



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES BIFUNCIONAIS PARA ISOMERIZAÇÃO DE N-PRAFINAS

A. M. Garrido Pedrosa¹, D. M. A. Melo¹, A. S. Araujo¹,
M. J. B. Souza² e A. O. S. Silva²

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Av. Senador Salgado Filho, Campus Universitário, CP 1662, Lagoa Nova, 59078-970, Natal, RN.
E-mail: annemgp@yahoo.com

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Av. Senador Salgado Filho, Campus Universitário, Lagoa Nova, Natal, RN.

Resumo – Atualmente, na indústria de petróleo, as parafina maiores do que C₅ são usadas para a reforma catalítica. A reforma catalítica é um processo importante do refino do petróleo em razão de todas as reações conduzirem à produção de produtos de alta octanagem. Embora, os produtos reformados contenham produtos com alta octanagem, cerca de mais de 60 % são de compostos aromáticos. A isomerização de C₅-C₇ pode melhorar o número de octanagem. O número de octanagem do n-heptano é zero e aumenta após o processo de isomerização. O C₇ trirramificado alcança 113 de octanagem, a qual é maior do que a do benzeno. Assim, a isomerização do C₅-C₇ é um processo indicado para substituir parcial ou total a reforma catalítica. Este processo pode diminuir o número de compostos aromáticos com pequenas mudanças no número de octanagem. Na década passada utilizou-se extensamente na indústria química catalisadores líquidos ácidos. Entretanto, estes apresentavam fortes problemas ambientais, onde a corrosão do sistema do reator era um dos principais problemas. Dessa forma, catalisadores sólidos ácidos têm sido investigados para as reações de isomerização, onde os catalisadores são bifuncionais do tipo metal-ácido. Os componentes metálicos atuam na hidrogenação, enquanto que o suporte é o componente ácido.

Palavras-Chave: catalisadores bifuncionais; zeólita HY; isomerização.

Abstract – In current petroleum industry, paraffins larger than C₅ are used for catalytic reform. The catalytic reform is one of the most important processes for petroleum refine in reason of all reactions they drive to production of high-octane products. Reformate has high-octane products, but they contain 60% aromatics. Isomerization of C₅-C₇ can improve the octane number. The octane number of n-heptane is zero and increases after isomerization. For tribranched C₇, the octane number reaches 113, which is higher than that of benzene. So, isomerization of C₅-C₇ is suggested to be a reasonable way to replace or partly replace the catalytic reforming process. It can decrease aromatics content with enhancement of octane number. Liquid acid catalysts were widely used in chemical industry in past decades. However, they face strong environmental challenges. The heavy corrosion of the reactor system is one of the main problems. Thus, solid acid catalysts are investigated for the isomerization reactions. The aim of this work is to develop a catalysts for the production of reformate products. Isomerization is catalyzed by metal-acid bifunctional catalysts. The metal components aid in hydrogenation, while the support, such as, zirconium, clays or zeolites, is the acidic component.

Keywords: bifunctional catalysts, HY zeolite, isomerization

1. Introdução

Os catalisadores bifuncionais apresentam dois tipos de sítios ativos: sítios ácidos e metálicos. Geralmente eles consistem de um metal de transição d, especialmente os do grupo VIII suportados em suporte ácido, preferencialmente alumina, zeólita ou óxidos mistos. Dentre as suas inúmeras aplicações destacam-se os processos industriais de refino do petróleo e processos usados na indústria petroquímica. Esses catalisadores têm sido preferencialmente utilizados, em detrimento dos catalisadores sólidos puramente ácidos em função do balanço favorável entre a eficiência e custo. Catalisadores bifuncionais contendo metais ativos como platina, níquel ou cobalto suportado em zeólitas podem ser usados em diversas reações de interesse para a indústria do refino de petróleo e em petroquímica (Tanabe & Holderich, 1999). Em geral, a atividade e seletividade destes catalisadores bifuncionais dependem das propriedades ácidas, do sistema de poros do suporte, como também do poder desidrogenante do metal (Yasuda et al., 1999; Chica et al., 2001). Platina suportada em zeólitas do tipo HY tem sido estudada em processos de isomerização de n-parafinas (Wang et al., 1997). Entretanto, estudos envolvendo níquel ou cobalto suportados nesta zeólita ainda são raros. A zeólita Y é uma peneira molecular sintética que possui um sistema de poros tridimensionais formando anéis de 12 membros (Weitkamp, 2000), o que lhe confere a propriedade de atuar como um bom suporte.

