

DESPROPORCIONAMENTO DE TOLUENO SOBRE ZEÓLITAS TIPO MORDENITA – ATIVIDADE E SELETIVIDADE NA OBTENÇÃO DE XILENOS

Flávia A. Malacrida Escobar, Marcelo da Silva Batista e Ernesto A. Urquieta-González

Departamento de Engenharia Química - Universidade Federal de São Carlos - CP 676 - 13565-905 - São Carlos - SP

Recebido em 8/1/99; aceito em 16/12/99

TOLUENE DISPROPORTIONATION ON MORDENITE TYPE ZEOLITES – ACTIVITY AND SELECTIVITY IN THE XYLENES OBTENTION. A sodium mordenite zeolite (Na-MOR) was synthesized and modified by dealumination with chloridric acid solution (H-MOR). X-Ray Diffraction (XRD), Inductive Coupled Plasm (ICP) and Scanning Electron Micrograph (SEM) techniques were used for sample characterization. The zeolite catalytic behavior was evaluated through toluene disproportionation at 435°C. It was verified that mordenites were very selective for the disproportionation reaction and the samples with higher aluminum content showed larger initial activity, however, these samples showed too a higher deactivation velocity due to a blockage of the unidimensional porous system of the zeolite by coke deposits. The selectivity to xylene isomers was practically not influenced by the Si/Al ratio and changed with the time on stream, due to coke formation. Transition state shape selectivity inside the mordenite pores is also discussed.

Keywords: toluene disproportionation; xylenes; mordenite zeolite.

INTRODUÇÃO

As zeólitas, aluminossilicatos cristalinos, são materiais de grande aplicação em diversos processos químicos industriais, como trocadores iônicos, adsorventes e catalisadores¹. Como catalisadores, as suas propriedades são consequência das suas características físicas e químicas: diâmetro de poros bem definidos na faixa entre 3 a 20Å, alta área específica, propriedades de troca iônica, capacidade de adsorção, alta estabilidade térmica e acentuada atividade catalítica. Na estrutura cristalina das zeólitas, os átomos de alumínio e silício coordenam-se de forma tetraédrica com átomos de oxigênio e, por essa razão, gera-se em torno do átomo de alumínio uma carga negativa a qual é contrabalançada por cátions extra-estruturais de diferentes tipos ou valências. Os cátions sódio e potássio são os mais frequentemente utilizados durante a síntese de zeólitas e, para obtenção da forma cataliticamente ativa, utilizada em processos com catálise ácida, esses cátions são intercambiados direta ou indiretamente por prótons, originando sítios de Brønsted, responsáveis pelas propriedades ácidas das zeólitas.

Em catálise ácida, as zeólitas têm mostrado excelente potencial em diversas reações de transformação de hidrocarbonetos, tais como alquilação, isomerização e craqueamento, sendo por este fato amplamente utilizadas na indústria química e petroquímica^{2,3}.

A mordenita, uma zeólita com uma relação Si/Al de síntese igual a 5, tem apresentado uma crescente utilização em diversos processos de refino de petróleo e na obtenção de intermediários petroquímicos⁴. Essa zeólita tem mostrado vantagens como catalisador devido às características intrínsecas das zeólitas, acima comentadas, e à propriedade de seletividade de forma, a qual está associada às dimensões do seu sistema poroso, formado por canais de 7,0 x 6,5 Å⁵. No entanto, em consequência do seu sistema poroso unidimensional, a mordenita é particularmente suscetível a desativação devido ao bloqueio dos seus canais pela deposição de coque formado durante o decorrer da reação⁶. Tratamentos pós-síntese da mordenita, como a desaluminização⁷⁻¹⁰, podem alterar o seu processo de desativação; podendo estes ocasionar, também, variações na sua atividade e seletividade.

Assim, a modificação por desaluminização, acoplada ou não

a outros tratamentos, poderá prolongar a vida útil da mordenita, mas outras variáveis como as condições operacionais devem ser consideradas, pois estas afetam, também, a atividade inicial e a velocidade de desativação. Em geral, durante a desaluminização de zeólitas, ocorre uma diminuição dos sítios ácidos, mas é interessante notar que a medida que a desaluminização procede, os sítios remanescentes ficam cada vez mais isolados, logo espera-se um aumento da sua força ácida e eficiência num processo reacional determinado.

