

INFLUÊNCIA DOS METAIS NÍQUEL E PLATINA NA REAÇÃO DE TRANSALQUILAÇÃO DO TRIMETILBENZENO

^{1*} Alfredina dos S. Araújo; ² Ricardo Pimenta; ³ Meiry. Gláucia F. Rodrigues; ⁴ Saulo de Tarso F. Grecco; ⁴ Paulo Sérgio Santana Nobre; ⁴ Maria do Carmo Rangel

¹ Curso de Doutorado em Engenharia de Processos /UFCG/ Rua: Ana Azevedo nº514 – Palmeira/ Campina Grande – PB/ CEP: 58102-320/ alfredinad@yahoo.com.br

² Centro de Pesquisa da Petrobras- CENPES

³ Departamento de Engenharia Química /UFCG/Campina Grande –PB/ meiry@deq.ufcg.edu.br

⁴ Grupo de Estudo em Cinética e Catalise/ GECCAT/ Instituto de Química/ Campus Universitário de Ondina/ UFBA/ Salvador – BA/ mcarmov@ufba.br

Resumo

A reação de transalquilação do benzeno com trimetilbenzeno ocorre em presença de hidrogênio e são catalisadas por diversos materiais, tais como óxidos inorgânicos e zeólitas, que são amplamente utilizadas por apresentarem acidez elevada e fácil acessibilidade aos reagentes, mas elas desativam com o tempo, devido ao depósito de coque. A fim de minimizar esse problema, vários metais são incorporados nos catalisadores, mas eles podem também afetar a atividade e seletividade e, portanto, é interessante investigar esse efeito. Neste trabalho, prepararam-se materiais contendo níquel e platina, suportados em uma peneira molecular do tipo zeólita Y ultraestabilizada (USY). Os catalisadores foram preparados pelo método de troca iônica competitiva ($\text{NH}_4^+/\text{Ni}=10$), submetendo-os posteriormente à calcinação. Foram feitas as caracterizações por difração de raios-X (DRX) e redução a temperatura programada (RTP). Na reação empregada (transalquilação do trimetilbenzeno) observou-se que o catalisador contendo platina foi mais ativo e seletivo a xilenos que o catalisador contendo níquel.

Palavras-Chave: Níquel, Platina, Trimetilbenzeno; Zeólita Y; Transalquilação,

Abstract

The transalkylation processes of the benzene with trimethylbenzene occurs in hydrogen presence and is catalyzed by diverse materials, such as inorganic oxides and zeolites, that widely are used by presenting high acidity and easy accessibility to the reagents, but they disactivation with the time, due to the coke deposit. In order to minimize this problem, some metals are incorporated in the catalysts, but they can also affect the activity and selectivity and, therefore, is interesting to investigate this effect. In this work, they had been prepared material I contend nickel and platinum, supported in a molecular bolter of the type ultra stabilized Y zeolite (USY). The catalysis had been prepared by the method of ionic exchange competitive ($\text{NH}_4^+/\text{Ni}=10$), submitting them later to the calcination. The characterizations for difration of X rays (XRD) and had been made the reduction programmed temperature (RTP). In the employed reaction (transalkylation of the trimethylbenzene) it was observed that the catalyst I contend platinum was more active and selective the xilenes that the catalyst I contend nickel.

Keywords: Nickel, Platinum, Trimethylbenzene; Y Zeolite; Transalkylation,

1. Introdução

Os compostos aromáticos constituem um percentual importante na indústria de refino de petróleo. Entre eles estão, benzeno, tolueno e xileno, que são matéria-prima de grande valor para obtenção de muitos derivados (Greenaway, 1987; Zheng, 2001). Os xilenos especialmente, *para* e *orto* – xilenos são produtos exigidos na indústria orgânica para a produção de fibras sintéticas, plásticos, resinas e etc... (Franck et al., 1988, Alario et al., 2002, Fechete, 2005). A transalquilação de benzeno com trimetilbenzeno é uma das reações mais estudadas, com a principal finalidade de produzir xilenos, e por consumir benzeno que é um agente cancerígeno (Tsai et al., 1999, Forni, 1995).

