

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Avaliação dos Efeitos da Temperatura e Velocidade Espacial na Conversão de Metanol a Propileno

AUTORES:

Pedro Maia Araújo; Mônica Antunes Pereira da Silva

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 7º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 7º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 27 a 30 de outubro de 2013, em Aracaju-SE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 7ºPDPETRO.

AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DA TEMPERATURA E VELOCIDADE ESPACIAL NA CONVERSÃO DE METANOL A PROPENO

Abstract

Propylene is an important chemical, being responsible for the production of polypropylene, acrylonitrile and propylene oxide. The methanol to propylene (MTP) process is a possible route to produce propylene from methanol. This work evaluated the effects of P, Ce and W addition on an HZSM-5 zeolite, as well as temperature and weight hourly space velocity (WHSV) on product distribution of methanol conversion to propylene using a fixed bed reactor. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, nitrogen adsorption and temperature-programmed desorption. The addition of promoters decreased the total acidity and affected product distribution of methanol conversion. Using lower temperatures has improved yield and productivity of propylene. On the other hand, increasing the WHSV has reduced yield and productivity of all catalysts, except WZSM-5.

Introdução

O propileno é um dos intermediários mais importantes da indústria petroquímica, sendo utilizado na produção de polipropileno, acrilonitrila e óxido de propileno (LIN *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2009). Desses produtos, o polipropileno é o que apresenta o maior crescimento em consumo e requer cerca de 60% do propileno produzido mundialmente (KOEMPEL e LIEBNER, 2007). Esse crescimento está gerando problemas de abastecimento de propileno, pois, as tecnologias de produção mais utilizadas atualmente não conseguem suprir as necessidades do mercado (DATH *et al.*, 1989; ZHAO *et al.*, 2007).

Atualmente, o propileno é produzido principalmente como subproduto do craqueamento a vapor da nafta e das unidades de craqueamento catalítico fluidizado (FCC). Esses processos, no entanto, não são focados na produção de propileno, apresentando, portanto, desvantagens. O processo FCC gera pouco propileno mesmo com o uso da zeólita ZSM-5 como catalisador. O craqueamento a vapor da nafta, por sua vez, produz o dobro da quantidade de propileno em etileno, além de exigir um investimento inicial alto e de usar uma matéria-prima (nafta) cara. Além das dificuldades operacionais, essas duas rotas utilizam o petróleo na produção, sendo suscetíveis, conseqüentemente, a sua disponibilidade e oscilações de preço (LIN *et al.*, 2009; DATH, 1989).

Uma possível rota alternativa para a produção de propileno é o processo MTP (metanol para propileno). Esse processo foi desenvolvido pela Lurgi usando a ZSM-5 como catalisador em um reator de leito fixo (DATH *et al.*, 1989). A principal vantagem desse processo está na sua matéria-prima: o metanol. O metanol pode ser obtido a partir do gás de síntese, que por sua vez é formado na reforma a vapor do gás natural ou na gaseificação de materiais carbonáceos, como o carvão. Essa tecnologia está madura e é amplamente empregada (STÖCKER, 1999; TRAVALLONI *et al.*, 2008).

O processo MTP tem sido foco de diversos estudos, entretanto, ainda não há um consenso sobre o mecanismo dessa reação. Segundo Stöcker (1999), mais de 20 mecanismos já foram propostos. Atualmente, o mais aceito pelos pesquisadores é o “hydrocarbon pool” (piscina de hidrocarboneto). Chang *et al.* (1979) mostraram baixas pressões parciais de metanol favorecem a formação de olefinas e diminuem a formação de aromáticos. Prinz e Riekert (1988) reportaram que a razão propileno/etileno diminui com a conversão do metanol e aumenta com a diminuição do tamanho de partícula do catalisador. Chen *et al.* (2005) observaram que o aumento da pressão parcial de metanol aumenta a seletividade para etileno.

