

F. RAMÓA RIBEIRO

Grupo de Estudos de Catálise Heterogénea
Instituto Superior Técnico
1096 Lisboa Codex
Av. Rovisco Pais



OS ZEÓLITOS NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA *

We report some important applications of zeolite catalysts in industrial process of petroleum refining and petrochemistry.

The acid properties of zeolite Y and mordenite, as well as their high capacity of ion exchange, allowing the introduction of noble metal cations presenting hydrogenating properties, explain the growing application in processes such as cracking and hydrocracking.

The molecular shape-selective catalytic properties of zeolite ZSM-5 and the high resistance to coke deposition are the basis for its application in the hydroisomerization of C₈ aromatics, disproportionation of toluene and the methanol-to-gasoline conversion.

* Comunicação convidada proferida no 7.º Encontro da Sociedade Portuguesa de Química, realizado em Lisboa (9-14 de Julho de 1984).

1 — INTRODUÇÃO

Os processos catalíticos de refinação do petróleo e petroquímica têm evoluído de forma notável ao longo dos últimos anos, para o que muito tem contribuído a utilização crescente dos zeólitos como catalisadores.

O primeiro sucesso dos zeólitos na indústria petrolífera aconteceu na década de 60, substituindo as sílica-aluminas amorfas no cracking catalítico em leito fluidizado.

Actualmente, conhecem-se mais de 30 zeólitos naturais e uma centena de zeólitos obtidos por síntese, embora só alguns como o zeólito Y, mordenite e ZSM-5 tenham interesse industrial.

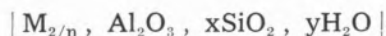
Os zeólitos têm centros ácidos que catalisam reacções de cracking e isomerização, podendo por permuta iónica introduzir-se catiões metálicos que favorecem reacções de hidrogenação. Estas propriedades explicam a enorme aplicação dos catalisadores zeolíticos na indústria petrolífera [1, 2], nomeadamente no cracking, hidrocracking, hidroisomerização de alcanos em C₅ e C₆, hidroisomerização de aromáticos em C₈, dismutação de tolueno, produção de gasolina a partir do metanol, etc. Existe actualmente um número elevado de centros de investigação universitários e de companhias petrolíferas que trabalham no sentido de obter catalisadores zeolíticos mais activos, selectivos e resistentes aos venenos, possibilitando assim uma notável economia de energia. Como consequência, têm-se efectuado modificações na tecnologia e nos catalisadores dos processos de refinação e petroquímicos, de modo a responder à evolução quase constante verificada no preço do petróleo bruto desde 1973.

2 — ESTRUTURA E PROPRIEDADES DOS ZEÓLITOS

Os zeólitos são silico-aluminatos cristalinos, apresentando uma estrutura muito porosa com aberturas de poros de dimensões bem definidas (3 a 10 Å) que limitam o tamanho e a forma das moléculas que podem penetrar

no seu interior. Este tipo de estruturas permite aos zeólitos efectuar a separação de moléculas e, daí, a designação de peneiros moleculares.

Os elementos estruturais de base [3] são os tetraedros $|\text{AlO}_4|^-$ e $|\text{SiO}_4|$, ligados entre si pelos vértices de oxigénio, originando assim, uma estrutura microporosa. As cargas negativas dos tetraedros $|\text{AlO}_4|^-$ são compensadas por catiões alcalinos, situados pelo menos em parte, na porosidade acessível da estrutura. A fórmula empírica é:



M — catião de compensação de valência n

x — razão atómica Si/Al

y — número de moléculas de água

Conforme o arranjo dos tetraedros assim se obtém uma grande variedade de estruturas cristalinas. Na figura 1, apresenta-se a estrutura

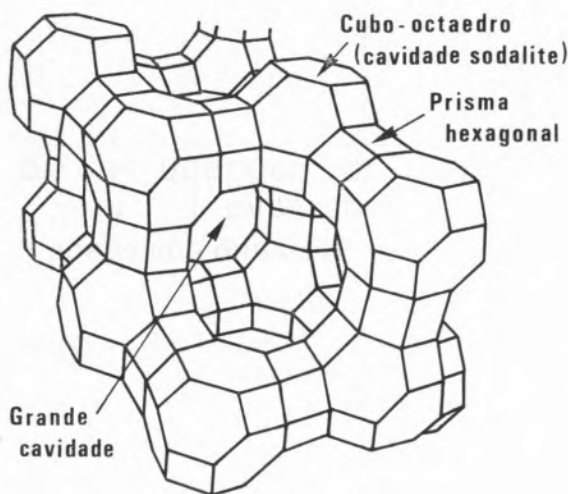


Fig. 1

Estrutura do zeólito Y.

tura do zeólito Y, que é constituída pelo empilhamento de três tipos de poliedros: prisma hexagonal, cuboctaedro (cavidade sodalite) e poliedro de 26 faces (supercavidade).