As propriedades ácidas de catalisadores bifuncionais têm sido estudadas na literatura por diversas técnicas tais como TPD, TG e FTIR. A análise térmica tem sido aplicada para estudar as propriedades ácidas de catalisadores zeolíticos através da termodesorção de bases adsorvidas (Kulkarni & Kavedia, 1994). Neste caso, a n-butilamina tem sido amplamente utilizada como molécula sonda na caracterização do caráter ácido de catalisadores (Silva et al, 2004). O estudo da redutibilidade dos metais depositados no suporte tem sido realizado por redução por temperatura programada (TPR) (Afzal et al., 2000).

Neste trabalho foram sintetizados os catalisadores HY, Co*/HY e Ni*/HY (M* = óxido metálico) e foram estudadas suas propriedades ácidas por termodesorção de n-butilamina via termogravimetria e a redutibilidade do cobalto e níquel via TPR. As técnicas de XRD e de FTIR foram usadas para investigar as propriedades estruturais dos catalisadores. As propriedades catalíticas dos catalisadores Co*/HY e Ni*/HY foram avaliadas através da reação modelo de isomerização do n-hexano.

2. Desenvolvimento de Catalisadores Bifuncionais

2.1. Síntese e Caracterização

Os catalisadores bifuncionais foram preparados por impregnação por excesso de solvente. A concentração dos metais depositados sobre a zeólita foi de 1 % em massa. Soluções de nitrato de cobalto e de níquel foram preparadas a partir dos respectivos sais e álcool iso-propílico. Esses sistemas foram misturados e mantidos a 70 °C por 1 hora e em seguida, as amostras foram submetidas a calcinação sob fluxo de ar a 500 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ por 1 hora. A zeólita ácida e os catalisadores bifuncionais foram caracterizados por absorção atômica através de um espectrofotômetro VARIAN AA-175, por difração de raios-X pelo método do pó em um difratômetro XRD-6000 da Shimadzu, espectroscopia de absorção na região do infravermelho através de um espectrofotômetro ABB BOMER modelo MB104. Os dados de adsorção de N₂ a 77 K foram obtidos em um analisador Quanta Chrome NOVA 2000 e a área total das amostras foram obtidas aplicando-se o método BET sendo a área externa e microporosa determinadas pelo método t-plot. As propriedades ácidas dos materiais foram investigadas por desorção de n-butilamina em um equipamento Mettler TGA-851 a uma taxa de 20 °C min⁻¹ em fluxo de nitrogênio. Os catalisadores bifuncionais também foram caracterizados por redução a temperatura programada usando-se uma mistura gasosa H₂-Ar (1,55% H₂) como gás redutor a 30 mL.min⁻¹.

2.2. Avaliação da Atividade Catalítica

Os testes catalíticos foram realizados em um micro-reator de leito fixo sob fluxo contínuo. O hidrocarboneto utilizado para exemplificar a carga de isomerização foi o n-hexano. A isomerização do n-hexano (n-C₆) foi realizada na faixa de temperatura de 300 °C a 380 °C em um leito com cerca de 200 mg de catalisador, sob pressão atmosférica, vazão de H₂/N₂ (5% de H₂) de 30 mL min⁻¹. Antes da utilização dos catalisadores para a isomerização de n-parafinas estes foram submetidos a um processo de redução in situ utilizando-se atmosfera de H₂ com fluxo de 30 mL min⁻¹ a 450 °C por 5 horas. Os produtos de reação foram analisados em um cromatógrafo a gás CG17A acoplado a um espectrômetro de massas QP-5000 da Shimadzu.