Além das condições operacionais, as propriedades físico-químicas da zeólita influenciam o processo. Chang *et al.* (1984) sugerem que a combinação de baixa acidez do catalisador e altas

temperaturas maximizam a produção de olefinas. Rommanikov *et al.* (1985) sugeriram que a síntese de olefinas a partir do metanol depende fortemente da densidade e da força dos sítios ácidos presentes. Firoozi *et al.* (2009) mostraram que a HZSM-5 com nanopartículas apresentou maior atividade, estabilidade e seletividade a propileno que a tradicional zeólita com micropartículas.

Uma forma de modificar essas características é através da promoção do catalisador com outros elementos. Liu *et al.* (2009) testaram diversos promotores, entre os quais se destacaram no rendimento em propileno o fósforo, o tungstênio, o cério, o manganês e o ferro. Abramova (2010) avaliou a incorporação de magnésio, lantânio e zinco na ZSM-5 e observou um efeito promotor na seletividade e rendimento de propileno e etileno.

O objetivo deste trabalho foi estudar como as incorporações de fósforo, tungstênio e cério à HZSM-5 influenciam a conversão de metanol a propileno. Além disso, os efeitos da temperatura e da velocidade espacial foram avaliados na distribuição de produtos da conversão de metanol.

Metodologia

A primeira etapa da preparação foi uma troca iônica partindo de uma zeólita NaZSM-5 comercial. Uma suspensão com razão 50mL de solução 2M NH_4Cl por grama de catalisador foi adicionada a um evaporador rotativo, onde foi agitada por duas horas. Após a agitação, foi realizada uma filtração a vácuo e lavagem com água quente. Este procedimento foi realizado duas vezes. Após a segunda lavagem, o catalisador foi seco em estufa a 120°C por 12h e, em seguida, calcinado a 500°C por 5h empregando uma vazão de nitrogênio de 200mL/min. Essa amostra foi denominada HZ.

A incorporação de metais à HZ foi realizada pelo método de impregnação úmida. Nesta etapa, adicionou-se 2% em massa de fósforo, tungstênio e cério ao catalisador HZ. Para tal, foram utilizados ácido fosfórico, tungstato de amônio e nitrato de cério e os catalisadores foram nomeados, respectivamente, PZ, WZ e CeZ. Um balão contendo uma suspensão de precursor e HZ, com pH ajustado em 5,0, foi acoplado a um evaporador rotativo, permanecendo sob agitação durante 12h. Em seguida, a suspensão foi seca a 80°C sob vácuo. O catalisador impregnado foi seco em estufa por 12h a 120°C e depois, calcinado a 550°C por 5h usando uma vazão de 200mL/h de ar.

A difração de raios X (DRX) dos catalisadores calcinados foi realizada em um Miniflex (Rigaku), usando radiação $\text{CuK}\alpha$. A faixa de análise utilizada foi $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$ e o passo foi de $0,05^\circ/\text{min}$. A análise textural dos catalisadores foi realizada, por adsorção física de N_2 a -196°C , em um equipamento Tristar 3000 da Micromeritics. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 300°C por 18h.

As análises de dessorção à temperatura programada (TPD- NH_3) foram realizadas em uma unidade multipropósito, com a adsorção de uma mistura 4% NH_3/He (60 mL/min) durante 30 min a 100°C. A dessorção de NH_3 ocorreu entre 100°C e 550°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$), com uma vazão de He de 60mL/min, sendo analisado o fragmento $m/e=15$ por um espectrômetro de massas. Previamente, os catalisadores foram submetidos a um tratamento *in situ* a 500°C ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) por 1h com He (30mL/min).

A conversão de metanol foi estudada em um reator tubular de leito fixo operando à pressão atmosférica. A pressão parcial do metanol foi definida em 18kPa e ele foi alimentado à unidade através de uma bomba seringa BBRAUN, sendo vaporizado a 200°C. Os efeitos da temperatura e da velocidade espacial na distribuição dos produtos da conversão do metanol foram avaliados. Antes da reação, os catalisadores foram pré-tratados *in situ* empregando He (35mL/min), conforme o seguinte programa térmico: aquecimento da temperatura ambiente até 500°C, com a taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e patamar a 500°C por 1 h. Os produtos de reação foram analisados em linha por cromatografia em fase

gasosa, em um equipamento HP 6890 Plus, dotado de uma coluna HP-PLOT Q e detectores de ionização de chama (FID) e condutividade térmica (TCD).

