

## Estudo da ativação do propano em catalisadores Ga/HZSM5.

Fábio J. de Vasconcellos Júnior<sup>1\*</sup> (IC), Victor de O. Rodrigues<sup>1</sup> (PQ), Arnaldo da C. Faro Júnior<sup>1</sup> (PQ).

fabiojorgev@gmail.com

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Palavras Chave: aromatização, gálio, mecanismo, troca isotópica, zeólita, ZSM-5.

### Introdução

A aromatização de alcanos leves em catalisadores de Ga/HZSM5 foi muito estudada, devido à sua importância econômica e estratégica em termos de exploração de gás natural e valorização das correntes hidrocarbônicas leves obtidas no refino do petróleo. A maioria dos estudos na literatura data da década de 90<sup>1</sup>, mas, recentemente, houve uma renovação do interesse nestes catalisadores<sup>2-4</sup>.

Na literatura, há uma carência de estudos experimentais com foco na ativação das ligações C-H, e este trabalho faz parte de um projeto maior que visa compensar esta lacuna. Em um trabalho anterior<sup>4</sup> estudou-se a reação de troca H-D nestes catalisadores, onde três processos de troca explicaram as distribuições iniciais de produtos: um passo-a-passo relacionado a cooperação entre sítios ácidos de Brønsted da zeólita e sítios de gálio (processo a); e dois de troca múltipla envolvendo um intermediário  $\alpha,\beta$ -diadsorvido, um com baixa probabilidade de propagação associado aos sítios de Ga<sup>+</sup> isolados (processo b) e outro com alta probabilidade de propagação associado a aglomerados de óxido de gálio neutros (processo c). Neste trabalho, estudar-se-ão os efeitos da acidez da zeólita e da razão Ga/Al do catalisador sobre as contribuições dos processos de troca H-D.

### Resultados e Discussão

Catalisadores preparados por impregnação ao ponto úmido com diferentes teores de gálio em zeólitas HZSM5 com SAR diferentes e tratamentos de ativação (catalisadores T2GaZ24 e T3GaZ35<sup>2</sup>) foram empregados em reações de troca H-D a 430°C com C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e D<sub>2</sub> (Razão D/H=11) em reator em batelada com recirculação externa da fase gasosa, sendo a distribuição de produtos determinada por software utilizando dados de CG-EM.

Nos testes catalíticos não foram observados produtos das reações de aromatização e hidrogenólise devido a sua inibição pelo “H<sub>2</sub>” da fase gasosa. Somente foi observada a troca H-D, onde a distribuição inicial de produtos evidenciou troca passo-a-passo e múltipla concomitantes<sup>4</sup>.

As distribuições iniciais de produtos foram estudadas através de simulações Monte Carlo considerando um mecanismo onde após a formação de um intermediário monoadsorvido dois processos podem ocorrer: dessorção com absorção de um átomo de D (término – probabilidade “1-p”) ou 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

formação de um intermediário do tipo  $\alpha,\beta$ -diadsorvido trocando um átomo de H por D e regenerando a espécie monoadsorvida (propagação – probabilidade p). A figura 1 mostra bom acordo entre simulação e experimento utilizando os mesmos três processos de troca (a, b e c)<sup>4</sup>.

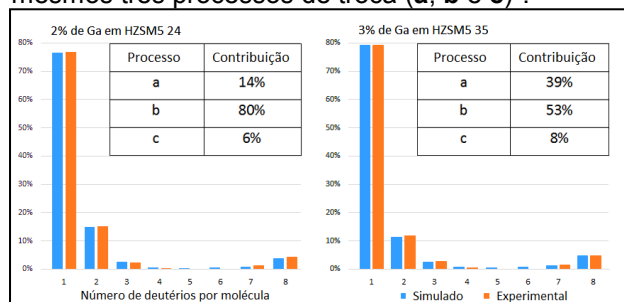


Figura 1. Comparação entre as distribuições iniciais de produtos deuterados simulada e experimental.

Observa-se que o catalisador mais ácido e com menor razão Ga/Al tem menor contribuição do processo a, o que deve estar ligado a sua menor força ácida que pode prejudicar a troca H-D entre o grupo OH da zeólita e o D<sub>2</sub> da fase gasosa, fundamental para sua ocorrência<sup>4</sup>.

O processo b foi favorecido no catalisador com menor razão Ga/Al, onde espécies isoladas de gálio, responsáveis por este processo, predominam<sup>2</sup>.

Por fim, o processo c é favorecido no catalisador com maior razão Ga/Al, onde existe maior proporção de espécies aglomeradas de óxido de gálio<sup>2</sup>.

### Conclusões

Simulação das distribuições iniciais de produtos permitiu a obtenção de importantes informações sobre a influência da acidez e da razão Ga/Al do catalisador nas rotas de ativação de alcanos.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRONEX “Funcionalização de hidrocarbonetos” e ao PRH-01 IQ/UFRJ pelo financiamento.

<sup>1</sup> R. Frycke, H. Kosslick, G. Lischke, M. Richter, Chem. Rev. **2000**, 100, 2303.

<sup>2</sup> V. O. Rodrigues, J.-G. Eon, A. C. Faro Jr, J. Phys. Chem. C **2010**, 114, 4557.

<sup>3</sup> N. Al-Yassir, M.N. Akhtar, K. Ogunronbi, S. Al-Khattaf, J. Mol. Catal. A-Chem **2012**, 360, 1.

<sup>4</sup> Rodrigues, V.O.; Faro Jr, A.C. Estudos mecanísticos através de reações de troca H-D: Aromatização do propano em catalisadores de Ga/HZSM5. In: XVII CBCat, 2013, Gramado, Rio Grande do Sul. Anais do XVII Congresso Brasileiro de Catálise, **2013**.