Na figura 2, mostra-se também um corte passando pelo centro das diferentes cavidades da estrutura zeolítica.

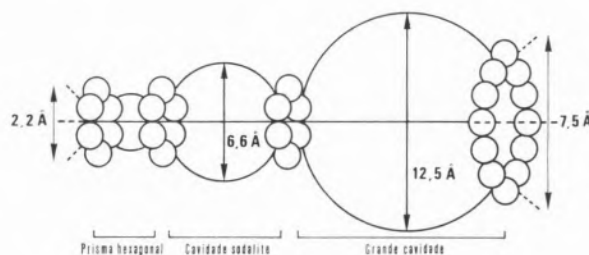


Fig. 2

Diferentes cavidades da estrutura do zeólito Y.

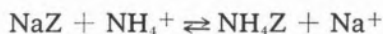
A actividade e selectividade dos zeólitos podem ser orientados de modo a catalisar reacções específicas desejadas, como consequência das suas excepcionais propriedades de que podemos salientar:

- excelente capacidade de permuta iónica
- propriedades ácidas
- elevada resistência térmica
- selectividade de forma

A excelente capacidade de permuta iónica dos seus catiões de compensação permite a introdução de diferentes catiões que serão os centros catalisadores das reacções.

Os centros ácidos de Brönsted e de Lewis podem ser obtidos por calcinação do zeólito na forma amónio, obtido por permuta iónica com um sal de amónio.

Assim, teremos:



Na^+ — catião de compensação

Z — zeólito

Por calcinação da forma NH_4Z obtém-se a forma protónica HZ e os centros de Brönsted, que podem originar centros de Lewis por calcinação (desidroxilação) a temperaturas superiores a 300°C .

Os centros ácidos de Bröensted e Lewis catalisam reacções de cracking e isomerização.

SELECTIVIDADE DE FORMA MOLECULAR

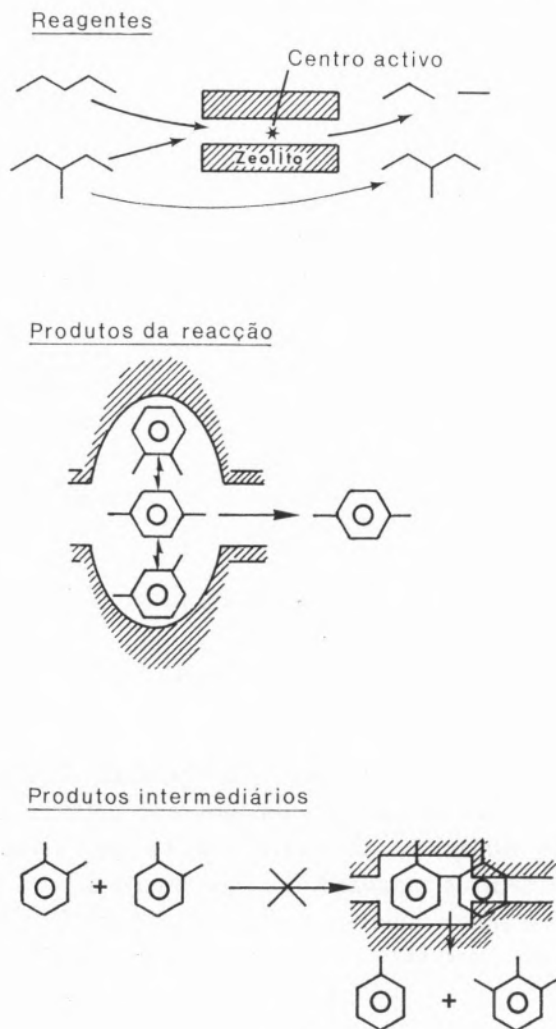


Fig. 3

Efeito da selectividade de forma molecular na catálise zeolítica (referência [5]).