No presente trabalho, se analisa o comportamento catalítico de zeólitas tipo mordenita (MOR), as quais foram sintetizadas na forma Na-MOR e posteriormente modificadas por tratamentos com soluções de ácido clorídrico. A reação utilizada foi o desproporcionamento de tolueno, verificando-se a atividade e seletividade na obtenção de xilenos. Os isômeros *orto*- e *para*-xileno e, principalmente este último, tem adquirido nos últimos anos, uma destacada importância comercial devido ao seu uso como matéria prima na indústria de polímeros sintéticos e fibras de poliéster^{11,12}.

PARTE EXPERIMENTAL

A síntese da mordenita (Na-MOR) foi efetuada sob condições hidrotérmicas e em meio alcalino, de acordo com o procedimento de Bodart et al.¹³. A Na-MOR obtida, foi submetida a diversos tratamentos com soluções de ácido clorídrico de diferentes concentrações, nas condições de tempo e temperatura indicadas na Tabela 1. Esta técnica consiste na reação direta da zeólita com a solução ácida, ocorrendo a troca dos cátions sódio (Na⁺) pelos prótons (H⁺) da solução. Dependendo do rigor do tratamento poderá ocorrer, paralelamente, uma desaluminização parcial da estrutura. Para se evitar a evaporação da solução no tratamento à 90°C, trabalhou-se sob condições de refluxo.

A caracterização das amostras foi realizada utilizando Difração de Raios - X (XRD), Espectroscopia de Emissão por Plasma (ICP) e Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).

A amostra Na-MOR foi usada como padrão para se determinar a cristalinidade das amostras, utilizando-se para o cálculo, as intensidades de difração dos planos cristalográficos com índice de Miller¹⁴ (150), (202), (350) e (530).

Tabela 1. Condições utilizadas no tratamento de mordenitas com ácido clorídrico.

Amostra	HCl (mol/L)	Tempo (h)	Temperatura (°C)
Na-MOR ^a	—	—	—
H-MOR-1	0,5	2	25
H-MOR-2	0,5	4	90
H-MOR-3	2	12	90
H-MOR-4	4	6	90

^a Zeólita precursora

A avaliação catalítica através da reação de desproporcionamento do tolueno (Figura 1) foi realizada à 435°C em um micro-reator tubular de leito fixo, operando em fluxo contínuo a uma velocidade espacial de 5,7 h⁻¹. O reagente era alimentado no reator utilizando hidrogênio como gás de arraste (relação molar tolueno/hidrogênio = 1). Antes do início da reação o catalisador era ativado por um período de uma hora na temperatura de reação; este procedimento permitia a retirada da água adsorvida na superfície do mesmo. Na saída do reator, o efluente era analisado por um sistema de cromatografia gasosa, com detector de condutividade térmica, acoplado em linha ao reator, o qual permitia a obtenção da composição molar da mistura efluente. A separação dos produtos da reação foi realizada por uma coluna cromatográfica de 4,5 m (5% DOP e 5% Bentonita sobre CHROMW 80/100), a qual era operada com uma vazão de hidrogênio de 40 ml/min e a uma temperatura de 90°C.

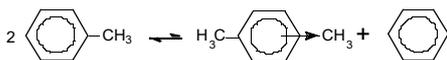


Figura 1. Desproporcionamento do tolueno.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização

O difratograma de raios-X da amostra sintetizada (Figura 2) indicou que o material obtido possui a estrutura cristalina da zeólita mordenita⁵, e a sua cristalinidade (percentagem (%) de Na-MOR no sólido) é compatível com aquela apresentada por amostras comerciais ou sintetizadas por outros autores^{13,15}. Observou-se também que os difratogramas das amostras tratadas com ácido, em relação a amostra precursora, não apresentaram modificações e, como se pode observar na Tabela 2, as amostras mantiveram o nível de cristalinidade, confirmando a alta estabilidade da mordenita a tratamentos em meio ácido.

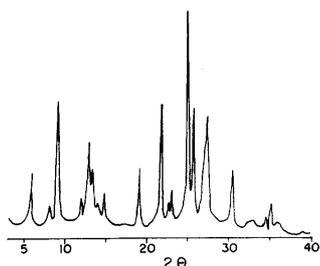


Figura 2. Difratograma de raios-X da Na-MOR.