Foram realizados três grupos de experimentos, nos quais os catalisadores foram avaliados em termos de conversão do metanol, rendimento em propileno e produtividade acumulada de propileno ao longo da reação. No primeiro grupo, a temperatura foi mantida em 550°C e a velocidade espacial em 20h⁻¹. No segundo grupo, a temperatura ficou em 550°C e a velocidade espacial em 50h⁻¹. E, no terceiro grupo, a temperatura foi 450°C e a velocidade espacial 20h⁻¹.

A velocidade espacial do metanol (WHSV), o rendimento (R) e as produtividades instantânea (PI) e acumulada (PA) de propileno foram calculados de acordo com as seguintes equações:

$$WHSV = \frac{\text{vazão mássica de metanol}}{\text{massa de catalisador no leito}}$$

$$R = \frac{\text{massa de metanol consumida para formar propileno}}{\text{massa de metanol alimentada}}$$

$$PI = \frac{R \times WHSV \times f \times \text{massa molecular do propileno}}{\text{massa molecular do metanol}}$$

onde f é a razão molar estequiométrica de propileno para metanol (1/3).

$$PA = \int_{\text{tempo inicial}}^{\text{tempo final}} PI \, dt$$

Resultados e Discussão

Os difratogramas dos catalisadores calcinados estão apresentados na Figura 1. Nota-se a presença de três picos intensos característicos, situados em $2\theta = 23^\circ$ - 24° confirmando uma estrutura do tipo MFI (LU *et al.*, 2003). Os difratogramas não apresentaram picos largos, correspondentes a fases amorfas, o que indica a ausência de impurezas detectáveis. A adição de P, W e Ce não alterou a estrutura MFI da HZSM-5. Nas amostras impregnadas, não foi possível identificar picos característicos de fases dos elementos, o que sugere uma elevada dispersão das espécies promotoras na zeólita. No entanto, a Figura 1 indica que o grau de cristalinidade diminuiu com a adição dos promotores, devido à redução na intensidade dos picos característicos da estrutura MFI (entre 22° e 25°). O tamanho do cristalino foi calculado com base no pico a 23° . A cristalinidade e o tamanho do cristalito estão apresentados na Tabela 1. A diminuição da cristalinidade é mais significativa para a CeZ. O tamanho do cristalito, por outro lado, não foi influenciado pela adição de promotores.

Tabela 1. Cristalinidade relativa e tamanho de cristalito.

Amostra	HZ	PZ	WZ	CeZ
Cristalinidade relativa (%)	100	90	95	83
Tamanho do cristalito (nm)	38	38	38	39

A diminuição na cristalinidade da PZ provavelmente foi causada pela reação do fósforo com a ligação Si-O-Al que gera espécies de Al fora da rede cristalina (ZHUANG *et al.*, 2004). No caso da CeZ, existem duas possíveis explicações: a radiação foi absorvida pelo Ce e, portanto, não foi difratada (RAUSCHER *et al.*, 1999) ou houve a entrada de Ce nos poros, diminuindo a intensidade do sinal (LI *et al.*, 2006).

Os perfis de dessorção de amônia, fornecidos pela análise TPD, estão exibidos na Figura 2. Assim como ocorreu no DRX e BET, a zeólita PZ apresentou propriedades semelhantes à CeZ. A

impregnação provocou uma diminuição na acidez da zeólita, reduzindo principalmente os sítios ácidos fortes. Na Tabela 2 estão apresentadas as densidades dos sítios ácidos de cada catalisador.

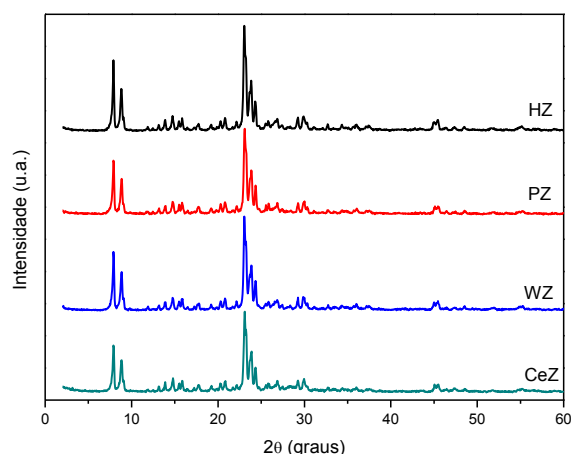


Figura 1. Difratogramas dos catalisadores.