3. Resultados e Discussões

Os difratogramas de raios-X da zeólita ácida e dos catalisadores bifuncionais mostraram picos característicos da estrutura FAU idênticos aos reportados na literatura. Após a modificação da amostra HY pelo método convencional de impregnação dos sais de cobalto e níquel, as intensidades relativas dos picos característicos mudaram um pouco, porém sem nenhum deslocamento nas respectivas posições dos picos o que indica que as espécies de cobalto e níquel estão nas cavidades e/ou superfícies da amostra HY (catalisador suportado). As principais características das amostras

Y podem ser vistas na Tabela 1. Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras Y mostraram bandas referentes às vibrações internas dos tetraedros TO_4 e às ligações entre os tetraedros.

Tabela 1. Características das amostra Y.

Amostras	Composição da célula unitária	M (%)
HY	$\text{H}_{46,3}\text{Na}_{10,9}\text{Al}_{54,8}\text{Si}_{137,2}\text{O}_{384}$	-
Ni*/HY	$\text{H}_{46,1}\text{Na}_{10,6}\text{Al}_{54,5}\text{Si}_{137,4}\text{O}_{384}$	1.1
Co*/HY	$\text{H}_{45,7}\text{Na}_{9,9}\text{Al}_{52,5}\text{Si}_{138,5}\text{O}_{384}$	1.4

Os espectros da zeólita HY e dos catalisadores bifuncionais são muito similares o que indica que durante o tratamento de impregnação das espécies de cobalto e níquel na zeólita HY não influencia sua estrutura. A Tabela 2 mostra os resultados da área total, microporosa e área externa para a zeólita ácida e para os catalisadores bifuncionais, os quais foram determinados a partir das isotermas de adsorção. As isotermas de adsorção foram características de sólidos microporosos e mostraram adsorção a baixas pressões relativas devido a forte interação entre a parede dos poros e o adsorbato. Os resultados mostrados na Tabela 2 indicam que a síntese dos catalisadores bifuncionais foi acompanhada por uma diminuição na área total devido a uma queda no valor da área microporosa. Este efeito pode ser atribuído a presença de partículas do óxido metálico e espécies de alumínio fora da rede localizados dentro dos poros e canais da zeólita.

Tabela 2. Características textural das amostras Y.

Amostras	Área total ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Área externa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Área microporosa ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Volume de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
HY	312.3	4.6	307.7	0.12
Ni*/HY	237.9	18.8	219.0	0.11
Co*/HY	286.6	88.8	197.8	0.10

De acordo com os resultados da análise térmica (Figuras não mostradas), foram observados dois eventos de perda de massa: o primeiro atribuído a liberação de moléculas de água das cavidades das zeólitas e o segundo atribuído a perda de hidroxilas estruturais. Os processos de desidratação e perda de hidroxilas foram observados na curva DTA por dois picos endotérmicos.

As propriedades ácidas das amostras Y foram avaliadas por dessorção de n-butilamina. As curvas TG/DTG sugerem que a dessorção de n-butilamina ocorre em duas etapas: (i) 70-300 °C devido a eliminação de n-butilamina adsorvida nos centros ácidos fracos e (ii) 300-550 °C devido a eliminação de n-butilamina adsorvida nos centros ácidos médios + fortes. A completa dessorção de n-butilamina ocorre em temperaturas similares para os materiais Y indicando que depois da incorporação de diferentes metais na zeólita HY, a força dos sítios praticamente não muda. A densidade de sítios ácidos por grama de zeólita foi correlacionada com a força do sítio (fraco, médio ou forte) o qual geralmente é atribuído de acordo com a faixa de temperatura de dessorção de n-butilamina. A Tabela 3 mostra informações quantitativas sobre as propriedades ácidas dos catalisadores. De acordo com estes resultados é possível observar que para os catalisadores bifuncionais, a densidade experimental de sítios ácidos fortes é menor do que para a zeólita HY. Esta diminuição na capacidade de adsorção da n-butilamina é devido a um efeito parcial de bloqueio do sistema de poros da zeólita o qual é resultado da presença de partículas de óxido metálico dentro do sistema de poros da zeólita. Este parcial bloqueio do sistema de poros é também atribuído aos processos de perda de alumínio da estrutura durante as calcinações, os quais causam uma pequena diminuição na densidade de sítios ácidos.