Por permuta iónica podem-se introduzir cationes metálicos, que após calcinação e redução sob hidrogénio em condições seleccionadas (temperaturas e caudais) de modo a evitar a sinterização do metal e a destruição da estrutura zeolítica, originam centros metálicos que catalisam reacções de hidrogenação-desidrogenação.

Alguns zeólitos apresentam elevada estabilidade térmica que varia conforme a estrutura, a natureza dos cationes permutados e os tratamentos térmicos. Por calcinação em atmosfera húmida a temperaturas elevadas, pode-se obter a forma dita "ultra-estável" [3] do zeólito HY resistente a temperaturas superiores a 700°C.

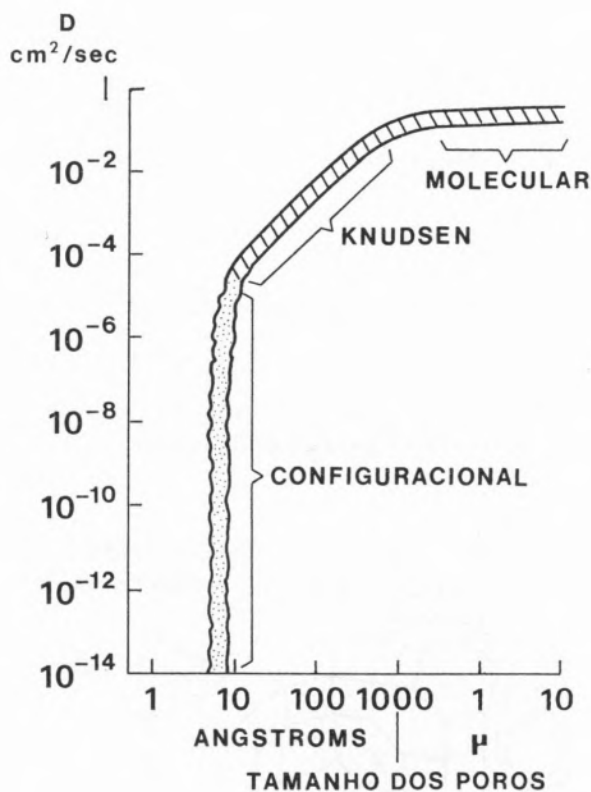


Fig. 4

Difusividade em função do tamanho dos poros num zeólito (referência [10]).

Uma das propriedades mais importantes dos zeólitos é a selectividade de forma, propriedade que foi referida pela primeira vez por Weisz e Frilette [4], em 1960, e que engloba efeitos puramente geométricos, bem como efeitos cinéticos ligados à difusão. Recentemente, Derouane [5,6] e Weisz [7] apresentaram trabalhos de revisão sobre catálise zeolítica por selectividade de forma. Como vimos o acesso aos centros catalíticos tem dimensões moleculares e, Derouane [8]

refere, nomeadamente, três tipos de selectividade de forma para reagentes, produtos intermediários e produtos de reacção.

Na figura 3, visualizam-se estes três tipos de selectividade, que têm a maior importância num grande número de processos catalíticos da indústria petroquímica, nomeadamente na produção de gasolina a partir do metanol sobre ZSM-5 [9].

No que se refere aos efeitos cinéticos ligados à difusão, os zeólitos apresentam para além das propriedades gerais dos sistemas porosos (difusão molecular e de Knudsen) a chamada difusão configuracional [10], que se faz sentir para poros de dimensões inferiores a 10 Å, conforme se indica na figura 4.

Estes efeitos difusionais são particularmente importantes no zeólito ZSM-5 (Zeolite Synthetic Mobil) que apresenta uma estrutura particular (figura 4) com dois tipos de canais — sinusoidais de abertura circular (5,4 a 5,6 Å) e rectilíneos de abertura elíptica (5,2 a 5,8 Å) — tendo os elementos de intersecção dimensões críticas da ordem dos 9 Å, que impedem a formação de poliaromáticos precursores do coque, nas reacções com hidrocarbonetos.

O zeólito ZSM-5 devido à sua estrutura particular efectua o chamado “controlo do tráfico molecular” [8]. De facto, como se verifica pela figura 5, as moléculas reagentes (P_1^0) entram pelos canais circulares, difun-

dindo-se as moléculas dos produtos de reacção (P_2^0) pelos canais elípticos. Para um zeólito com um único tipo de canais haveria contradifusão dos reagentes (moléculas dos produtos de reacção maiores do que as moléculas reagentes) que impediria a difusão dos produtos de reacção.