A maior cristalinidade apresentada pelas amostras H-MOR-1/2/3, indica possivelmente que, nas condições utilizadas no tratamento ácido destas amostras, material amorfo ocluído no interior do sistema poroso da Na-MOR, foi lixiviado. O nível de cristalinidade obtido para a amostra H-MOR-4 indica que

nesta amostra poderiam estar ocorrendo dois efeitos opostos: um aumento da cristalinidade explicado de forma semelhante ao já comentado para as amostras H-MOR-1/2/3 e uma diminuição da cristalinidade devido a destruição parcial da estrutura, provocada pela solução ácida de maior concentração utilizada no tratamento da H-MOR-4. O nível de cristalinidade obtido parece indicar que durante o tempo utilizado no tratamento, estes efeitos se contrabalançaram.

A análise química por ICP (Tabela 2), mostrou que os cristais da Na-MOR possuem um relação Si/Al global igual a 5 e uma percentagem mássica de sódio igual a 6, composição típica de mordenitas sintetizadas segundo o procedimento utilizado^{13,15}. Da Tabela 2 observa-se, também, que o tratamento ácido à 90°C foi bastante eficiente na desaluminização da mordenita, visto o acentuado aumento da relação Si/Al; sem, no entanto, como já observado anteriormente, provocar perdas de cristalinidade. A troca iônica na amostra H-MOR-1, nas condições utilizadas, indicou que esse procedimento não foi suficiente para se atingir um adequado grau de eficiência.

Tabela 2. Cristalinidade e composição química das mordenitas sintetizadas.

Amostra	Si/Al (ICP)	%Na (ICP)	%C (XRD)	Ef ^a (%)
Na-MOR	5	6	100	-
H-MOR-1	5	3,9	105	35
H-MOR-2	23	0,5	108	92
H-MOR-3	70	n.d. ^b	110	100
H-MOR-4	100	n.d. ^b	98	100

a - Eficiência da troca iônica $Ef = 100 - (\% Na \text{ (amostra)} \times 100 / \% Na \text{ (Na-MOR)})$; b - Não detectado

A micrografia da zeólita Na-MOR, obtida por SEM, é apresentada na Figura 3. Pode-se observar nessa figura que a Na-MOR se apresenta na forma de aglomerados esféricos, constituídos de pequenos cristais tipo agulha¹⁵ (Figura 4). O diâmetro dos aglomerados variou entre 14 e 25 µm.

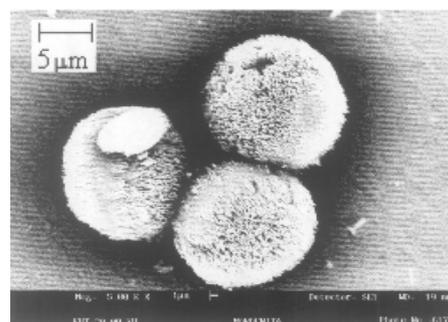


Figura 3. Micrografia da zeólita H-MOR-2 ampliada 5000 vezes.

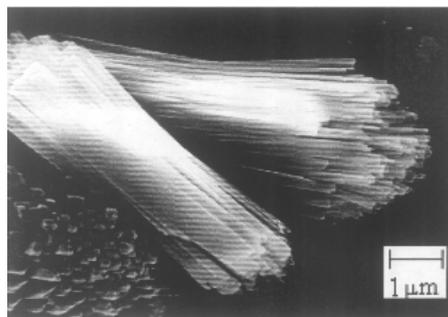


Figura 4. Micrografia da H-MOR-2 mostrando os cristaltos tipo agulha.

Atividade Catalítica

Na Figura 5 se apresenta a conversão do tolueno em função do tempo de reação para as mordenitas especificadas na Tabela 2. Levando-se em consideração que essas amostras foram obtidas do mesmo precursor, os cristais das mesmas e os seus agregados devem possuir a mesma morfologia e tamanho (Figura 3); assim a atividade catalítica inicial dessas zeólitas, observada na Figura 5, é, nas condições de operação utilizadas e, para um mesmo grau de troca iônica, somente função do seu teor de alumínio (ou da sua relação Si/Al). Dessa forma a amostra H-MOR-2 apresentou em relação a H-MOR-3 e 4, uma maior atividade inicial, devido a possuir um maior número de sítios ativos (menor relação Si/Al). Nesta amostra, no entanto, o maior número de sítios ativos aumentou a sua velocidade de desativação.

