

4º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

9 a 11 de setembro de 1987
Canela - RS

O Instituto Brasileiro de Petróleo registra um agradecimento especial
as empresas abaixo relacionadas pela colaboração prestada para a
impressão deste trabalho

CIQUINE-COMPANHIA DE INDÚSTRIAS QUÍMICAS DO NORDESTE
FCC - FÁBRICA CARIOCA DE CATALISADORES S/A
NITROCARBONO S/A
OXITENO S/A INDÚSTRIA E COMÉRCIO
POLIBRASIL S/A INDÚSTRIA E COMÉRCIO
POLIPROPILENO S/A



49 SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

Í N D I C E

CONFERÊNCIAS PLENÁRIAS

- . Forty Years of Zeolite Research..... 001
- . Impregnation and Drying of Supported Catalysts..... 016

TRABALHOS CONVIDADOS

- . Nuevo Catalizador para el Craqueo de Cargas con Alto Contenido de Vanadio..... 039
- . Carbon Deposits on Metal Catalysts - Mechanisms of Formation and Gasification 051
- . Composicion en la Superficie de Catalizadores Pt-Ru Soportados 061
- . Electrophoretic Study of $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ Prepared by Equilibrium Adsorption Method..... 068
- . Catalisadores para a Síntese de Fischer-Tropsch..... 083
- . Catalizadores para Hidrogenación Selectiva. Influencia del Soporte en la Tiorresistencia..... 102

PALESTRA ESPECIAL

- . Pesquisa, Desenvolvimento e Produção de Catalisadores de Craqueamento no Brasil..... 112

SEMINÁRIO de Catálise, 4. Canela, 1987.

Conferências; trabalhos convidados; palestra especial. Rio de Janeiro, IBP/CAT, 1987.

124 p. ilustr.

1. Catálise - Conferências. I. IBP. Comissão de Catálise, Rio de Janeiro, ed.

C.D.D. 541.39502



FORTY YEARS OF ZEOLITE RESEARCH

George T. Kerr*

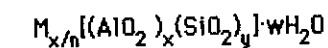
ABSTRACT

A chronological review is presented covering zeolite synthesis and catalysis research and development centering on those zeolites which have played a significant role in the commercial development of zeolitic hydrocarbon conversion catalysts. Emphasis is placed on zeolites X, Y and ZSM-5 whose catalytic applications were pioneered by Mobil Research and Development Corp.

1. INTRODUCTION

The term zeolite was coined by Baron A. F. Cronsted who, in 1756, discovered the first mineral zeolite, later named stilbite. "Zeolite" is derived from the Greek words "zeo" (boiling) and "lithos" (stone); Cronsted observed that stilbite bubbled and appeared to boil when heated with a flame. Today about thirty seven mineral zeolites are recognized.

Zeolites are crystalline three-dimensional framework aluminosilicates or silicoaluminates. The crystallographic unit cell best represents the structural formula of a zeolite:



where M is a cation of valence n, w is the number of water molecules contained within the framework and the ratio y/x has values of one to nearly infinity. Indicative of the progress made in the synthesis of zeolites during the past fifteen years, Breck (1) gave 1 to 5 as the known range of the y/x values in zeolites as of 1972. The brackets enclose the number of (Si + Al) atoms (x+y) contained by the tetracoordinate framework. Upon heating zeolites, the intracrystalline water enveloped by the framework is expelled and gives rise to the bubbling and apparent boiling observed in 1756 by Cronsted.

*Retired Research Scientist from the Central Research Division of Mobil Research and Development Corp., Princeton, NJ., presently President of Petro-Catalytic Consultants, Inc.



2. EARLY SYNTHESIS AND CATALYSIS RESEARCH

Although attempts to synthesize zeolites were conducted during the last century, the first extensive, systematic studies on synthesis were carried out by R. M. Barrer (2) and his students at Aberdeen in the 1940s and early 1950s and since 1955 at the Imperial College of Science and Technology in London. Working at temperatures significantly above 100°, Barrer and his students prepared a number of synthetic analogues of mineral zeolites as well as several truly synthetic zeolites having no naturally-occurring counterparts. In 1948, encouraged by Barrer's work, R. M. Milton and co-workers at the Linde Division of Union Carbide Corporation initiated a synthesis program with the primary aim of preparing zeolites which might separate the components of air using the molecular-sized channels in zeolites as adsorbents and the differences in molecular or atomic diameters of the various constituents of air. In 1954 Union Carbide offered commercial samples of two new synthetic zeolites: zeolite A (3), having no natural counterpart, and zeolite X (4). In 1956 Union Carbide published the structures of these zeolites both of which can be visualized as variations in the arrangement of sodalite cages (figure 1). Zeolite A was found to have an effective channel diameter of 4 to 5 Å (figure 2) while zeolite X, a synthetic faujasite (a very rare mineral), has a channel diameter of 9 to 10 Å (figure 3). As will be seen, synthetic faujasites have played a very significant role as catalysts in the cracking of gas oil.

Mobil obtained samples of Molecular Sieves 4A, 5A, 10X and 13X (Na zeolite A, Ca zeolite A, Ca zeolite X and Na zeolite X, respectively) from the Linde Division of Union Carbide in 1954. The initial studies at Mobil by J. J. Dickert and G. C. Johnson were directed to verifying the efficiencies for separating various hydrocarbons from one another as reported in the commercial literature of Union Carbide. By 1955 studies by V. J. Friette, R. Golden, R. Maatman, E. B. Mower and P. B. Weisz were underway in attempting to use these materials as catalysts in hydrocarbon conversion reactions, principally in cracking and isomerization (5). In October 1955 R. W. Schiessler, professor of chemistry at the Pennsylvania State University and a Mobil consultant for a number of years, became Manager of Mobil's Research Division. In 1956 G. T. Kerr, who earned a Ph.D. in organic chemistry under Schiessler's guidance at Penn State, joined Mobil at Schiessler's invitation to initiate a program on the synthesis of new zeolites. Schiessler also formalized programs in continuing investigations into the possible use of zeolites as hydrocarbon conversion catalysts. C. J. Plenk and E. J. Rosinski became part of these programs.



In 1957 Kerr commenced studies on the kinetics of crystal growth of zeolite A (6). These studies, the first published on the kinetics of zeolite crystal growth together with a kinetic model, showed that the rate of crystal growth increases with an increase in the alkalinity of the aqueous phase and that the nucleation time decreases as the ratio of aqueous phase to amorphous gel is increased. Moreover, it was discovered that crystal growth is auto-catalytic in the sense that already formed crystals serve as nucleation sites for further crystal growth; that is, seeding occurs. The results of these studies led to the concept of using strongly alkaline quaternary ammonium hydroxide solutions in addition to, or in place of, the alkali metal hydroxides traditionally used in zeolite syntheses (see below).