3 — PRINCIPAIS APLICAÇÕES NA INDÚSTRIA PETROLÍFERA

Como já referimos anteriormente, os zeólitos têm sido utilizados com enorme sucesso como catalisadores. Assim, têm mostrado elevada actividade e boa selectividade numa grande gama de reacções, desde processos que necessitam de catalisadores com elevada força iónica, até aqueles que exigem catalisadores de elevadas áreas específicas (suportes), mas propriedades não iónicas. Presentemente, a produção e consumo mundiais de zeólitos para a refinação de petróleo e petroquímica é de largas dezenas de milhares de toneladas por ano.

3.1 — REFINAÇÃO DO PETRÓLEO

Os produtos da destilação do petróleo não têm normalmente as especificações necessárias à sua utilização imediata, e daí serem

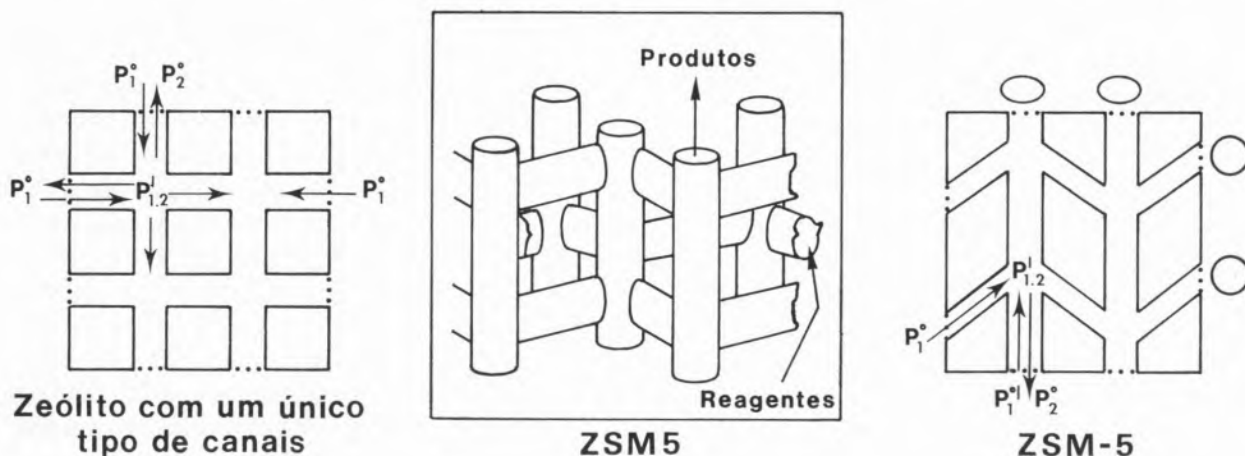


Fig. 5

Estrutura do zeólito ZSM-5, com visualização do controlo do tráfico molecular.

necessárias operações de refinação como o cracking, hidrocracking e hidroisomerização para a obtenção, nomeadamente, de carburantes de índice de octano elevado. Estes processos de refinação utilizam zeólitos como catalisadores.

3.1.1 - CRACKING CATALÍTICO

Os zeólitos começaram a ser utilizados em catálise, no cracking catalítico, como alternativa às sílica-aluminas amorfas.

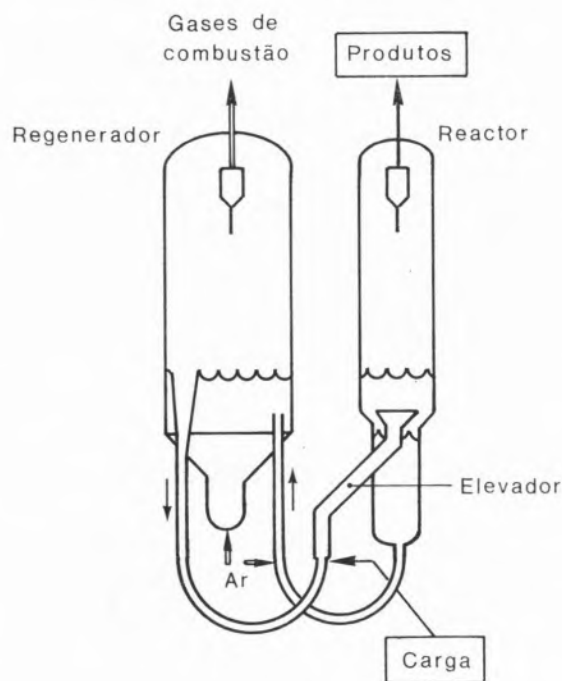


Fig. 6

Representação esquemática do processo de cracking catalítico.