Tabela 3. Propriedades ácidas das amostras Y, onde ΔT = faixa de temperatura e δ = acidez das amostras.

Amostras	Sítios fracos		Sítios médios + fortes		Total
	ΔT / °C	δ / mmol/g _{cat}	ΔT / °C	δ / mmol/g _{cat}	
HY	75-262	1.230	262-804	2.114	3.345
Ni*/HY	103-302	1.423	302-802	0.904	2.327
Co*/HY	105-324	0.701	324-805	0.945	1.646

A Figura 1 mostra os perfis de redução dos metais obtidos pelos experimentos RTP para os catalisadores Co*/HY e Ni*/HY. Foram observados picos de redução a temperaturas intermediárias para os catalisadores bifuncionais. O catalisador Ni*/HY mostrou dois picos para a redução do metal, os quais aparecem a 238 e 507 °C., enquanto o catalisador Co*/HY mostrou apenas um pico a alta temperatura para redução do metal ($T = 908$ °C). A redução do metal em ambos casos é dependente da localização dos cátions na zeólita e sua interação com o suporte. Os valores médios de temperatura para redução dos metais indicam que as partículas metálicas estão provavelmente localizadas no sistema de canais da FAU e são facilmente reduzidas. O pico RTP mostrados na amostra Co*/HY pode

ser atribuído a redução do óxido Co_3O_4 formado durante a síntese do catalisador bifuncional e o pico mostrado na amostra Ni^*/HY é devido a redução do óxido de níquel formado durante a síntese do catalisador bifuncional.

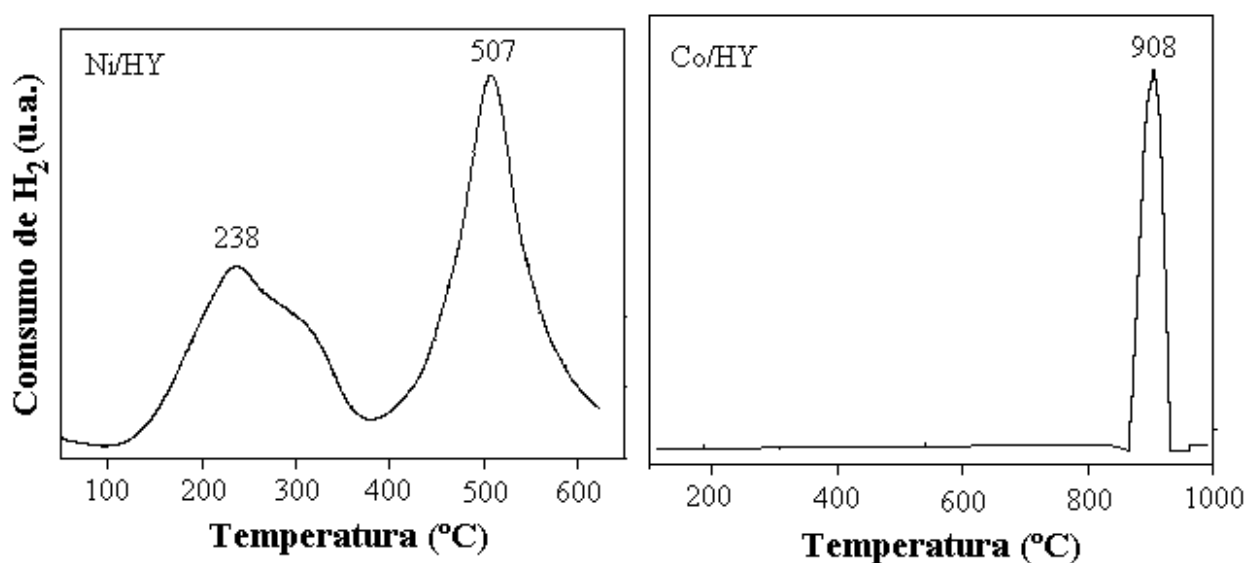


Figura 1. Perfis RTP para os catalisadores Ni^*/HY e Co^*/HY .