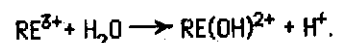
Investigations on the use of zeolites as hydrocarbon conversion catalysts continued. Friette and Weisz studied shape-selective catalysis using zeolite A where only hydrocarbon molecules small enough to enter the intracrystalline channels could undergo reaction (7). Plenk and Rosinski conducted studies on gas oil cracking using various cationic forms of zeolite X. They worked principally with the calcium hydrogen zeolite obtained by the thermal decomposition of the ammonium ion in the calcium ammonium form. They chose zeolite X because of its large channel diameter which could admit the relatively large hydrocarbon molecules comprising gas oil.

3. RARE EARTH ZEOLITE X FOR GAS OIL CRACKING

Late in 1959 J. Bourget and D. Hart of Mobil began the investigation of cation forms of zeolite X as gas oil cracking catalysts using cations other than calcium hydrogen. The role Bourget and Hart played in the development of the first commercial zeolite gas oil cracking catalyst has not been disclosed until now. Rosinski, a chemical engineer, suggested to Hart that he consult Kerr on what cation forms of zeolite X might be promising as catalysts. Kerr accordingly pointed out to Hart that the amorphous cracking catalyst used at that time was an aluminum aluminosilicate and thus the logical form of zeolite X should be the aluminum form. However, Rosinski and Kerr had already attempted to exchange the sodium from the as-synthesized zeolite with aluminum cation. This attempt was unsuccessful because of the strong alkalinity of aqueous slurries of the zeolite which caused the precipitation of aluminum hydroxide gel from aluminum salt solutions. This gel plugged the zeolite channels.

Kerr recalled that the Union Carbide patent on zeolite X included an example in which the exchange of Ce^{3+} for Na^+ was described. Since Ce^{3+} and Al^{3+} carry the same charge, it seemed reasonable that the cerium form of zeolite X might be catalytically active. Hart then ordered cerium chloride from a chemical supply house and carried out the expected exchange. The resulting zeolite was extremely active, too active to be useful in a commercial application. Chemical analysis revealed that the cations in the zeolite were mixed rare earth elements and subsequently the chemical supply house admitted they had made a mistake in sending Hart a mixture of rare earth chlorides rather than cerium chloride. This is the first time the rare earth story has been publicly disclosed.

Hart and Bourget did not pursue studies on the rare earth zeolite; however, Plank and Rosinski took up the challenge and eventually they found that controlled steaming yielded a catalyst which showed commercial promise (8). In 1962 Mobil first used Durabead 5, containing rare earth zeolite X, as a commercial gas oil cracking catalyst. Protonic sites are generated by the hydrolysis of the rare earth ion:



Completely anhydrous rare earth zeolite faujasites are catalytically inactive. This catalyst yielded about 50% more gasoline than the conventional amorphous silica/alumina catalyst. Several years later zeolite Y, patented and manufactured by Union Carbide (8), replaced zeolite X. Zeolite Y is more silicon-rich and thus more thermally and hydrothermally stable than zeolite X. It was found that Fluid Catalytic Cracking (FCC) is more effective than Thermoform Catalytic Cracking (TCC) using zeolite catalysts and thus fluid cracking is used almost universally at present. Today, twenty five years later, zeolite Y in some form or other, as described below, still constitutes the active component in gas oil cracking catalysts.

4. SYNTHESSES USING QUATERNARY AMMONIUM IONS

Meanwhile, zeolite synthesis research continued at Mobil. In 1961 Kerr and Kokotailo announced the synthesis of zeolite ZK-4 in which chemical and x-ray diffraction analyses showed it to be a silicon-rich form of zeolite A (10). Essentially simultaneously, Barrer and his student, P. J. Denny, announced the synthesis of a zeolite which x-ray diffraction

analysis showed to be a zeolite A structure, probably silicon-rich (10). These announcements opened up a new approach in zeolite synthesis: the use of large, bulky cations. Both zeolites ZK-4 and N-A were prepared from reaction mixtures containing tetramethylammonium (TMA) ion, $[(CH_3)_4N^+]$. Kerr used both TMA and sodium ions in the synthesis reaction mixture which gave quantitative yields of the zeolite based in the quantity of aluminum used (12). Barrer and Denny used only TMA which resulted in very small yields. Barrer and Denny correctly proposed, as subsequent research confirmed, that the presence of large zeolitic cations restricts the quantity of cations which can be present in the zeolite cages or channels. This in turn necessarily restricts the aluminum content, resulting in increased silicon/aluminum ratios in the framework.

In 1963 Kerr announced the synthesis of the first new zeolite structure using, for the first time in zeolite synthesis, a doubly charged quaternary ammonium ion: 1,4-dimethyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane (figure 4) and Na^+ (13). This quaternary was used in the form of solutions of the hydroxide and the bis-(trihydrogen silicate) dihydrate, the first known example of a crystalline dibasic quaternary ammonium disilicate (14). The zeolite was named ZK-5 (figure 5) and has sorptive properties essentially identical with those of Ca zeolite A. Both zeolites have a great rhombicuboctahedron located in the centers of the the cubic unit cells.

5. ZEOLITE BETA- THE FIRST SILICON-RICH ZEOLITE

In 1967 R. L. Wadlinger, G. T. Kerr and E. J. Rosinski obtained a patent on zeolite beta synthesized using tetraethylammonium and sodium ions (15). This zeolite marked a breakthrough in zeolite science: it was found to have Si/Al atom ratios as high as 50. Until that time the most silicon-rich zeolite known was mordenite with Si/Al = 5.0 to 5.5. As a result of its relatively high silicon content and concomitantly low aluminum and cation contents (16), beta was the first zeolite to display a significant degree of hydrophobicity. The structure of zeolite beta has not been published.

6. ULTRASTABLE AND ALUMINUM-DEFICIENT ZEOLITE Y

At the Molecular Sieve Conference, London, April 1967 (now known as the First International Conference on Zeolites) C. V. McDaniel and P. K. Maher of W. R. Grace described a material they called ultrastable faujasite prepared by the thermal decomposition of ammonium zeolite Y (17). They found this material to be unusually thermally and hydrothermally stable



compared with the hydrogen (decaionated) form of the zeolite expected from the thermal decomposition of the ammonium form (18,19,20,21):



McDaniel and Maher did not determine the detailed chemical composition of the ultrastable zeolite nor did they determine nor discuss the critical conditions for its preparation; they simply described the procedure they used in obtaining this material. They reported that the cation exchange capacity of the ultrastable faujasite was lower than expected based on the aluminum content.