O zeólito Y na forma protónica, devido à sua grande acidez apresenta uma actividade de cracking 10^4 vezes superior à das sílica-aluminas, permitindo assim temperaturas de trabalho muito baixas. Do ponto de vista estrutural, tem aberturas de poros da ordem dos 7-8 Å o que permite a passagem de alquil-aromáticos e a sua forma HY "ultra-estabilizada" [3, 11, 12] apresenta uma elevada estabilidade térmica. Esta última propriedade é

extremamente importante, pois como se indica no esquema da figura 6, no cracking catalítico industrial há uma regeneração contínua a temperaturas elevadas do catalisador zeolítico, para queima do coque depositado durante a reacção.

Mais recentemente, têm vindo a introduzir-se no zeolítico Y, catiões de terras raras como o lantânio e o cério, o que influencia as propriedades ácidas e a estabilidade do catalisador zeolítico.

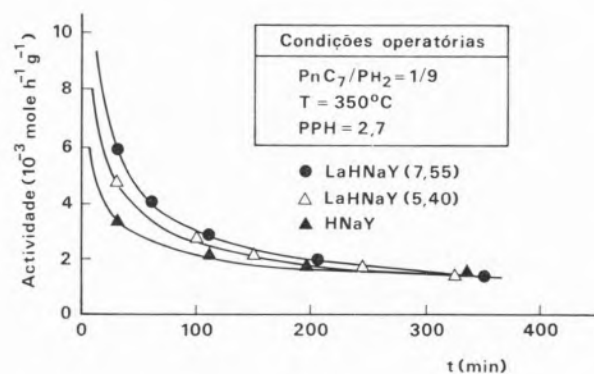


Fig. 7

Influência do teor em lantânio nos zeólitos LaHNaY, sobre a actividade de cracking do n-heptano em função do tempo.

Investigações efectuadas por F. Lemos [13, 14] permitiram tirar conclusões sobre a influência da presença de lantânio e cério na actividade do zeólito HY no cracking do n-heptano. Da observação da figura 7, ressalta a elevada actividade inicial do zeólito HY de teor mais elevado em lantânio, o que tem consequências importantes no rendimento em gasolina dos reactores de cracking catalítico de leito fluidizado que apresentam tempos de contacto muito baixos, da ordem dos segundos. Finalmente, é de salientar que a utilização dos zeólitos originou importantes modificações na tecnologia do reactor. De facto, devido à elevada actividade inicial dos catalisadores zeolíticos a reacção de cracking dá-se totalmente na tubagem (elevador) à entrada do reactor, funcionando o "reactor" como colector e separador do catalisador e dos efluentes. Essa separação deve ser bastante

rápida para evitar reacções consecutivas de cracking em produtos mais leves, e consequentemente diminuição do rendimento em gasolinas.

3.1.2 - HIDROCRACKING

O hidrocracking faz a conversão das fracções pesadas do petróleo em compostos mais valorizáveis de peso molecular mais baixo [15]. Este processo tem como principal inconveniente o consumo elevado de hidrogénio. No entanto, após a crise petrolífera de 1973, com a necessidade de converter uma maior quantidade de produtos petrolíferos pesados, várias unidades de hidrocracking têm sido implantadas na Europa e, sobretudo nos Estados Unidos.

Para o sucesso deste processo, muito contribui a utilização de catalisadores zeolíticos bifuncionais (Pd-Zeólito HY) que apresentam em relação aos catalisadores clássicos de sílica-alumina, uma maior actividade bem como uma maior resistência aos compostos azotados e sulfurados.