A recente redução do preço do benzeno com resultados das restrições ambientais, a reação de transalquilação do benzeno aparece como uma reação potencialmente importante para aplicações comerciais com a principal finalidade de produzir xilenos (Chenet al., 1989, Britto, 2003).

As reações de isomerização, desproporcionamento, alquilação de hidrocarbonetos e transalquilação necessita de sítios ácidos de Bronsted e Lewis. Na década de 50, estas reações utilizavam catalisadores na fase líquida (AlCl_3 , GaBr_3 , etc.), utilizando o processo de alquilação de Friedel-Crafts (Streitwieser, 1960). Estes processos foram abandonados pelas dificuldades no manuseio, pelo aparecimento de novas tecnologias e a preocupação com as consequências ambientais. Alguns dos processos implementados atualmente utilizam catalisadores de alumino-silicatos para obter tolueno e xilenos (Britto, 2003, Dimitriu et al., 1996).

Os catalisadores mais promissores para esta reação são as zeólitas, devido às suas características texturais que facilitam o acesso dos reagentes aos sítios ativos (Lee et al., 1998, Kuei e Eu, 1989). Entretanto, apesar de apresentar uma alta atividade e seletividade o catalisador comercial, à base de zeólita Y, é desativada rapidamente por depósito de coque que, obstrui os canais do sólido, impedindo o acesso dos reagentes aos sítios ativos (Sulikowski and Rachwalik, 2004, Sulikowski, 2003, Guinest e Magnoux, 1997), gerando desta forma a necessidade de desenvolver novos sistemas. Na transalquilação de hidrocarbonetos aromáticos, por exemplo, a estabilidade do catalisador é um dos principais parâmetros de controle, porque o coque pode se formar rapidamente em consequência da elevada concentração dos compostos aromáticos presentes na alimentação (Guinest e Magnoux, 1997, Mavrodinova, 2004).

Essa reação requer o emprego de catalisadores com sítios ácidos e metálicos, como por exemplo, metais de transição depositados em suportes com propriedades ácidas (Fang, 1997, Salavati-Niasari, 2005). Uma alternativa promissora é a introdução, nas zeólitas, de metais de transição, tais como a platina ou níquel, que hidrogenam o coque formado minimizando desta forma a desativação (Fang, 1997, Salavati-Niasari, 2005).

Neste trabalho estudou-se o efeito dos metais níquel e platina depositada sobre a zeólita ultraestabilizada durante a transalquilação do benzeno, visando à obtenção de xilenos e de catalisadores que apresentem maior resistência à desativação por depósito de coque.

2. Experimental

Os catalisadores foram preparados empregando-se a zeólita NH_4USY , com razão $\text{Si/Al} = 6,0$ e $(\text{Si/Al})_{\text{REDE}} = 11$ (Zeolyst). A platina foi incorporada na zeólita, por troca iônica competitiva. Neste procedimento, o sólido foi disperso em água deionizada e a dispersão permaneceu por 15 min, sob agitação. Em seguida adicionou-se, a esse sistema, uma solução 0,01M do complexo platina ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$) da Aldrich. A suspensão foi mantida sob agitação, por 72 h. Em seguida, o sólido foi isolado por filtração a vácuo e lavado com água deionizada. Procedimento análogo foi realizado com o complexo de níquel ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$). Os sólidos contendo 1,0% de níquel e 1,0% de platina foram, então, calcinados sob fluxo de ar a 500°C para a decomposição do complexo.

As amostras foram caracterizadas por análise elementar, difração de raios X, medidas de porosidade e redução à temperatura programada. Após os testes catalíticos as amostras foram caracterizadas por análise do teor de carbono e difração de raios X.

Na determinação do teor de metal no sólido, empregou-se um equipamento de energia de dispersiva de raios X Shimadzu, modelo EDX 700, com filme de polipropileno utilizando atmosfera de hélio através dos canais Na-Sc e Ti-U. Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu modelo XRD-6000, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ e 30 mA e filtro de níquel. A medida de área superficial específica e porosidade foram realizadas em um equipamento Micromeritics, modelo AZAP 2020, utilizando 0,1g da amostra previamente aquecida a 300°C, por 1 h, sob fluxo de nitrogênio.