In 1967 G. T. Kerr showed that the bed geometry of the ammonium zeolite Y during thermal decomposition at 500° determines the nature of the product (22). Shallow-bed calcination yields the expected hydrogen (decaionated) form of the zeolite with the full cation exchange capacity while deep-bed calcination yields the ultrastable form with a diminished ion exchange capacity. Kerr also showed that a significant portion, about 25%, of the aluminum could be cation exchanged from the ultrastable zeolite. Kerr proposed that hydrolysis of tetracoordinate aluminum in the hydrogen zeolite occurs in the presence of water whereby the aluminum becomes hexacoordinate. This change in the coordination of the aluminum explains the loss in ion exchange capacity reported by Mc Daniel and Maher. Some form of the ultrastable zeolite Y is used almost universally today in Fluid Catalytic Cracking (FCC).

The first chemical dealumination of a zeolite, with retention of a significant portion of the crystallinity, was reported by Barrer and Makki who treated clinoptilolite with various strengths of hydrochloric acid (23). Zeolite Y (Si/Al=1.5-3.0), being less silicon-rich than clinoptilolite (Si/Al=3.5), is prone to catastrophic attack by strong acids such as hydrochloric. Zeolite Y was first chemically dealuminated (about 30%) with retention of most of the crystallinity, by a special technique using ethylenediaminetetraacetic acid as described by Kerr (24). Beyer and Belenykaya reported the replacement of aluminum by silicon upon treating zeolite Y with silicon tetrachloride at elevated temperatures whereby aluminum trichloride was expelled from the zeolite by volatilization (25).

Beaumont and Berthomuef were among the first workers to study the catalytic properties of dealuminated zeolites (26). This work will probably be described in detail by Dr. Berthomuef at this Seminar.



Kerr, Miele and Mikovsky found that steaming ammonium zeolite Y with carefully controlled water vapor pressures followed by treatment with ammonium chloride or ammonium EDTA solutions yielded cracking catalysts with activities several thousand times that of amorphous silica/alumina (27). Today essentially all commercial gas oil cracking catalysts contain some form of the ultrastable zeolite Y. Kerr wrote a review on the subject of ultrastable and chemically dealuminated zeolite Y (28). A more recent and complete review was published by Scherzer (29); it includes a summary of state-of-the-art the instrumental techniques, such as ²⁹Si and ²⁷Al MASNMR, which verified the chemistry of ultrastable zeolite Y and aluminum-deficient zeolites as determined earlier by laborious, traditional wet-chemical methods.

7. ZEOLITE ZSM-5, THE FIRST ULTRAHIGH SILICON ZEOLITE

A logical extension of the work of Kerr (12) and Wadlinger, Kerr and Rosinski (15), who used the quaternary ammonium ions tetramethyl- and tetraethylammonium to prepare zeolites ZK-4 and beta, was the use of tetra-n-propylammonium ion. Kerr initiated this work in 1961 (30) but it was not brought to fruition until a few years later by R. J. Argauer and G. R. Landolt who first synthesized zeolite ZSM-5 (31), figure 6. This material has been synthesized with Si/Al atom ratios ranging from about 10/1 to essentially infinity (32).

As shown by Chen (16), as the silicon/aluminum ratio increases in a given zeolite, the zeolite becomes increasingly hydrophobic but retains its organophilicity. Those zeolites with Si/Al ratios of several hundred and higher are almost completely hydrophobic. Essentially pure silica zeolites, such as some samples of ZSM-5, are unique compositions of SiO₂ in the sense that the intracrystalline channel "surfaces", available to many foreign or "guest" molecules, consist of only Si-O-Si bonds. The surfaces of all other forms of SiO₂ (e.g., silica gel and quartz) consist of Si-OH terminal groups which render these surfaces hydrophilic.

8. SUPER-AND ULTRASUPER ACIDIC H ZSM-5

With Si/Al atom ratios varying from about 10/1 to infinity, ZSM-5 offered the opportunity to determine the effect of aluminum and concomitant proton content on acidity. In 1980 D. H. Olson, R. M. Lago and W. O. Haag reported that the acidity per aluminum site was constant for samples with Si/Al ratios of about twenty to infinity (33). The samples



were prepared by very careful calcination of NH_4^+ forms. Alpha values of the samples were determined in which alpha is defined as the n-hexane cracking activity relative to that of an equal volume of amorphous silica/alumina, the catalyst employed for gas oil cracking before the advent of zeolitic catalysts (34). Olson et. al. found that the activity per aluminum site is about 57 times greater (alpha = 57/1.00 wt.% Al_2O_3) than that of silica/alumina. The reasons for this very much higher activity are not clear but may be related to the fact that all aluminums in the zeolite are tetrahedrally coordinated to silicon through oxygen and that all aluminums are located on intracrystalline channel surfaces.

In 1986 R. M. Lago, W. O. Haag, R. J. Mikovsky, D. H. Olson, S. D. Hellring, K. D. Schmitt and G. T. Kerr reported on the effect of steaming on the acidity of the hydrogen form of ZSM-5 (35). They found that severe steaming reduces the acid activity while mild steaming effects significant increases in activity. This is similar to the observations of Kerr, Miale and Mikovsky on steaming of zeolite Y. Lago et.al. found that mild steaming generated new catalytic sites with specific activities 45 to 75 times greater than those in the normal H ZSM-5. This acidity is about 3000 times greater per framework aluminum than that of silica/alumina. To explain these observations Lago and co-workers proposed that aluminum tetrahedra are distributed in two ways in some of the ZSM-5 framework four-rings; some aluminums are isolated and others occur in pairs occupying diagonal sites in the four-ring. In the normal H-zeolite all aluminums have the same acid strength. Upon steaming, one of the paired aluminums is partially hydrolyzed, changing the chemistry of that aluminum which in turn affects the chemistry of the surviving four-ring aluminum and increases the acid strength of the associated proton. Prolonged or severe steaming completely hydrolyzes aluminum from the framework resulting in a decrease in both the acid strength and concentration of protons. This mechanism may also apply to ultrastable and dealuminated H zeolite Y. Based on early work of Beaumont and Barthomuef (26a), Kerr suggested that steaming and/or dealumination of H zeolite Y simply effects an increase in the distance between surviving acid sites with a concomitant increase the strength of these sites (28). This may be an over-simplification.

It now seems rather clear that the origin and the nature of catalytic acidity in hydrogen zeolites are reasonably well-understood. It is now puzzling why the amorphous silica/alumina catalyst has such low acidity,



particularly since it contains at least an order of magnitude more aluminum than the silicon-rich zeolites. The amorphous nature of silica/alumina complicates determination of its structural and acid chemistry.