A desactivação destes catalisadores resulta essencialmente de:

- envenenamento da função ácida por compostos azotados
- sinterização do paládio
- deposição de coque

Para aumentar a resistência à desactivação pelo coque e, paralelamente ao que se fez com o “reforming”, têm-se vindo a efectuar investigações com catalisadores bimetálicos zeolíticos. C. Henriques [16] verificou para o hidrocracking do n-heptano, para uma gama de temperaturas de 220 a 300°C e pressão de 60 bares, que o catalisador Sn/Pd HY apresentava uma maior resistência ao envenenamento pelo coque, do que o Pd HY. Pensa-se que há um fenómeno de “spill-over” de hidrogénio induzido pelo estanho, havendo difusão no catalisador de hidrogénio atómico extremamente reactivo que vai hidrogenar as espécies precursoras de coque.

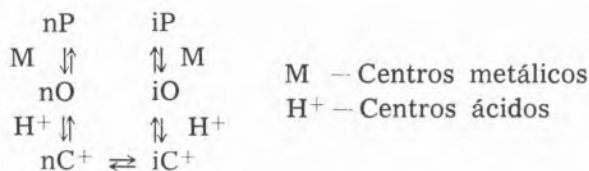
3.1.3 - HIDROISOMERIZAÇÃO

Os produtos de destilação do petróleo em C₅ e C₆ contêm cerca de 50 % de n-parafinas e um índice de octano relativamente baixo (~ 70) que não pode ser, geralmente, melhorado pelo “reforming”.

A isomerização das n-parafinas e isoparafinas, conduz a um aumento apreciável nas qualidades antidetonantes das gasolinas, evitando-se assim a adição de aditivos como alquil-chumbo que são poluentes atmosféricos.

De acordo com a termodinâmica da reacção (exotérmica), o aumento no índice de octano será tanto mais elevado [17, 18] quanto mais baixa for a temperatura da reacção. Investigações efectuadas permitiram obter catalisadores bifuncionais com um metal nobre, platina ou paládio, impregnado num zeólito ácido (mordenite ou zeólito Y), sendo activos a baixas temperaturas.

As n-parafinas são isomerizadas por um mecanismo bifuncional com intervenção sucessiva do metal e dos centros ácidos segundo o esquema reaccional:



Os centros metálicos catalisam a formação de olefinas intermediárias e os centros ácidos a sua isomerização.

Um dos pontos importantes é a determinação do teor em metal a introduzir de modo a otimizar a actividade isomerizante.

A isomerização do n-hexano [19, 23] foi estudada num reactor dinâmico à temperatura de 260°C e à pressão de 30 bares, para uma série de catalisadores PtHY e PtH mordenite com teores em platina variáveis de zero até aos valores correspondentes à saturação.

Na figura 8 compara-se as actividades isomerizantes das duas séries de catalisadores, sendo a actividade da série PtHM superior à da série PtHY.

Para baixos teores em platina, a actividade isomerizante é proporcional ao teor em metal, sendo a reacção de hidrogenação-desidrogenação a etapa limitante. Acima de teores superiores a 0,5 % (em peso) de platina, as reacções de hidrogenação tornam-se mais rápidas do que a isomerização das olefinas,

ca-se que para teores elevados em platina há um aumento da energia de activação de isomerização para os catalisadores PtHY e PtHM. Em relação à selectividade, há uma diminuição de isómeros bi-ramificados para maiores teores em platina, sendo a diminuição mais acentuada nos catalisadores PtHY.