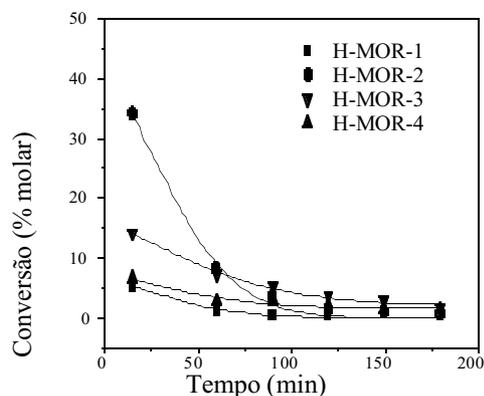


Figura 5. Conversão de tolueno sobre zeólitas H-MOR desaluminizadas.

A desativação de zeólitas durante os processos de transformação de hidrocarbonetos, ocorre devido à formação de coque sobre os sítios ácidos do catalisador⁶, através de reações paralelas ou consecutivas à reação principal. Estas reações são favorecidas pelo número e proximidade dos sítios ativos, o que explica em relação às outras amostras, a mais rápida desativação da H-MOR-2. Paralelo ao envenenamento dos sítios ácidos pelo coque e devido ao seu sistema poroso unidimensional, ocorre na mordenita, um bloqueio dos canais pelo coque formado, o que evita a difusão interna de reagentes e produtos, acelerando drasticamente o seu processo de desativação¹⁶. A menor atividade apresentada pelas amostras H-MOR-3 e H-MOR-4 pode ser explicada em função da diminuição do número de sítios ácidos, provocado pelo processo de desaluminização ácida. Nestas amostras os sítios ativos, em menor número, estariam entre si mais distantes, desfavorecendo a ocorrência de reações formadoras de precursores de coque, aumentando por conseguinte a sua estabilidade catalítica. Entre as amostras estudadas, a H-MOR-1 apresentou a menor atividade. Como já comentado, o tratamento ácido nesta amostra, nas condições praticadas, não permitiu a troca iônica substancial dos íons Na⁺ da zeólita pelos íons H⁺ do

meio ácido. Com estas características a H-MOR-1 não foi apropriada para catalisar a reação de desproporcionamento de tolueno, a qual ocorre somente na presença de sítios ácidos.

Seletividade aos Isômeros do Xileno

Os resultados de atividade catalítica apresentados na Tabela 3 indicaram, que nas condições operacionais utilizadas e mesmo para altos níveis de conversão, foram produzidos principalmente o benzeno e os isômeros do xileno, indicando a alta seletividade de mordenitas para o desenvolvimento da reação de desproporcionamento de tolueno.

Nas Figuras 6 a 8 se apresenta a seletividade aos isômeros do xileno, entre o total dos mesmos, obtidos durante a reação. Pode verificar-se dessas figuras que no início da reação, independente do teor de sítios ativos presentes nas mordenitas, os xilenos foram produzidos em proporções próximas às do equilíbrio termodinâmico¹⁷ (a 427°C, *para*-xileno: 23,45%, *meta*-xileno: 52,12% e *orto*-xileno: 24,43%).

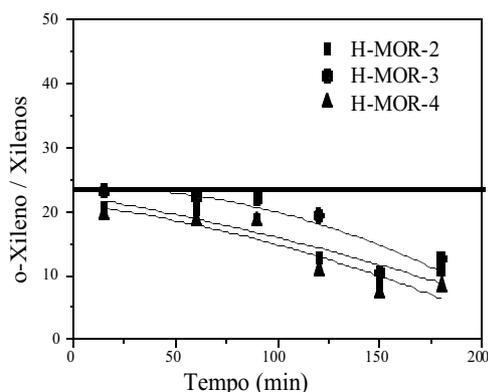


Figura 6. Seletividade ao orto-xileno sobre zeólitas H-MOR desaluminizadas.