9. ALUMINUM-FREE TETRA-n-PROPYLAMMONIUM ZSM-5 VIS-À-VIS CONVENTIONAL QUATERNARY AMMONIUM SILICATES

Several quaternary ammonium silicates have been synthesized and characterized including tetramethylammonium (36), tetraethylammonium (37a) and tetra-n-butylammonium (37b). The first two have Si/N atom ratios of 1/1 while for the latter the ratio is 7/1. These compounds in the solid state are clearly molecular crystals with relatively low melting or decrepitation points. It seems odd that a tetra-n-propylammonium (TPA) silicate with similar properties has never been reported despite the large research efforts in this area.

At present it appears that aluminum-free TPA ZSM-5 is the only substance which can be characterized as TPA silicate. Samples of this material have been prepared which contain less than 0.01% Al but contain four TPA cations per unit cell or Si/N=24, suggesting they are polymeric crystalline silicates. Upon calcination at 500° the TPA ions are decomposed to yield what appears to be the ZSM-5 crystal structure in the form of a polysilicic acid. There is considerable evidence to support this conclusion (38, 39, 40, 41, 42, 43). These materials are catalytically inactive as are all other forms of silicic acid, for example, silica gel. However, activity can be induced by appropriate treatment with aluminum chloride vapor (44).

10. HYDROCARBON PROCESSING WITH H ZSM-5 (Si/Al = 35)

The acidity and shape selectivity of H ZSM-5 are the keys in the catalytic processing of hydrocarbons. Two of these processes involve the use of the zeolite for cracking and removal of relatively high molecular weight straight chain and slightly branched chain paraffins which are collectively referred to as wax. The processes are known in the petroleum industry as MDDW for Mobil Distillate Dewaxing (45) and MLDW for Mobil Lube Dewaxing (46) and both utilize fixed-bed reactors. MDDW operates at distillate dehydrosulfurization conditions and can be integrated into and is compatible with distillate dehydrosulfurization units. The catalytic cracking processes remove more wax and are very much cheaper than solvent extraction.



The Mobil methanol to gasoline (MTG) process (47) successfully went on stream in late 1985 in New Zealand which has ample supplies of natural gas which can be converted to synthesis gas which in turn is converted to methanol. Methanol is first dehydrated to dimethyl ether using alumina. The ether is dehydrated within the H ZSM-5 crystals to yield a mixture of hydrocarbons; the zeolite channels control the shape of the effluent hydrocarbons yielding sulfur- and nitrogen-free high octane gasoline.

An excellent example of aromatics processing is the disproportionation of toluene to benzene and p-xylene (48). Within the zeolite crystals the expected thermodynamic equilibrium mixture of xylenes is probably produced but the rate of diffusion of the p-isomer, about 1000 times greater than that of either the o- or p-isomers, yields this isomer in high purity. p-Xylene is the source of terephthalic acid, an important intermediate in the manufacture of poly-terephthalate esters.

11. POROUS CRYSTALLINE ALUMINUM PHOSPHATES AND DERIVATIVES

Crystalline aluminum phosphates ($AlPO_4$) have been known for many years; they are analogues of crystalline silica and are therefore quite dense and non-porous. In 1982 workers at the Linde Division of Union Carbide Corp. announced the synthesis of porous aluminum phosphates, some of which are iso-structural with some zeolites (49). These materials are synthesized in the presence of quaternary ammonium ions or amines. As with silica, aluminum phosphates are non-acidic and hence are catalytically inactive.

More recently, the Linde workers have learned how to incorporate additional elements, such as silicon, into the aluminum phosphate structures which impart anionic charges to the framework thus inducing cation exchange capacities. Such materials in the hydrogen or protonic form show promise as a new class of zeolite-like acid catalysts. A recent comprehensive review of the synthesis and properties these substances has been published (50).

REFERENCES

1. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves - Structure, Chemistry and Uses", p. 5, Wiley-Interscience, New York (1974).
2. For example, (a) R. M. Barrer, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 555, (1944); (b) R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude and W. M. Meier, *J. Chem. Soc.*, 195, (1959).



3. (a) R. M. Milton, U.S. Patent 2,882,243 (1959); (b) D. W. Breck, W. G. Eversole, R. M. Milton, T. B. Reed and T. L. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5963, (1956); (c) T. B. Reed and D. W. Breck, *ibid.*, **78**, 5972 (1956).
4. (a) D. W. Breck, W. G. Eversole and R. M. Milton, *ibid.*, **78**, 2338 (1956). (b) R. M. Milton, U.S. Patent 2,882,244 (1959).
5. (a) V. J. Frilette, P. B. Weisz and R. L. Golden, *J. Catalysis*, **1**, 301 (1962); (b) P. B. Weisz, V. J. Frilette, R. W. Meerman and E. B. Mower, *J. Catalysis*, **1**, 307 (1962).
6. G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1047 (1966).
7. P. B. Weisz and V. J. Frilette, *ibid.*, **64**, 382 (1960).
8. C. J. Plank and E. J. Rosinski, U.S. Patent 3,140,249 (1964).
9. D. W. Breck, U.S. Patent 3,130,007 (1964).
10. G. T. Kerr and G. T. Kokotailo, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4675 (1961).
11. R. M. Barrer and P. J. Denny, *J. Chem. Soc.*, 971, (1961).
12. G. T. Kerr, *Inorganic Chem.*, **5**, 1537 (1966).
13. G. T. Kerr, *Science*, **140**, 1412 (1963).
14. G. T. Kerr, *Inorganic Chem.*, **5**, 1539, (1966).
15. R. L. Wadlinger, G. T. Kerr and E. J. Rosinski, U.S. Patent 3,308,069 (1976).
16. N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.*, **80**, 60, (1976).
17. C. V. McDaniel and P. K. Maher, "Molecular Sieves", p. 186, Society of Chemical Industry, London (1968).
18. J.A. Robo, P. E. Pickert, D. N. Stamires and J. E. Boyle, *Actes du Deuxieme Congress Intern. de Catalyse*, **1960**, p. 2055.
19. D. N. Stamires and J. Turkevich, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 749 (1964).
20. J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner and W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **69**, 2117 (1965).

