

Resumo da Dissertação apresentada a COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DESIDRO-AROMATIZAÇÃO DO METANO EMPREGANDO CATALISADORES DE CARBETO DE MOLIBDÊNIO SUPORTADOS EM HMCM-22 E HZSM-5.

Bárbara Thomazelli Marques de Oliveira

Maio/2008

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

José Luiz Fontes Monteiro

Programa: Engenharia Química

Rotas químicas adequadas para a ativação do metano e a produção de compostos de maior valor agregado são limitadas e a sua concretização constitui um desafio para a química da conversão do gás natural. Embora progressos significativos tenham sido alcançados na reação de desidro-aromatização do metano, severas limitações termodinâmicas, baixas conversões, formação de coque e conseqüente desativação do catalisador permanecem como principais obstáculos para a sua implementação industrial. Mo/HZSM-5 permanece entre os catalisadores mais promissores e a adição de um segundo metal promotor se mostrou capaz de melhorar a sua atividade e a seletividade a benzeno. O presente estudo teve como objetivo principal investigar catalisadores à base de Mo suportados em HZSM-5 e HMCM-22 com a incorporação de um segundo metal, Pt, e diferentes gases (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) na corrente de alimentação, comparando as taxas de consumo de metano, formação de produtos e estabilidade dos mesmos na reação. Os catalisadores estudados foram: 2%Mo/HZSM-5, 0.5%Pt2%Mo/HZSM-5, 1%Pt2%Mo/HZSM-5, 2%Mo/HMCM-22, 0.5%Pt2%Mo/HMCM-22, 1%Pt2%Mo/HMCM-22.

Os catalisadores foram sintetizados utilizando-se o método de impregnação ao ponto úmido, e caracterizados por diversas técnicas. Os testes catalíticos foram realizados a 973K, 1atm e velocidade espacial de  $74 \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}$ . Mesmo após a incorporação dos metais não houve uma mudança significativa nos valores da área superficial indicando que os metais não bloquearam os canais da zeólita. As análises de fluorescência revelaram teores reais de metais próximos aos nominais. Os difratogramas de raios-X mostraram uma boa dispersão das partículas de  $\text{MoO}_3$  e revelaram o pico característico de  $\text{PtO}_2$  em  $2\theta=40^\circ$ . Os espectros de DRS evidenciaram a presença de espécies  $\text{Mo}^{+6}$  tetraédricas isoladas no catalisador  $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$  mesmo quando a Pt foi adicionada ao sistema. Os ensaios de TPR evidenciaram que a adição de Pt ao catalisador  $\text{Mo}/\text{HZSM-5}$  diminuiu a temperatura de redução do molibdênio devido ao fenômeno de derramamento do hidrogênio. Pelos testes catalíticos verificou-se que os catalisadores com Pt apresentaram menor atividade, menor formação de benzeno e aumento da formação de eteno. A adição de  $\text{CO}_2$  ao sistema influenciou de formas diferentes o desempenho das zeólitas: enquanto que para a  $\text{HMCM-22}$  houve uma diminuição de atividade, para a  $\text{HZSM-5}$  houve uma melhora da atividade inicial, porém o sistema também sofreu desativação. Com a adição do  $\text{H}_2$  à carga os catalisadores se comportaram de forma semelhante, havendo um aumento considerável na estabilidade de reação, embora a taxa de formação de aromáticos tenha sido menor.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

METHANE DEHYDRO-AROMATIZATION EMPLOYING MOLIBDENUM CARBIDE  
CATALYSTS SUPPORTS WITH HMCM-22 E HZSM-5.

Bárbara Thomazelli Marques de Oliveira

May/2008

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

José Luiz Fontes Monteiro

Department: Chemical Engineering

Appropriate chemical routes for the activation of the methane and the production of composed of larger joined value they are limited and his materialization constitutes a challenge for the chemistry of the conversion of the natural gas. Although significant progresses have been reached in the reaction of dehydro-aromatization of the methane, severe limitations thermodynamic, low conversions, bun formation and consequent deactivation of the catalyst stay as main obstacles for his industrial implementation. Mo/HZSM-5 stays between the most promising catalysts and a second metal promoter's addition was shown capable to improve his/her activity and the selectivity to benzene. The present study had as main objective to investigate catalysts to the base of Millstone supported in HZSM-5 and HMCM-22 with the incorporation of a second metal, Pt, and different gases (CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>) in the feeding current, comparing the taxes of consumption of methane, formation of products and stability of the same ones in the reaction. The studied catalysts were: 2%Mo/HZSM-5, 0.5%Pt2%Mo/HZSM-5, 1%Pt2%Mo/HZSM-5, 2%Mo/HMCM-22, 0.5%Pt2%Mo/HMCM-22, 1%Pt2%Mo/HMCM-22. The catalysts were

synthesized being used the impregnation method to the humid point, and characterized by several techniques. The catalytic tests were accomplished to 973K, 1atm and space speed of 74 mol.g<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. Even after the incorporation of the metals there was not a significant change in the values of the superficial area indicating that the metals didn't block the channels of the zeolite. The fluorescence analyses revealed real tenors of close metals to the nominal ones. The XRD showed a good dispersion of the particles of MoO<sub>3</sub> and they revealed the characteristic pick of PtO<sub>2</sub> in 2θ =40°. The spectra of DRS evidenced the presence of species Mo<sup>+6</sup> isolated tetrahedric in the catalyst same Mo/HZSM-5 when Pt was added to the system. The rehearsals of TPR evidenced that the addition of Pt to the catalyst Mo/HZSM-5 reduced the temperature of reduction of the Mo due to the phenomenon of spilling of the hydrogen. For the catalytic tests it was verified that the catalysts with Pt presented smaller activity, smaller formation of benzene and increase of the etene formation. The addition of CO<sub>2</sub> to the system influenced in different ways the acting of the zeolites: while for HMCM-22 there was an activity decrease, for HZSM-5 there was an improvement of the initial activity, however the system also suffered deactivation. With the addition of H<sub>2</sub> to the load the catalysts behaved in a similar way, having a considerable increase in the reaction stability, although the formation rate of aromatic has been smaller.