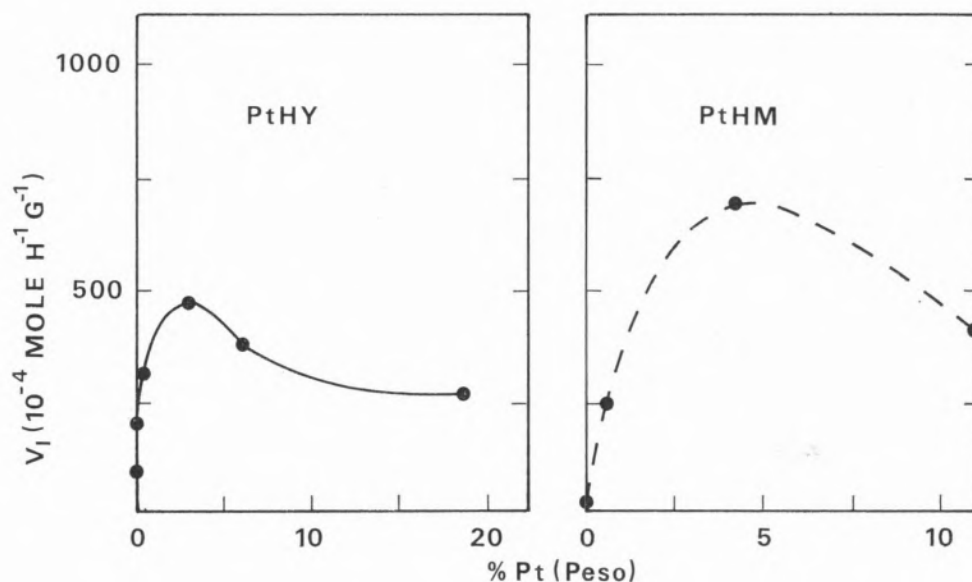


Fig. 8

Comparação da actividade isomerizante do n-hexano em função do teor em platina para as séries PtHY e PtH mordenite ($T = 260^\circ\text{C}$, $P_t = 30 \text{ b}$)

sendo a actividade independente do teor em metal. No entanto, para teores elevados em platina, pode-se observar uma diminuição da actividade isomerizante provavelmente devido a uma maior deposição de carbono, essencialmente sobre os centros metálicos [22], que se pode explicar por um aumento da actividade de hidrogenólise sobre os centros metálicos [23] que é comprovada pelas percentagens elevadas de hidrocarbonetos em C_1 e C_2 .

O aumento do teor em platina tem também enorme influência na selectividade e na energia de activação de isomerização, explicável por uma mudança do passo limitante do mecanismo bifuncional metal-ácido. Assim, verifi-

A comparação das duas séries de catalisadores mostra pois uma maior actividade e maior selectividade da série PtH mordenite. Isso explica a escolha da PtH mordenite como catalisador industrial no processo Hysomer da Shell [24] que converte hidrocarbonetos em C_5 e C_6 de baixo índice de octano, em produtos de maior índice de octano, contendo isopentanos e dimetilbutanos.

3.2 – INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

A utilização dos zeólitos, como catalisadores em processos petroquímicos, está ligada fun-

damentalmente a duas das suas propriedades que referimos anteriormente: selectividade de forma e acidez.

As principais aplicações industriais são a isomerização dos xilenos, a dismutação do tolueno em benzeno e xilenos, a alquilação do benzeno em etilbenzeno e a produção de gasolina a partir do metanol.

A Mobil desenvolveu um processo de isomerização dos xilenos com o ZSM-5, que é extremamente selectivo para o p-xileno (isómero de maior valor comercial) (fig. 3B), não havendo praticamente dismutação dos xilenos em tolueno e trimetilbenzenos, pois impede-se a formação do complexo bimolecular intermediário da reacção (fig. 3C).

Para aumentar a produção de xilenos, a partir do tolueno excedentário, faz-se a sua dismutação sobre mordenite permutada com um metal de transição.

O etilbenzeno importante para a produção do estireno, pode ser obtido por alquilação do benzeno pelo etileno em presença de ZSM-5 na forma ácida. Este zeólito apresenta enormes vantagens (selectividade, não corrosivo, etc.) em relação aos catalisadores tradicionais do tipo Friedel e Crafts.

Finalmente, uma das mais recentes aplicações dos zeólitos tipo ZSM é a produção de gasolina a partir do metanol [9]. O ZSM-5 apresenta elevada resistência à deposição de coque e é muito selectivo, sendo a gasolina rica em aromáticos e olefinas, não contendo hidrocarbonetos mais pesados do que os tetrametil-benzenos. Não existem também limitações contra-difusionais, havendo caminhos preferenciais para os reagentes e produtos de reacção (fig. 5).

Tendências futuras

A possibilidade de modificação da estrutura e composição química dos zeólitos já conhecidos (zeólito Y e mordenite), com a consequente melhoria das suas propriedades, permitirá a sua utilização crescente em processos de refinação de petróleo, nomeadamente no hidrocracking.

O aparecimento da nova classe de zeólitos tipo ZSM, com elevadas selectividades de forma e resistência à deposição de coque, abriu novas perspectivas à indústria petroquímica, com saliência para a sua utilização na conversão de metanol em gasolina.

Poderemos pois afirmar como Edith Flanigen que "the future of zeolites looks bright" [25].