É interessante observar da Figura 6 que a proporção de *orto*-xileno nos produtos, é bastante próxima ao equilíbrio no início da reação, e diminui consideravelmente com o tempo. Este comportamento indica possivelmente a participação de dois efeitos atuando simultaneamente; um relacionado com a propriedade de seletividade de forma no interior dos poros da mordenita, a qual favoreceria a formação do intermediário difenilmetano participante da formação do *para*-xileno, intermediário esse de menor tamanho que aquele que conduz à formação do isômero *orto*-xileno¹⁸⁻²⁰. O outro efeito diz respeito ao número de sítios ativos presentes no interior dos poros e na superfície externa dos cristais da mordenita, nos quais ocorre o processo de isomerização do *para*-xileno ao *meta*- e *orto*-xileno. A reação de isomerização, consecutiva à reação de desproporcionamento do tolueno, seguiria a seqüência:

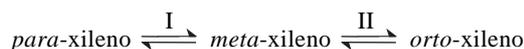


Tabela 3. Desproporcionamento de tolueno sobre mordenitas (T: 435°C; WHSV = 5,7 h⁻¹)

Amostras	H-MOR-1	H-MOR-2	H-MOR-3	H-MOR-4
Conversão (% molar) ^a	5,28	34,10	14,16	6,63
Produtos (% molar)				
Benzeno	2,73	17,20	7,63	3,80
Tolueno	93,99	64,64	84,75	91,87
Xilenos	2,51	16,24	6,34	2,72
Benzeno/Xilenos	1,08	1,06	1,20	1,09
Trimetilbenzenos	n.d. ^b	n.d. ^b	n.d. ^b	n.d. ^b

a - Conversão (15 min); b - Não detectado

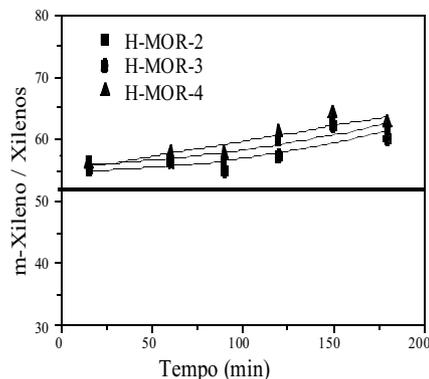


Figura 7. Seletividade ao meta-xileno sobre zeólitas H-MOR desaluminizadas.

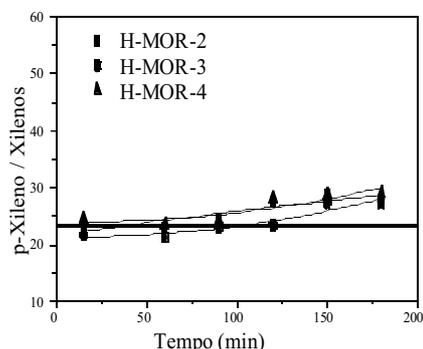


Figura 8. Seletividade ao para-xileno sobre zeólitas H-MOR desaluminizadas.

O restabelecimento da distribuição de equilíbrio só será possível se existirem sítios ácidos suficientes para se desenvolver plenamente as etapas I e II do esquema acima, que é a situação no início da reação, onde todos os catalisadores apresentam seus sítios desimpedidos para participar do processo de isomerização. Com o decorrer da reação, o equilíbrio não se restabelece totalmente, visto que, o número de sítios ativos é reduzido por desativação, não sendo portanto, suficiente para se culminar o processo de isomerização.

Assim o decréscimo da seletividade ao *orto*-xileno e por conseguinte, o aumento da seletividade ao *para*-xileno, pode ser explicado em função da deposição de coque, a qual provoca: a) uma diminuição do diâmetro efetivo dos poros da mordenita, favorecendo a formação do *para*-xileno pelo efeito da seletividade de forma (Figura 8) e, b) uma diminuição do número de sítios ativos devido ao seu envenenamento ou bloqueio dos poros, o que permite a ocorrência principalmente da etapa I do processo de isomerização, o que explica o aumento da seletividade ao *meta*-xileno com o tempo (Figura 7).

CONCLUSÕES

A estrutura cristalina da mordenita foi altamente resistente ao tratamento em meio ácido. Para condições moderadas desse tratamento, ocorre um ligeiro aumento da cristalinidade devido provavelmente a dissolução de material amorfo retido no interior do sistema poroso da Na-MOR precursora. Maiores graus de troca iônica do Na⁺ pelo H⁺, foram conseguidos em condições de tratamento mais severas, nas quais ocorre, também, uma desaluminação mais acentuada.