Os catalisadores Co^*/HY e Ni^*/HY foram testados na reação de isomerização do n-hexano. As análises via CG-MS mostraram que os produtos de reação consistem de produtos de isomerização (isômeros C_6) e produtos de craqueamento (principalmente etano e propano). A dependência da conversão total em relação à temperatura de reação pode ser visto na Figura 2 para os dois catalisadores bifuncionais. Pode-se observar que com o aumento da temperatura de reação há um aumento na conversão total em ambos catalisadores bifuncionais. Em geral o catalisador bifuncional contendo cobalto apresentou uma maior conversão total. Os resultados também mostram que os catalisadores bifuncionais em estudo têm força ácida suficiente para isomerizar o n-hexano, entretanto a alta temperatura de reação requerida para a formação dos íons carbônio, promove também as reações de craqueamento e, portanto diminui a seletividade dos catalisadores bifuncionais para os produtos de isomerização. Como pode ser visto na Figura 2, o catalisador bifuncional Ni^*/HY apresentou uma maior conversão total do que o catalisador Co^*/HY . Por outro lado, o catalisador bifuncional Co^*/HY mostrou-se mais seletivo para isomerização de n-parafinas (Figura 3) do que o catalisador Ni^*/HY .

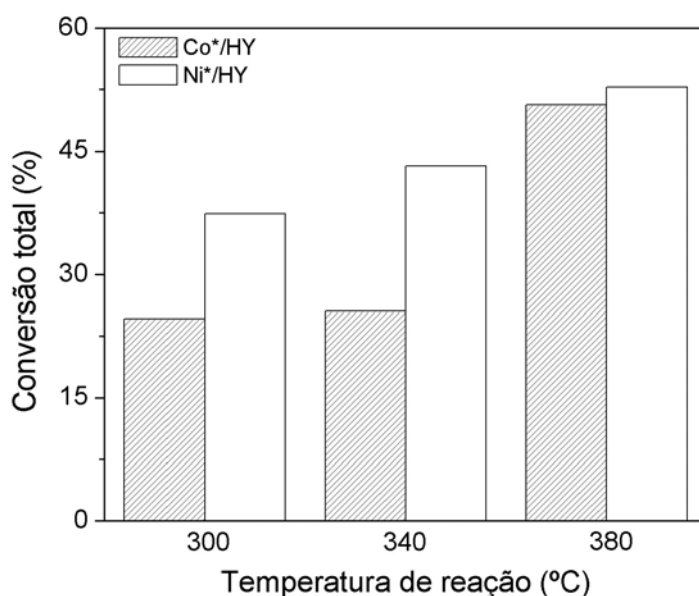


Figura 2. Conversão total do n-hexano sobre os catalisadores Co^*/HY e Ni^*/HY .