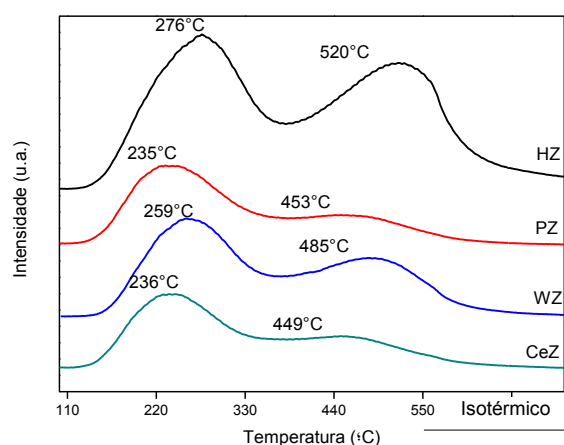


Figura 2. Perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores.

A desativação dos catalisadores está fortemente relacionada à presença e densidade dos sítios ácidos fortes. Isso ocorre porque esses sítios ácidos fortes catalisam as reações de ciclização e aromatização, as principais responsáveis pela formação de coque (LIU *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2008). Além disso, esses sítios ainda promovem transferência de hidrogênio, que podem transformar o propileno em propano (SONG *et al.*, 2010). Desta forma, catalisadores com menor densidade de sítios ácidos fortes provavelmente apresentam maior estabilidade.

Tabela 2. Propriedades ácidas dos catalisadores.

Amostra	HZ	PZ	WZ	CeZ
Sítios ácidos fracos	704 (34,3)	448 (53,6)	305 (31,0)	524 (49,2)
Sítios ácidos moderados	378 (18,4)	163 (19,5)	154 (15,7)	174 (16,4)
Sítios ácidos fortes	970 (47,3)	226 (27,0)	524 (53,3)	366 (34,4)
Sítios ácidos totais	2052	836	983	1064

Sítios fracos: 100°C a 300°C, sítios moderados: 300°C a 400°C, sítios fortes: 400°C a 550°C. Todos os sítios estão medidos em $\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ de catalisador. Entre parênteses estão as percentagens de cada tipo sítio.

As propriedades texturais dos catalisadores estão na Tabela 3. É possível perceber que a adição de P e Ce provocou uma diminuição da área específica e do volume de poros, enquanto a adição de W não modificou significativamente essas características.

Tabela 3. Propriedades texturais

Amostra	HZ	PZ	WZ	CeZ
Área específica (m^2/g)	353	261	350	254
Volume de microporos (cm^3/g)	0,16	0,12	0,16	0,12
Volume de mesoporos (cm^3/g)	0,015	0,019	0,022	0,019

Os principais produtos da conversão de metanol foram propileno, etileno e dimetil éter (DME). Os outros subprodutos foram classificados em três categorias: compostos com quatro carbonos, com cinco carbonos e com seis ou mais carbonos.

A Figura 3 apresenta a conversão de metanol em função do tempo para os três grupos de experimentos. É possível perceber que a conversão é diminuí quando WHSV aumenta, como previsto, devido ao menor tempo de contato do metanol com o catalisador. O aumento da temperatura favoreceu a desativação dos catalisadores. Isso provavelmente foi causado porque as temperaturas maiores favorecem as reações paralelas responsáveis pelo coque. Em todas as condições testadas, o catalisador PZ foi o mais estável. A WZ apresentou bom resultado inicial, mas foi a que mais desativou. A HZ foi a mais afetada pela WHSV maior, mostrando uma desativação logo no começo da reação. A CeZ apresentou as menores conversões iniciais (15 min), mas foi pouco desativada ao longo do tempo.