As mordenitas apresentaram uma alta seletividade à reação de desproporcionamento de tolueno e a atividade foi maior nas amostras com maior número de sítios ativos (aquelas com menores relações Si/Al), e por serem mais ativas apresentaram maiores velocidades de desativação devido à formação de coque, composto orgânico de alto peso molecular que se deposita sobre os sítios ativos. No início da reação a seletividade aos xilenos se

aproximou à distribuição de equilíbrio; no entanto, com o andamento da reação houve um aumento da seletividade ao *para*- e *meta*-xileno, provocada pela menor ocorrência da etapa II do processo de isomerização. Esse fato se justifica, pelo menor número de sítios ativos disponíveis como consequência da deposição de coque sobre o catalisador durante o seu uso.

Postula-se que pelas dimensões dos canais da mordenita, o *para*-xileno, um dos produtos primários da reação, por um efeito de seletividade de forma, é produzido preferencialmente no interior do sistema poroso. A reação de desproporcionamento de tolueno nessa zeólita, ocorre por um mecanismo bimolecular com formação de um intermediário dimérico, o difenilmetano, o qual no caso da formação do *para*-xileno é favorecido devido a possuir um tamanho menor que o intermediário que conduz à formação do *orto*-xileno, o outro produto primário da reação. O efeito da seletividade de forma é mais acentuado com o tempo de uso do catalisador devido a que, com a deposição de coque, além da diminuição do número de sítios, já comentada, ocorre, também, uma diminuição do tamanho dos poros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP - Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro na realização deste Trabalho (Processos 95/9649-0 e 97/0317-0) e pela Bolsa de Iniciação Científica concedida à graduanda Flávia A. M. Escobar (Processo 95/0762-8). Agradecimentos, também, ao CNPq pela Bolsa de Mestrado concedida ao Eng. Marcelo S. Batista.

REFERENCIAS

- Moscou, L.; *Studies in Surface Science and Catalysis* **1991**, 58, 1.
- Roland, E.; *Studies in Surface Science and Catalysis* **1989**, 46, 645.
- Naber, J. E.; Jong, K. P.; Stork, W. H. J.; Kuipers, H. P. C. E.; Post, M. F. M.; *Studies in Surface Science and Catalysis* **1994**, 84, 2197.
- Corma, A.; *NATO ASI Series*; Kluwer Academic Publishers, London, 1991, 352, 373.
- Meier, W. M.; Olson, D. H.; *Atlas of Zeolite Structure Types*, IZA Structure Commission, Zurich, 1987.
- Guisnet, M.; Magnoux, P.; *Appl. Catal.* **1989**, 54, 1.
- Seddon, D.; *Appl. Catal.* **1986**, 7, 327.
- Segovia, F. M.; *2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares*, São Carlos, 1995, p. 67.
- Meyers, B. L.; Fleisch, T. H.; Ray, G. J.; Miller, J. T.; Hall, J. B.; *J. Catal.* **1988**, 110, 82.
- Fernandes, L. D.; Bartl, P. E.; Monteiro, J. L. F.; Silva, J. G.; Menezes, S. C.; Cardoso, M. J. B.; *Zeolite* **1994**, 14, 533.
- Ring, Koon-Ling; Park, Chulho; *CEH Marketing Research Report Xylenes*, Chemical Economics Handbook, 1993.
- Hancock, E. G.; *Chemical Engineering Monographs* **1982**, 15.
- Bodart, Ph.; Gabelica, Z.; Nagy, J. B.; Debras, G.; *Nato ASI Series*, Martinus Nijhoff Publishers, The Netherlands, 1984, Series E, 80; p. 211.
- Sawwa, M.; Niwa, M.; Murakami, N.; *Appl. Catal.* **1989**, 53, 169.
- Urquieta-González, E. A.; *Tese de Doutorado*, UFSCar, São Carlos, 1992.
- Beyne, A. O. E.; Froment, G. F.; *Chem. Engineering Science* **1993**, 48, 503.
- Kaeding, W. W.; Chu, C.; Young, L. B.; Butter, S. A.; *J. Catal.* **1981**, 69, 392.
- Gnep, N. S.; Guisnet, M.; *Appl. Catal.* **1981**, 1, 329.
- Chen, N. Y.; Garwood, W. E.; *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1986**, 28, 185.
- Chen, N. Y.; Kaeding, W.W.; Dwyer, F. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 6783.