Os experimentos de redução à temperatura programada (TPR) foram conduzidos em um equipamento Micromeritics modelo TPD/TPR 2900. Antes das medidas, a amostra foi aquecida a 200°C, por 60 min, sob fluxo de nitrogênio. Durante as medidas, uma mistura gasosa contendo 5% de hidrogênio em nitrogênio foi (40 mL/min) ao sistema, enquanto a amostra era submetida a um aquecimento programado (10°C/min) até 900°C.

Os catalisadores foram avaliados em reator microcatalítico de aço inox, que foi aquecido até 450°C, sob fluxo de nitrogênio durante 2 h, para a eliminação da umidade e outras impurezas. Em seguida, o sistema foi aquecido a 470°C e alimentado, simultaneamente, com uma corrente de hidrogênio e uma outra contendo 98% de benzeno e 2% de trimetilbenzeno. Empregou-se uma razão molar hidrogênio/hidrocarboneto de 4, e uma velocidade espacial horária

mássica (WHSV) de 1h^{-1} . Os produtos da reação foram analisados por um cromatógrafo Trace GC da Thermofinnigan, munido de uma coluna capilar de metilsilicone e um detector de ionização e condutividade térmica.

Após os testes catalíticos as amostras foram caracterizadas por análise de difração de raios X e teor de carbono.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas das amostras contendo níquel e platina antes e após a transalquilação do trimetilbenzeno. Pode-se observar o mesmo perfil de difração da zeólita USY, em todos os casos, indicando que a incorporação do metal não alterou a estrutura da zeólita. Essa estrutura também foi mantida durante a reação, como pode-se constatar pelos difratogramas de raio X dos catalisadores usados. Não se observou nenhuma fase contendo níquel ou platina, provavelmente devido ao seu baixo teor nos sólidos.

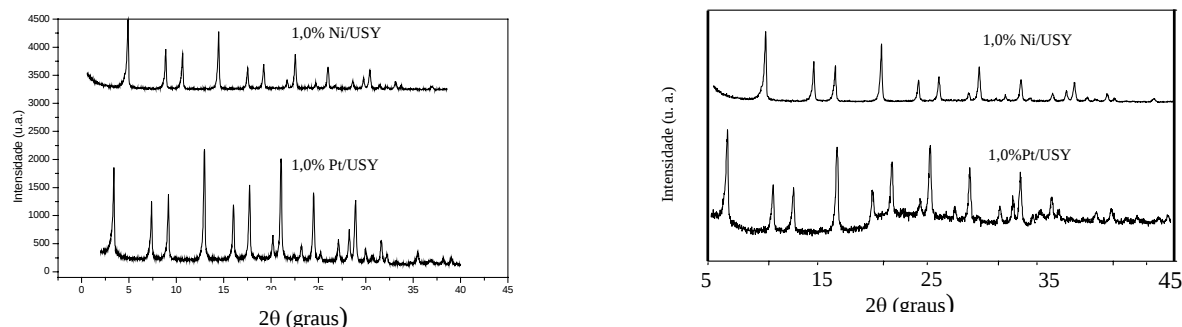


Figura 1. Difratogramas das amostras contendo níquel e platina (a) antes e (b) após a transalquilação do trimetilbenzeno.

As curvas obtidas nos experimentos de redução à temperatura programada dos catalisadores, com 1,0% de níquel e 1,0% de platina, estão mostradas na Figura 2 (a e b). Observa-se na Figura 2 (a) a formação de um pico de redução na amostra contendo níquel na faixa de temperatura que inicia variando entre 500 a 563°C, os íons Ni^{2+} estão localizados em sua maioria na grande cavidade. Na Figura 2 (b), pode-se observar a presença de dois picos, o primeiro deles, que ocorre na faixa de 250 a 430 °C, que pode ser atribuído à redução de espécies Pt^{2+} , localizados na grande cavidade, e o segundo pico pode ser devido à redução dos íons localizados na cavidade sodalita em concordância com outros trabalhos (Halgeri e Das, 1999).