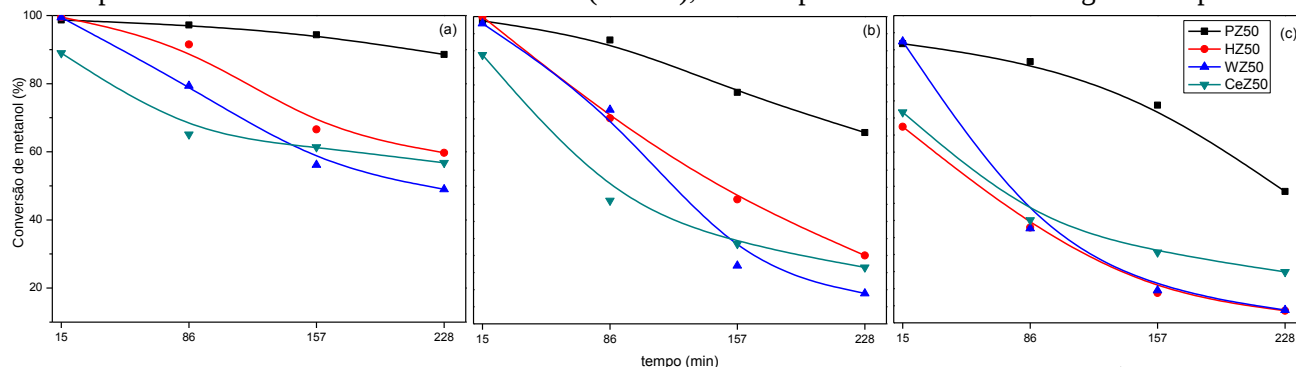


Figura 3. Efeito da temperatura e da WHSV na conversão de metanol. (a) 450°C e 20h⁻¹, (b) 550°C e 20h⁻¹, (c) 550°C e 50h⁻¹

A Figura 4 mostra o rendimento em propileno em função do tempo de reação para as condições estudadas (20h⁻¹ e 450°C, 20h⁻¹ e 550°C, 50h⁻¹ e 550°C). Como previsto, a utilização de temperaturas menores favoreceu o rendimento em propileno, devido à menor desativação. Assim como o aumento da WHSV diminuiu o rendimento em propileno, devido ao menor tempo de contato. A PZ apresentou melhor rendimento, enquanto os outros catalisadores só produziram propileno no início da reação. A WZ foi indiferente às variações da WHSV.