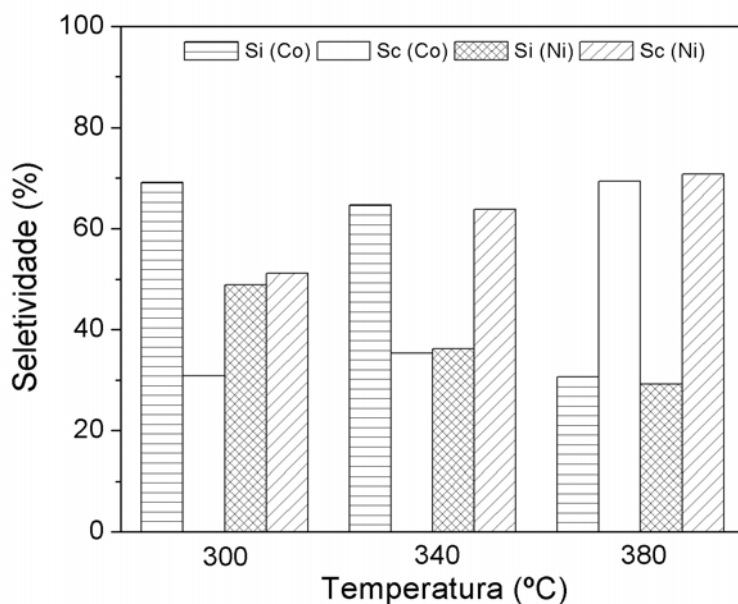


Figura 3. Seletividade a isômeros do hexano (Si) e a produtos de craqueamento (Sc) sobre os catalisadores Co*/HY e Ni*/HY.

4. Conclusões

Os resultados de DRX e FTIR para todos os catalisadores em estudo exibiram os principais picos de difração de raios-X e bandas de absorção na região do infravermelho característica de zeólitas com estrutura Y. Embora a impregnação dos metais no suporte ácido não tenha mudado a sua estrutura, este procedimento provocou uma diminuição na área microporosa. Isso ocorre devido a redução e à acessibilidade aos microporos. Os perfis de redução dos metais mostraram dois picos de redução para o níquel e um único pico para o cobalto. Os dois picos de redução do níquel estão relacionados com diferentes localizações das partículas do óxido metálico nas cavidades da zeólita. Os ensaios para determinação da densidade de sítios ácidos indicaram a presença sítios ácidos fracos, médios e fortes em todos os catalisadores. Entre os catalisadores bifuncionais, o Ni*/HY mostrou uma maior densidade de sítios ácidos. Estes catalisadores foram ativos para isomerização do n-hexano. Os testes catalíticos correlacionados com os ensaios de acidez indicaram uma relação direta entre acidez e atividade. Logo, o catalisador mais ácido (Co*/HY) mostrou uma maior conversão, porém uma menor seletividade a produtos de isomerização.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a Agência Nacional do Petróleo (MCT/MME/PRH/ANP-30) e ao CNPq pelo suporte financeiro.

6. Referências

- AFZAL, M., YASMEEN, G., SALEEM, M., AFZAL, J. Temperature-programmed reduction of metal-exchanged zeolite-A catalysts *J. Thermal Anal. Calorimetry*, v. 62, p. 277-284, 2000.
- CHICA, A., CORMA, A., MIGUEL, P. J. Isomerization of C5-C7 alkanes on unidirectional large pore zeolites: activity, selectivity and adsorption features. *Catal. Today*, v. 65, p. 101-110, 2001.
- KULKARNI, S. J., KAVEDIA, C. V. Thermal-analysis of n-butylamine sorbed on FeHNaY zeolites. *Thermochim. Acta*, v. 246, p. 71-80, 1994.
- SILVA, A. O. S., SOUZA, M. J. B., ARAUJO, A. S., AQUINO, J. M. F. B., JUNIOR, V. J. F. Acid properties of the HZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio by thermo-programmed desorption. *J. Therm. Anal. Cal.*, v. 76, p. 783-791, 2004.
- TANABE, K.; HÖLDERICH, W. F. Industrial application of solid acid-base catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, v. 181, p. 399-434, 1999.
- WANG, Z. B.; YASHIMA, T.; KOMATSU, T.; KAMO, A.; YONEDA, T. Isomerization of n-heptane over Pt-loaded zeolite β catalysts. *Appl. Catal. A Gen.*, v. 159, p. 119-132, 1997.
- WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, v. 131, p. 175-188, 2000.
- YASUDA, H.; SATO, T.; YOSHIMURA, Y. Influence of the acidity of USY zeolite on the sulfur tolerance of Pd-Pt catalysts for aromatic hydrogenation. *Catal. Today*, v. 50, p. 63-71, 1999.