21. J. A. Rabo, P. E. Pickert, and J. E. Boyle, U.S. Patent 3,130,006 (1964).
22. G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 71, 4155 (1967).
23. R. M. Barrer and M. B. Mokki, *Can. J. Chem.*, 42, 1481 (1964).
24. G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.*, 72, 2594 (1968).
25. H. K. Beyer and I. Belenykaya, "Catalysis by Zeolites", Ed. B. Imelik et al., Elsevier, Amsterdam, 1980, p. 203.
26. (a) R. Beaumont and D. Barthomuef, *J. Catalysis*, 26, 218 (1972).
(b) R. Beaumont and D. Barthomuef, *ibid.*, 27, 45 (1973).
(c) R. Beaumont and D. Barthomuef, *ibid.*, 30, 288 (1973).
27. G. T. Kerr, J. N. Miale and R. J. Mikovsky, U.S. Patent 3,493,519 (1970).
28. G. T. Kerr, *Adv. Chem. Ser.*, 121, 219 (1973).
29. J. Scherzer, "Catalytic Materials-Relationship Between Structure and Reactivity", *ACS Symp. Ser.*, 248, 158 (1984).
30. G. T. Kerr, unpublished work, (1961).
31. R. J. Argauer and G. R. Landoit, U.S. Patent 3,702,886 (1972).
32. F. G. Dwyer and E. E. Jenkins, U.S. Patent 3,941,871 (1976).
33. D. H. Olson, R. M. Lago and W. D. Haag, *J. Catalysis*, 61, 390 (1980).
34. (a) P. B. Weisz and J. N. Miale, *J. Catalysis*, 4, 427 (1965).
(b) J. N. Miale, N. Y. Chen and P. B. Weisz, *ibid.*, 6, 278 (1966).
35. R. M. Lago, W. D. Haag, R. J. Mikovsky, D. H. Olson, S. D. Hellring, K. D. Schmitt and G. T. Kerr, "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 28, p. 677, Elsevier, Amsterdam (1986).
36. R. C. Merrill and R. W. Spencer, *J. Phys. Chem.*, 55, 187 (1951).
37. (a) Y. I. Smolin, *ACS Symp. Ser.*, 194, 329 (1982).
(b) H. Gerke, H. Gies and F. Liebau, *ibid.*, 194, 305 (1982).
38. S. G. Fegan and B. M. Lowe, *J. Chem. Soc., Chem Commun.*, 1984, 437.

39. G. Boxhoorn, A. G. T. G. Kortbeek, G. R. Hayes and N. C. M. Alma, *Zeolites*, 4, 15, (1984).
40. A. W. Chester, Y. F. Chu, R. M. Dessau, G. T. Kerr and C. T. Kresge, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1985, 289.
41. G. L. Woolery, L. B. Alemany, R. M. Dessau, and A. W. Chester, *Zeolites*, 6, 14 (1986).
42. B. Kraushaar, J. W. de Haan, L. J. M. van de Ven and J. H. C. van Hoof, *Chem. Lett.*, 1986, 1523.
43. R. M. Dessau, K. D. Schmitt, G. T. Kerr, G. L. Woolery and L. B. Alemany, *J. Catalysis*, 104, 484 (1987).
44. R. M. Dessau and G. T. Kerr, *Zeolites*, 4, 315 (1984).
45. N. Y. Chen, R. L. Goring, H. R. Ireland and T. R. Stein, *Oil Gas J.*, 75 (23), 165 (1977).
46. K. W. Smith, W. C. Starr and N. Y. Chen, *ibid.*, 78 (21), 75 (1980).
47. (a) C. D. Cheng and A. J. Silvestri, *J. Catalysis*, 47, 249 (1977).
(b) W. W. Kaeding and S. A. Butter, *ibid.*, 61, 155 (1980).
48. D. H. Olson and W. D. Haag, "Catalytic Materials-Relationship Between Structure and Reactivity", *ACS Symp. Ser.*, 248, 275 (1984).
49. (a) S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannon and E. M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1146 (1982); (b) S. T. Wilson, B. M. Lok and E. M. Flanigen, U. S. Patent 4,310,440 (1982).
50. E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton and S. T. Wilson, "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 28, p. 103, Elsevier Amsterdam (1986).

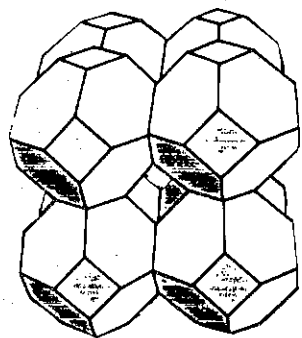


Figure 1. Sodalite

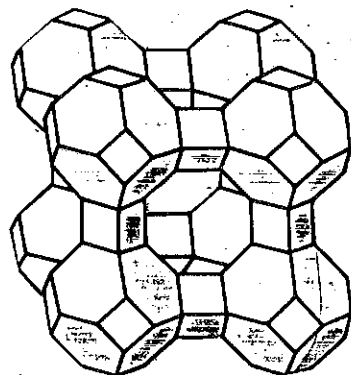


Figure 2. Zeolite A

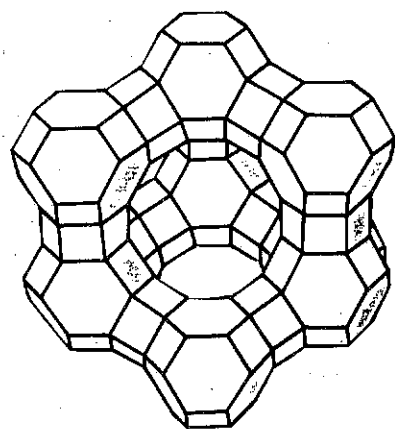


Figure 3. Zeolites H and Y (Faujasite)

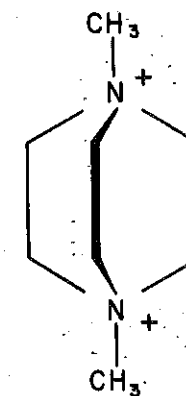


Figure 4. 1,4-Dimethyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane

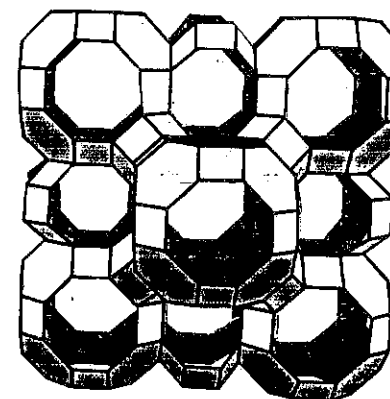


Figure 5. Zeolite ZK-5

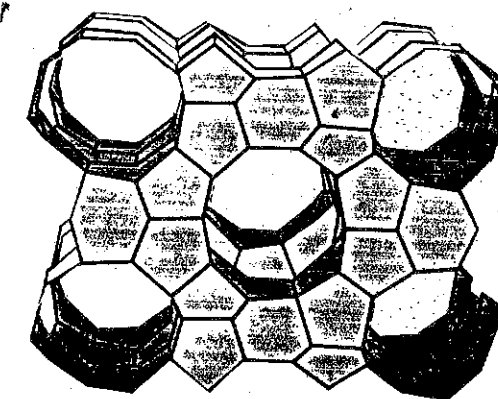


Figure 6. Zeolite ZSM-5

IMPREGNATION AND DRYING OF SUPPORTED CATALYSTS

. Christian Marcilly*

ABSTRACT

This paper gives a succinct analysis of two important elementary steps in the preparation of supported catalysts : impregnation and drying. First, impregnation without or with interaction between the dissolved precursor and the carrier are described. The only mode of interaction considered here is ion exchange (electrostatic bond). Then some simple and extreme cases of drying of catalysts impregnated without interaction are discussed.

