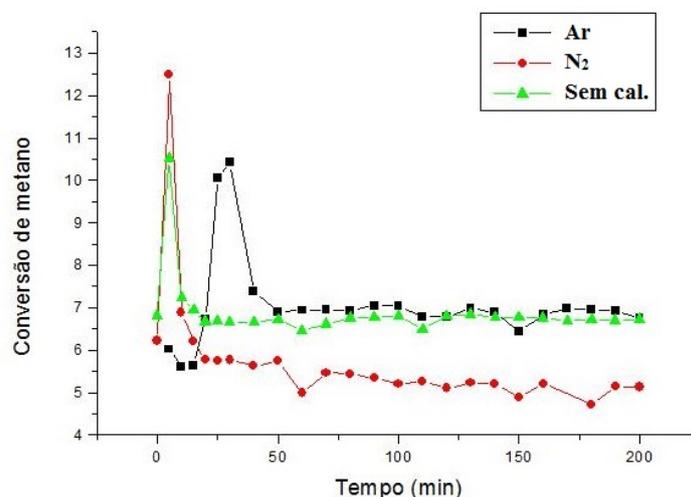


Figura 4 – Conversão de metano em produtos para diferentes calcinações

Como mostra a Figura 4, a amostra calcinada em N_2 apresentou menor conversão que a calcinada em ar e sem calcinação, além disso, a atividade foi decaindo ao longo da reação. Isso indica que ao calcinar em N_2 , o estado de oxidação do Mo é baixo, prejudicando a aromatização do metano. As amostras sem calcinação e calcinada em N_2 apresentaram altas conversão inicial de metano e em seguida perdem atividade indicando a formação de Mo_2C , enquanto a calcinada em ar só atingiu a máxima conversão depois de 25 minutos.

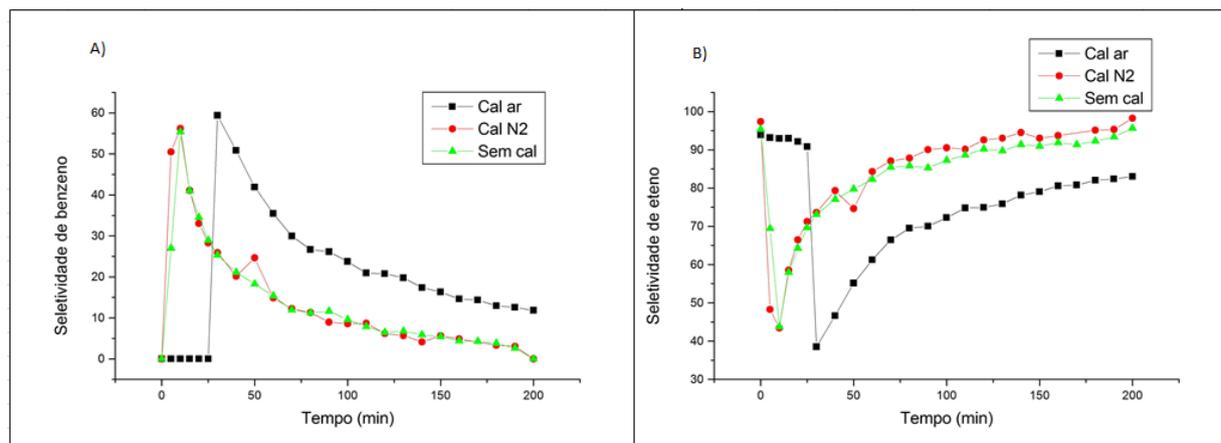


Figura 5 – Seletividade de benzeno (A) seletividade de eteno (B) para diferentes calcinações

Analisando a figura 5A observa-se que a amostra calcinada em ar apresentou a maior seletividade para benzeno entre os três tipos de tratamento térmico, enquanto que as amostras sem calcinação e calcinada em N₂ apresentaram comportamento similar. Isso se deve ao fato de que ao calcinar em ar, o estado de oxidação se torna maior, formando MoO_xC que favorece a produção de benzeno.

4. CONCLUSÕES

O objetivo de testar gases diferentes durante o aquecimento que antecede a reação (ativação do catalisador) era identificar qual gás favoreceria a produção dos compostos aromáticos. Para o teste realizado com N₂ + H₂, conversão de metano e a estabilidade aumentaram, mas a seletividade de benzeno diminuiu devido à formação de Mo₂C. Já a ativação com N₂ + CH₄ e N₂ puro apresentaram menor conversão, porém tiveram maior seletividade para benzeno. Isso ocorre devido a formação de MoO_xC que favorece a aromatização de benzeno..

A fim de se estudar influência do estado de oxidação do Mo na atividade do catalisador, foram analisadas amostras calcinadas com diferentes composições de gases. Os resultados mostram que o tratamento térmico realizado com passagem de ar além de ter uma maior atividade, também apresentou maior seletividade de benzeno. O resultado indica que o maior estado de oxidação do Mo é mais favorável para obtenção de benzeno, pois forma MoO_xC, ao invés de Mo₂C.

5. REFERÊNCIAS

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

YIDE XU, LIWU LIN. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions. *Applied Catalysis*, 188, 53-67 (1999).

YIDE XU, XINHE BAO, LIWU LIN. Direct conversion of methane under nonoxidative conditions. *Journal of Catalysis*, 216, 356-395 (2003).

WANG D, LUNSFORD JH, ROSYNEK MP (1997) *J Catal* 169:347.

LIU S, WANG L, OHNISHI R, ICHIKAWA M (1999) *J Catal* 181:175.