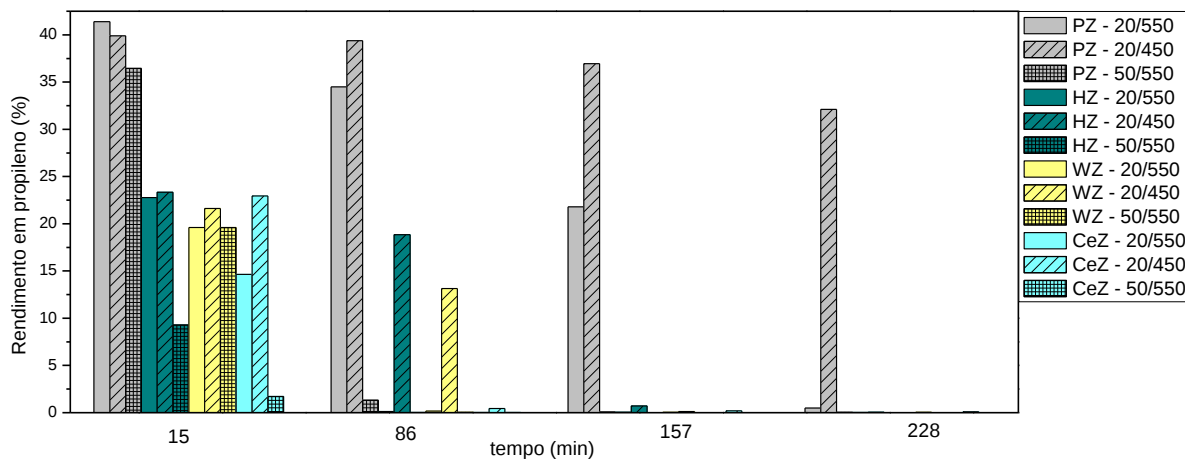
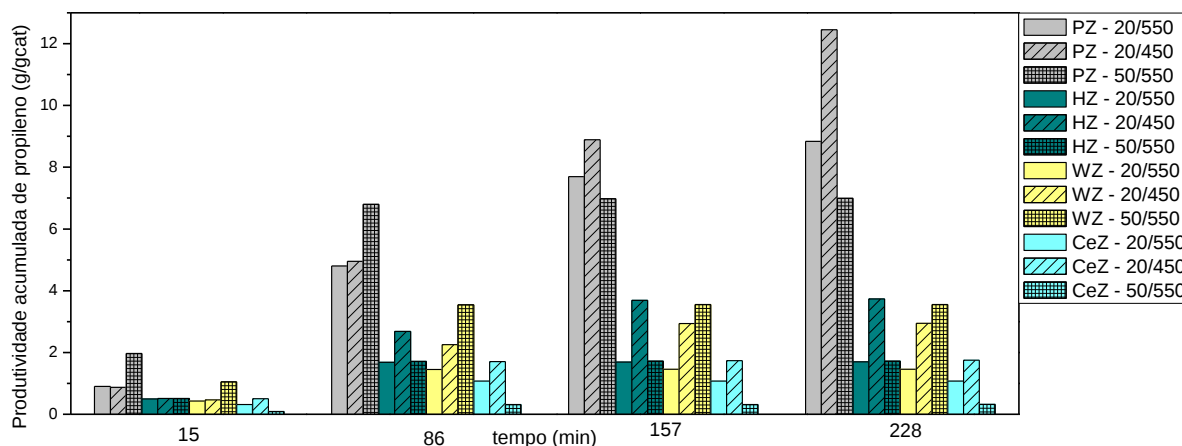


Figura 4. Efeito da temperatura e da WHSV no rendimento em propileno.

A Figura 5 revela a produtividade acumulada de propileno em função do tempo. A diminuição da temperatura favoreceu a produtividade acumulada de propileno. Por outro lado, o aumento da WHSV favoreceu a formação de propileno para a WZ, mas reduziu a produtividade acumulada de propileno para a HZ e CeZ. Esse comportamento distinto pode ser explicado pelas características das zeólitas. A HZ, como é a mais ácida, provavelmente foi capaz de catalisar as reações de alquilação e aromatização mesmo com o pequeno tempo de contato, desativando mais rapidamente. Quanto ao catalisador CeZ, é possível que o cério tenha provocado uma obstrução estérica que foi mais significativa nessa condição, já que o menor tempo de contato dificultou o acesso do metanol nos sítios ativos. No caso da PZ, no início do processo, o aumento do WHSV aumentou a produtividade de

propileno, no entanto, nessa condição ela desativou mais rapidamente, reduzindo a produtividade acumulada no final do processo.



O comportamento dos catalisadores está de acordo com a caracterização. A superioridade da PZ pode ser explicada através da acidez: ela apresenta uma menor densidade de sítios ácidos fortes, desfavorecendo as reações de aromatização e ciclização e aumentando a estabilidade. No entanto, a CeZ, apesar de ter propriedades ácidas semelhantes, possivelmente teve seus poros obstruídos durante a impregnação, impedindo o acesso da molécula de DME desfavorecendo o mecanismo “*hydrocarbon pool*”. A WZ e a HZ apresentaram resultados similares, indicando que, possivelmente, a distribuição de sítios ácidos seja mais importante que a densidade total de sítios ácidos, na conversão de metanol.