1. INTRODUCTION

Most industrial catalysts used in oil refining, petrochemistry and for various applications such as exhaust gas conversion, CO + H₂ chemistry or fine chemicals, are supported catalysts composed of metal, metal oxides or sulfides deposited on a carrier.

When preparing such catalysts, the objective in most cases is to use the metal compound with maximum efficiency or, in other words, to reach the maximum specific area, that is to say the maximum dispersion of this active phase. This is the first important characteristic of the catalyst, especially in the case of catalysts containing noble metals.

A second important characteristic is the kind of macroscopic distribution of the metallic compound on the carrier surface. As far as bifunctional catalysts are concerned, the carrier is also an active phase. The best catalyst is the one with the greatest intimacy between both functions. Therefore the metal compound must be well dispersed and homogeneously distributed throughout the carrier.

For monofunctional catalysts, where the carrier has no catalytic role, good dispersion of the active supported phase is

* Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison, FRANCE.

still a goal that is aimed at, but a homogeneous distribution is not necessary any longer. This is the case, for instance, when the transformation of reactants is diffusion limited as in exhaust gas conversion or some selective hydrogenations

The preparation of supported catalysts comprises at least the following three main steps :

- . impregnation of the carrier
- . drying
- . heat treatment which is usually an air calcination.

Depending on the kind of catalyst or the kind of preparation method, the two main characteristics of dispersion and distribution will be actually or potentially reached after the first two steps. During heat treatment, the manufacturer will try to maintain both characteristics or to develop their potentiality.

We will briefly examine how to obtain the above mentioned characteristics during impregnation and drying.

1. CARRIER IMPREGNATION

The introduction of a metallic precursor in the porosity of a carrier can essentially belong to two types of impregnation (1, 2, 3, 4) :

- without any interaction between the precursor and the carrier
- with interaction between the precursor and the carrier.

1.1) Impregnation without interaction

In almost all cases, impregnation is carried out in the liquid phase. When the porosity is initially free of solvent (water) or solution, the driving forces that make the precursor move are capillary forces (1, 3, 4, 5, 6). When the porosity is initially full of solvent, the driving force is the concentration gradient (diffusional impregnation (1, 3, 4, 5, 6)).

1.1.1) Capillary impregnation.

Two main techniques are used to place the precursor in contact with the dried carrier : (i) a batch impregnation where the carrier is wetted by a sprayed precursor solution and (ii) a continuous impregnation where the carrier is soaked in a large

excess of precursor solution (1, 2, 3, 4, 7). In both cases, the volume V of solution retained is related to the porous volume V_p and to the weight P of carrier by : V (liters) = P (kg) $\cdot V_p$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$). Its concentration C (in mole.l^{-1}) of precursor depends on the metal weight x (in wt %) to be deposited on the carrier :

$$C = \frac{x}{A.n} \cdot \frac{10^3}{V_p} \quad \begin{array}{l} A = \text{atomic mass of the metal} \\ n = \text{number of metal atoms in a precursor molecule.} \end{array}$$

Such a capillary impregnation is characterized by the following three phenomena :

a) Exothermicity (3, 4)

Replacing the solid-gas interface by a solid-liquid interface in the porosity leads to a decrease in the free enthalpy of the system, i.e. to a release of heat. This usually has no consequence except in the following two cases : (i) the precursor has a retrograde solubility and the precursor concentration is close to saturation, (ii) the impregnation solution contains an unstable mixture of some metal precursors. In these two cases, precipitation of the precursor can occur within the carrier. The best technique of impregnation would then be the continuous one (excess of solution) which ensures better cooling. Using the batch method may still be possible provided that a preliminary deactivation of the carrier is carried out under water vapor above 100°C (building of a liquid film on the surface).

b) High pressures in the microporosity (3, 4, 8)

In the course of impregnation, part of the air initially present is jammed together as bubbles and compressed. According to the Young-Laplace's law $\Delta P = \frac{2\gamma}{r}$, the pressure inside an air bubble can reach values of several MPa (several dozen bars). For instance, within a pore diameter of 50 nm, assuming $\gamma \approx 7 \times 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$:

$$\Delta P = \frac{14 \cdot 10^{-2}}{25 \times 10^{-9}} = 5.6 \text{ MPa (56 bars).}$$

Under such pressures, air progressively dissolves and diffuses toward the external surface of the carrier particle where it escapes. But during that transient period, high pressure can be

responsible for particle breaking especially with a carrier with a high microporous volume and a monomodal pore distribution.

c) Rate of capillary impregnation (9)

Poiseuille's law for viscous flow and the Young-Laplace's law can be combined to determine the theoretical time required to fill up a pore with a radius r and a length L :

$$t = \frac{4\eta L^2}{\gamma \cdot r} \quad \textcircled{1}$$

η = dynamic viscosity of the solution (Pa.s)

L = distance between the exterior and the center of the grain, if we ignore pore tortuosity for a rough estimate.

The smaller the pore, the longer the impregnation. For instance, dilute aqueous solution :

$$\eta \approx 10^{-2} \text{ Pa.s}, \quad \gamma = 7 \times 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$$

Assuming $L = 10^{-3} \text{ m}$, it should take about 10 min. to fill up a pore with a radius of 10 nm.

In practice, impregnation time is much longer for many reasons :

- . Tortuosity of pores has to be taken into account : L^2 must be replaced by $\beta \cdot L^2$.
- . The solvent may diffuse faster than the precursor ; the time for the precursor to distribute evenly by diffusion within the porosity is then much longer than the previously calculated time.
- . The third reason is probably the most important. The elimination of air occlusions can take several dozen minutes or even several hours to be completed (8). A paper by Veselov et al (10) clearly shows that equation $\textcircled{1}$ is followed only for a limited time and that the actual total impregnation time is governed by air dissolution and diffusion.

1.1.2) Diffusional impregnation.