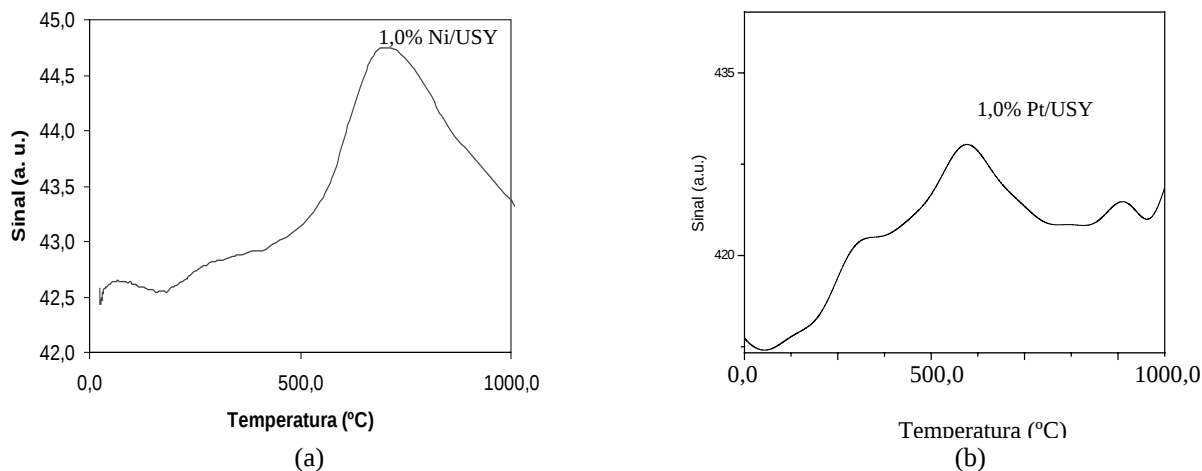


Figura 2. Perfis de TPR das amostras contendo (a) níquel e (b) platina.

A Figura 3 mostra a conversão do benzeno em função do tempo de reação sobre os catalisadores (USY, 1,0%Pt/USY e 1,0%Ni/USY). Nota-se que a zeólita USY apresenta uma elevada atividade catalítica, no início da reação, que diminui acentuadamente ao longo do tempo, sendo completamente desativada, ao final de 10 h de reação. Adicionando-se platina e o níquel a esse catalisador, observa-se que a desativação do catalisador é mais lenta com a platina, e mais intensa em relação ao níquel. Dessa forma, o catalisador contendo platina (1,0%) apresenta um elevado valor de conversão, após 10 h de reação (cerca de 60%). Esta ação da platina pode ser atribuída ao seu poder hidrogenante, eliminando o coque e seus precursores.

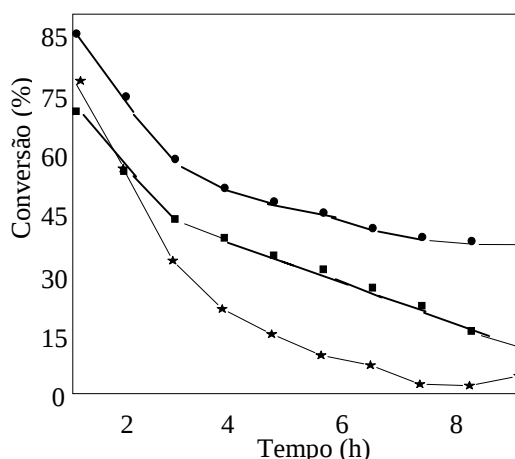


Figura 3. Conversão do benzeno em função do tempo de reação sobre os catalisadores obtidos. .

■ USY ● 1,0Pt ▲ 1,0Ni

A Tabela I mostra a seletividade dos catalisadores a xilenos, em função do tempo, na transalquilação do benzeno. Nota-se que a seletividade aumentou devido à presença da platina e o efeito foi mais intenso. Isto sugere que o níquel hidrogena também outros produtos da reação, prejudicando o rendimento do catalisador.