Conclusões

A incorporação de P, Ce e W diminuiu a densidade e força dos sítios ácidos. A diminuição da acidez aumentou a estabilidade e a seletividade da PZ, pois desfavoreceu a ocorrência de reações paralelas. A impregnação com Ce pode ter causado obstrução nos poros e dificultado o acesso aos sítios ativos. O comportamento semelhante entre a WZ e a HZ são um indicativo que a força dos sítios ácidos influencia mais a distribuição de produtos do que a densidade total de sítios ácidos. O aumento da temperatura favoreceu a formação de coque, diminuindo a estabilidade. A elevada densidade e força dos sítios ácidos da HZ e a dificuldade de acesso aos sítios ácidos da CeZ podem ter contribuído para a diminuição da produtividade em propileno com o aumento da velocidade espacial.

Agradecimentos

À ANP, à FINEP, ao CNPq e ao PRH-13 pelo apoio financeiro ao aluno Pedro Maia Araújo. Ao Labtech pelas análises de difração de raios X e dessorção de amônia à temperatura programada. Ao GreenTec pela análise de adsorção de nitrogênio.

Referências Bibliográficas

- ABRAMOVA, A. V. Development of catalysts based on pentasil-type zeolites for selective synthesis of lower olefins from methanol and dimethyl ether. *Catalysis in Industry*, v. 1, n. 4, p. 267–277, 2009.
- CHANG, C. D. et al. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts: II. Pressure effects. *Journal of Catalysis*, v. 56, p. 169-173, 1979.

- CHANG, C. D. et al. Methanol conversion to olefins over ZSM-5: I. Effect of temperature and zeolite $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Catalysis*, v. 86, p. 289-296, 1984.
- CHEN, J. Q. et al. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. *Catalysis Today*, v. 106, p. 103–107, 2005.
- DATH, J.P. et al. Production of propylene. WO1999029805 A1. 7 dez. 1988, 17 jun. 1989.
- FIROOZI, M. et al. The effect of micro and nano particle sizes of H-ZSM-5 on the selectivity of MTP reaction. *Catalysis Communications*, v. 10, p. 1582–1585, 2009.
- KOEMPEL, H.; LIEBNER, W. Lurgi's methanol to propylene (MTP®) report on a successful commercialization. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 167, p. 261-267, 2007.
- LI, B. Structure and acidity of Mo/ZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 88, p. 244–253, 2006.
- LIN, B. et al. Catalytic conversion of ethylene to propylene and butenes over H-ZSM-5. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 10788-10795, 2009.
- LIU, J. et al. Methanol to propylene: Effect of phosphorus on a high silica HZSM-5 catalyst. *Catalysis Communications*, v. 10, p. 1506-1509, 2009.
- LU, R. et al. Properties and characterization of modified HZSM-5 zeolites. *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 12, p. 56-62, 2003.
- PRINZ, D.; RIEKERT, L. Formation of ethene and propene from methanol on zeolite ZSM-5: I. Investigation of rate and selectivity in a batch reactor. *Applied Catalysis*, v. 37, p. 139-154, 1988.
- RAUSCHER, M. et al. Preparation of a highly active Fe-ZSM-5 catalyst through solid-state ion exchange for the catalytic decomposition of N_2O . *Applied Catalysis A: General*, v. 184, p. 249-256, 1999.
- ROMANNIKOV, V. N. et al. Selectivity of B, Al and Ga Silicates of ZSM-5 zeolite structure in olefin synthesis from methanol. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, v. 29, n. 1, p. 85-91, 1985.
- SONG, Z. et al. Phosphorus-modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene. *Applied Catalysis A: General*, v. 384, p. 201–205, 2010.
- STÖCKER, M. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, p. 3–48, 1999.
- TRAVALLONI, L. et al. Methanol conversion over acid solid catalysts. *Catalysis Today*, v. 133–135, p. 406–412, 2008.
- ZHAO, G. et al. Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C4-olefin cracking reactions to produce propylene. *Journal of Catalysis*, v. 248, p. 29-37, 2007.
- ZHU, Q. et al. Activation of hydrocarbons on acidic zeolites: superior selectivity of methylation of ethene with methanol to propene on weakly acidic catalysts. *Chemical Communications*, v.41, p. 5164-5166, 2008.
- ZHUANG, J. et al. Solid-state MAS NMR studies on the hydrothermal stability of the zeolite catalysts for residual oil selective catalytic cracking. *Journal of Catalysis*, v. 228, p. 234–242, 2004.