In a first step, the carrier is filled up with the solvent. When contacting it in a second step, with the solution of the metal precursor, the two previous phenomena that occur during capillary impregnation (i.e. exothermicity and high pressures in the microporosity) do not take place. The migration of the precursor is

quite long. A simple calculation of the time t required to reach a complete and homogeneous precursor distribution (relaxation time), can be made in the particular and simple case where the concentration C of the precursor remains constant outside the carrier particles (5, 6, 11, 12) :

$$t = \frac{R^2}{D} \cdot \frac{\beta}{\epsilon} \quad (2)$$

R = radius of the carrier particle, D = diffusion coefficient of precursor molecules in the liquid phase,

β = tortuosity coefficient, ϵ = porous fraction of the carrier.

For solid beads with $R = 1$ mm, $\beta = 2$ and $\epsilon = 0.5$ if $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, the relaxation time given by equation (2) is $t = 4 \times 10^3 \text{ s}$.

The existence of slight interaction between the precursor and the carrier slows down the impregnation process. An interaction term P must be introduced in Equation (2) (5, 6, 11, 12) :

$$t = \frac{R^2}{D} \cdot \frac{\beta}{\epsilon} \cdot P$$

1.2) Impregnation with interaction.

In many cases, the metal precursor interacts strongly with the carrier and becomes fixed on the surface by either electrostatic or chemical bonding. From a practical point of view, such an impregnation will be carried out in an excess of solution containing the exact quantity of precursor to be deposited.

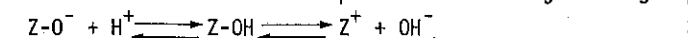
Most examples of impregnation in the literature are in the ion-exchange category (electrostatic bond formation) to which we will restrict ourselves here. But a growing number of laboratory studies concern the controlled grafting of a precursor on the surface with the formation of chemical bonds (13, 14, 15, 16).

Mineral carriers are actual or potential ion exchangers. Zeolites and many aluminosilicates are actual cation exchangers. Their framework is negatively charged. The number of negative charge that are cation exchange sites and the strength of these sites are governed by the kind of structure and the silica-to-alumina ratio, and do not change when the solution characteristics (pH, concentrations) are modified. On the other hand, many simple oxides such

as alumina, zirconium oxide, titanium oxide and silica, some of which are amphoteric solids, are potential ion exchangers; they may exhibit more or less positive or negative charges according to the pH of the aqueous solution. The question that arises is: how do these oxides become ion exchangers?

1.2.1) Simple mineral oxides as ion exchangers.

Under normal conditions, the surface of such solids is covered by hydroxyl groups, OH, whose number depends on synthesis, drying and calcination conditions. When soaked in an aqueous solution, two possible ionizations of OH groups can occur. Such a property can be roughly represented by the following equilibrium, where Z is the solid without its superficial covering of OH groups :



This shows that adding an acid to the solution makes the reaction shift towards the right and so causes an increase in Z^+ (anionic sites) concentration and, conversely, a base addition leads to an increase in ZO^- (cationic sites) concentration. At a given pH = pH_i , the isoelectric point is reached where the number of negative charges on the surface is equal to the number of positive charges. If $pH > pH_i$, the mineral oxide is a cation exchanger. If $pH < pH_i$, the mineral oxides is an anion exchanger.

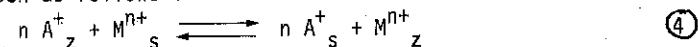
Table 1 (17) gives the values of pH_i for various oxides. These values are often approximate due to the great sensibility to impurities.

Figure 1a (8) gives the variation of the zeta potential of silica and alumina versus the pH of the solution (the zeta potential, measured by electrophoresis, is related to the sign and the number of superficial charges). This shows that the number of negative superficial charges increases with the pH. As shown in Figure 1b (9), this is quite well correlated for both solids with the increase in pH of the ion exchange capacity for $Pt(NH_3)_4^{2+}$ cations. With some solids, things are more complicated due to the fact that the ion exchange capacity increases when the pH is changed, not only by ionization of superficial OH groups but also by increasing the number of these OH groups in the pH region where the

solubility of a given oxide increase sharply. For instance, alumina is notoriously soluble in an acid medium below pH 3 and in alkaline above pH 10-11; silica is moderately soluble above pH 9-10. Both phenomena (OH group formation and dissolution of the solids) are the consequence of the scission of $M-O-M$ bonds ($M = Al$ or Si) by hydrolysis.

1.2.2) Deposit of a metal M on a carrier by cation exchange.

Cation exchange is usually an equilibrated reaction between cations A^+ and M^{n+} in the solid Z and in the solution S, which can be written as follows:



For ideal solutions and ideal solid exchangers, the equilibrium constant K is expressed in terms of cation concentrations:

$$K = \frac{(C_{AS})^n \times C_{MZ}}{(C_{AZ})^n \times C_{MS}} \quad (5)$$

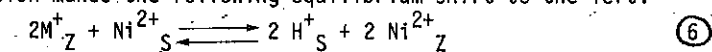
Two extreme cases of the introduction of a metal cation in a carrier will be considered here to illustrate the thermodynamic aspect of cation exchange. The second one will also illustrate an important kinetic aspect.

a) A metal with a low affinity for a carrier has to be deposited in as large a quantity as possible.

The Ni^{2+} has a rather low affinity for mordenite structure. The $Ni^{2+} \rightleftharpoons 2Na^+$ exchange has been extensively studied by Barrer and Townsend (18) who found a maximum exchange level slightly above 50%. Provided that numerous successive operations with intermediate drying are carried out, it is however possible to introduce a significant quantity of nickel metal in the zeolite structure (about 4 wt %) in spite of the low affinity of nickel.

Introducing Ni^{2+} in the hydrogen form of a mordenite, which has been dealuminized by steaming and slight acid leaching ($Si/Al \approx 12$), is a much more difficult task for at least three reasons:

- Dealuminization of mordenite results in a decrease in tetracoordinated Al, which are cationic sites of the framework,
- A small fraction of residual sites is not exchangeable because they are still occupied by cationic extraframework debris (19) that have not been entirely removed by acid leaching,
- Replacement of protons by Ni^{2+} ex nickel nitrate, is carried out in an acidic medium. The excess of protons that are thus present in solution makes the following equilibrium shift to the left.



As a matter of fact, one single exchange operation in an 0.5 M nickel nitrate solution produced a zeolite with only 0.5 wt% Ni (20).

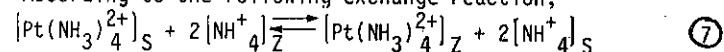
The only way to increase the Ni constant of mordenite is to make numerous successive exchange operations or, much more simply, to shift equilibrium (6) to the right by introducing anions that trap protons in a non-ionic compound. Such anions are, for instance, OH^- or acetate CH_3COO^- , which combine with protons to give very weakly dissociated water or acetic acid molecules. Using nickel acetate instead of nickel nitrate, under the same experimental conditions, it is thus possible in a single operation to introduce 2.43 wt % Ni (20).

b) A metal with a high affinity for a carrier must be deposited in a small quantity (21, 22).