Tabela I. Seletividade aos xilenos em função do tempo de reação sobre os catalisadores obtidos.

Amostras	C (%)	Teor de Carbono (%)	S _{xilenos} (%)
USY	10,20	--	15,00
1,0% Ni	11,1	-	33,43
1,0% Pt	32,00	2,99	66,90

6. Conclusões

Os resultados da reação transalquilação do trimetilbenzeno com benzeno mostraram que:

- 1) com a adição do níquel a catalisadores a base de zeólita USY, houve uma diminuição da conversão em relação a zeólita pura, mas a seletividade a xilenos aumentou.
- 2) Com a adição da platina a catalisadores a base de zeólita USY, houve um aumento da conversão e seletividade a xilenos com respeito a zeólita pura. Este comportamento pode ser explicado devido a presença do metal, o que pode ser atribuído à sua capacidade hidrogenante.
- 3) Comparando-se os dois catalisadores contendo metais (1%Ni/USY e 1%Pt/USY) conclui-se que a amostra contendo 1,0 Pt/USY é mais promissora, uma vez que promove uma maior conversão e é mais seletivo a xilenos.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem à Agência Nacional de Petróleo [ANP- (PRH – 25)], à FINEP e ao CNPq pelo suporte financeiro.

8. Referências

- Alario F., Guinest M., in: Guinest M., Gilson J.P. (Eds.), *Zeolites for Cleaner Technologies*, Imperial College Press, London, v.189, 2002.
- Britto J. M.; Domingues S.M.; Valentini A.; Oliveira A. S.; Reyes P.; David J.M.; Rangel M. C., *Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul – Salvador*, 2003.
- Chen N.Y., Garwood W.E., Dwyer F.G., *Shape Selective Catalysis in Industrial Applications*, Marcel Dekker, New York, 1989.
- Dimitriu E., Hulea V., Kaliaguine S., Huang M.M., *Applied Catalysis A: General*, v.135, p.57-81, 1996.
- Fang X., Li F., Zhou Q., Luo L., *Appl. Catal A: Gen*, v.161, p.227, 1997.
- Fechete I., Caullet P., Dumitriu E., Hulea V., Kessler H., *Appl. Catal., A: General*, v.280, p.245-254, 2005.
- Forni L., Cremona G., Missineo F., Bellusi G., Perego C. and Pazzuconi G. *Appl. Catal. A-Gen*, v.121, p.261, 1995.
- Franck H.G., Standelhofer J.V., *Industrial Aromatic Chemistry*, Springer, Berlin, 1988.

Greenaway D., PEP Report 182, Stanford Research Institute Menlo Park, CA, 1987.

Guinest M., . Magnoux P, Catal. Today, v.36, p. 477, 1997.

Halgeri A. B. and Das J. *Appl.Catal. A:Gen.*, v.181, p.47, 1999.

Kuei C. J. and Eu L. J. *Zeolites* **1989**, 9, 193.

Lee Y. K., Park S. H. and Rhee H. K. *Catal. Today*. **1998**, 44, 223

Mavrodinova V., Popova M, Miháli R. M., Pál-Borbély G., Minchev Ch., journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v.220, p. 239-246, 2004.

Roldán R., Romero F.J., Jiménez C., Borau V., Marinas J. M., Appl. Catal. A: General, v. 266 p.203-210, 2004.

Salavati-Niasari, M. Nanoscale microreactor-encapsulation 14-membered nickel (II) hexamethyl tetraaza: synthesis, characterization and catalytic activity, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 229, 159-164, 2005.

Streitwieser A., Reif L., J. Am. Chem. Soc. V.82, p. 5003, 1960.

Sulikowski B., Rachwalik R., Appl. Catal. V.256, p.173, 2003.

The 1991 World Petrochemical Industry Survey-Aromatics, Parpinelli TECNON srl, Milan, Italy, 1991.

Tsai T.; Liu S.; Wang I. Ikai; Appl. Catal. A: General, v.181, p.355, 1999.

Zheng J, Schmauke T., Roduner E., J. Dong L., Xu Q. H., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v.171, p.181, 2001.