Recebido 17. Setembro. 1984

REFERÊNCIAS

- [1] D.E.W. VAUGHAN, em "Properties and applications of zeolites", Ed. R.P. Townsend, The Chemical Society, London, 1980.
- [2] A.P. BOLTON, em "Zeolite Chemistry and Catalysis", Ed. J. Rabo, American Chemical Society, Washington, 1976.
- [3] D.W. BRECK, "Zeolite Molecular Sieves", J. Wiley and Sons, New York, 1974.
- [4] P.B. WEISZ, V.J. FRILETTE, *J. Phys. Chem.*, **64**, 382, 1960.
- [5] E. DEROUANE, em "Catalysis Zeolites", Eds. B. Imelik *et al.*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1980.
- [6] E. DEROUANE, em "Intercalation Chemistry", Eds. M.S. Whittingham e A.J. Jacobson, Academic Press, New York, 1982.
- [7] P.B. WEISZ, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 2091, 1980.
- [8] E. DEROUANE, em "Zeolites: Science and Technology", Eds. F. Ramôa Ribeiro *et al.*, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, 1984.
- [9] C. CHANG, "Hydrocarbons from methanol", Marcel Dekker, New York, 1983.
- [10] P. WEISZ, *Chem. Tech.*, **3**, 498, 1973.
- [11] U.S. 3.897.327, 1975.
- [12] F. RAMÔA RIBEIRO, C. MARCILLY, em "Recent Progress Reports, 5th Int. Conference on Zeolites (Napoli, 1981)", Eds. R. Sersale, C. Colella, R. Aiello, p. 135, Giannini, Napoli, 1981.
- [13] F. LEMOS, *Tese de Mestrado*, Instituto Superior Técnico, 1984.
- [14] F. LEMOS, F. RAMÔA RIBEIRO, M.F. PORTELA, G. GIANETTO, M. GUINET, *Actas do IX Simpósio Iberoamericano de Catálise*, Lisboa, 1984.
- [15] J.P. FRANCK, C. MARCILLY, em "Catalysis by Zeolites", Ed. B. Imelik *et al.*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [16] C. HENRIQUES, *Tese de Mestrado*, Instituto Superior Técnico, 1984.

- [17] A.P. BOLTON, em "Zeolite Chemistry and Catalysis", Ed. J.A. Rabo, *American Chemical Society*, Washington, 1976.
- [18] H.W. KOUWENHOVEN, em "Molecular Sieves", Eds. W.M. Meier e J.B. Uytterhoeven, *Adv. Chem. Ser.*, 121, p. 259, *American Chemical Society*, Washington, 1976.
- [19] F. RAMÔA RIBEIRO, C. MARCILLY, M. GUISNET, *J. Catal.*, **78**, 267, 1982.
- [20] F. RAMÔA RIBEIRO, C. MARCILLY, M. GUISNET, *J. Catal.*, **78**, 275, 1982.
- [21] F. RAMÔA RIBEIRO, em "Zeolites: Science and Technology" Ed. F. Ramôa Ribeiro et al., *Martinus Nijhoff Publishers*, The Hague, 1984.
- [22] F. RAMÔA RIBEIRO, C. MARCILLY, M. GUISNET, *Applied Catalysis*, **13**, 281, 1985.
- [23] F. RAMÔA RIBEIRO, C. MARCILLY, M. GUISNET, E. FREUND, H. DEXPERT, em "Catalysis by Zeolites", Ed. B. Imelik et al., *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [24] *Hydrocarbon Process*, **53** (9), 212, 1974.
- [25] E. FLANIGEN, em "Zeolites: Science and Technology", Eds. F. Ramôa Ribeiro et al., *Martinus Nijhoff Publishers*, The Hague, 1984.

RESUMO

Referem-se algumas importantes aplicações dos zeólitos em processos catalíticos de refinação do petróleo e em petroquímica.

As propriedades ácidas do zeólito Y e da mordenite, bem como a sua elevada capacidade de permuta iônica, permitindo a introdução de catiões de metais nobres que lhes conferem propriedades hidrogenantes, explicam a sua utilização crescente em processos como o cracking e hidrocracking.

As propriedades catalíticas de selectividade de forma molecular do zeólito ZSM-5, aliada à sua elevada resistência à deposição de carbono, permite a sua utilização na hidroisomerização de aromáticos em C₈, dismutação do tolueno e, mais recentemente, na produção de gasolina a partir do metanol.