Bifunctional catalysts for hydroisomerization or hydrocracking can be prepared by ion exchanging NH_4 -USY (ultrastable Y) with a cationic complex of platinum. Figure 2 (21, 22) shows that the affinity of the $Pt(NH_3)_4^{2+}$ platinum tetrammine complex for NH_4Y is high and that about 73% of the cationic sites are exchangeable by this large cation. This corresponds to a deposit of about 15 wt % Pt on the zeolite. For obvious economic reasons, the manufacturer will not place more than 1 wt % Pt on the zeolite, which is much less than the saturation level, and he will strive to fix on the carrier almost all of the metal complex present in the solution. Thus, when extrudates of the carrier (zeolite + alumina or zeolite + amorphous silica-alumina) are sunk in the solution, all $Pt(NH_3)_4^{2+}$ ions are quickly and totally fixed on the first accessible ion exchange sites, i.e. on the outer part of the extrudates. So, in

the catalyst obtained, platinum can be effectively dispersed, but is poorly distributed across an extrudate and from an extrudate to the other as well.

According to the following exchange reaction,



if all metal cations are fixed on external zeolite cristallites of the carrier, the $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ concentration in the solution, which is the driving force for the complex ion to migrate toward the core of the extrudate, is nearly nil. Therefore, the time required to reach a homogeneous distribution is very long, more than several weeks.

A simple way of accelerating the diffusion of the metal precursor is to use the competitive ion exchange method (21, 22, 23, 24). Simultaneously with $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ cations, NH_4^+ cations are added in sufficient quantity to the solution. As a result, reaction (7) shifts to the left, leading to an increase in $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_S$ concentration, therefore to an increase in the diffusion rate of these ions toward zeolite particles located in the inner part of extrudates. The quantity of NH_4^+ added to the solution-ion can be calculated so that less than one percent of the total platinum remains in the solution at the end of the operation. The catalyst obtained has good platinum dispersion and macroscopic distribution.

2. DRYING.

Drying is a single operation that has more or less importance according to the kind of impregnation. If the metal precursor interacts strongly with the carrier, neither washing nor drying will sensibly modify its macroscopic distribution and its dispersion within the carrier. Both operations will at most change the coordination sphere of the metal (25, 26, 27, 28). If the metal precursor is not or only weakly adsorbed on the carrier, washing must be avoided and drying, which is necessary, may be responsible for significant changes in the macroscopic distribution of the precursor. Moreover, drying gives rise to very different results depending on the operating conditions.

We will focus here on this latter case of drying (no interaction between carrier and precursor). We will successively analyze the drying of a simple porous system with two pore-size categories and the drying of a more complex porous system.

2.1) Drying of a simple porous system.

2.1.1) Elimination of the solvent.

Let us consider two connected cylindrical pores, 1 and 2, with radius r_1 r_2 , which open on the outer surface of a carrier particle. After impregnation, the porosity is full of solution and the air-liquid meniscus at the outlet of the pores is approximately a plane surface. As soon as drying starts, evaporation takes place on these plane surfaces and as a consequence, the meniscus becomes hollowed out (Fig. 3). Due to Laplace's law, the pressure within the liquid drops. If drying is slow enough, when the meniscus radius r is equal to the largest pore radius r_1 , the maximum pressure decrease for pore 2 is reached and the meniscus starts to recede toward the particle centre (Fig. 3).

Laplace's law has two important consequences :

- i) For very small pores, as far as the meniscus concept is still meaningful, the pressure drop ΔP is high enough to make the pressure P' of the liquid negative. For instance, if $r_1 = 25 \text{ nm}$ and $\gamma \sim 6 \cdot 10^{-2} \text{ N.m}^{-1}$: $P' = P - 2\gamma/r_1 = -47 \text{ bar} (-4.7 \text{ MPa})$. Everything occurs as if the meniscus would pull the liquid outside the pore. The liquid's cohesion is not necessarily broken because cohesion forces between molecules can be high (case of water). The liquid cohesion will break as soon as the tensile strength of the solvent is reached. If high enough, such negative pressures can give rise to some damage of carriers with poor mechanical strength.
- ii) At a given time, as evaporation progresses, both menisci must have the same curvature radius so that a pressure equilibrium exists within the liquid in the pore system. This results in that the solution will be removed first from the largest pore 1. Therefore, if evaporation takes place at the outer meniscus of the smallest pore 2, this latter will be continuously supplied with solution by pore 1 (Fig. 3).

If drying is very fast, it is limited by thermal diffusion. A catalyst particule has an external hot layer that is free of solution and an internal wet zone at the beginning of which both menisci are receding toward the particule center.

2.1.2) Deposit of the precursor (5, 6, 33).

The characteristics of this deposit (macroscopic distribution and dispersion) on the carrier surface will greatly depend on the characteristics of the solution and, above all, on the rate of drying. Two extreme cases of drying can be considered.

a) Slow drying is characterized by a high $\alpha = J_{cap}/J_v$ ratio of the capillary flow rate and the vapor diffusion rate (5, 6) : $\alpha \gg 1$.

The evaporation process can be followed by the evolution of parameter U which is the moisture degree of the carrier, i.e. the fraction of the pore volume occupied by the solution (5). Precipitation of the precursor starts as soon as the saturation concentration C_S is reached. Saturation corresponds to a value U_S of parameter U ; U_S is defined by $U_S = C_0/C_S$, where C_0 is the initial concentration of the impregnation solution. In order to know where the precursor deposit takes place, U_S must be compared to U_{LP} and U_{SP} , which are the fraction of total pore volume given by, respectively, the largest pore 1 and the smallest one 2 ($U_{LP} + U_{SP} = 1$):

If $U_{SP} < U_S$, precipitation starts when the largest pore is partially empty.

If $U_{SP} > U_S$, precipitation occurs only in the smallest pore.

In both cases, since evaporation at the mouth of pore 2 is important there is a risk of blocking the smallest pore inlet by a precursor deposit (Fig. 3b).

b) Very fast drying is characterized by $\alpha \ll 1$ (5, 6).

If diffusion of the precursor toward the evaporation zone is much slower than evaporation of the solvent, the precursor starts at once to be precipitated and is progressively deposited at the level of both menisci (1 and 2), the position of which uniformly recedes toward the particle center. Such conditions are favorable for obtaining a precipitate with fairly good macroscopic homogeneity and high dispersion.

2.2) Analysis of the drying of a complex porous system (5, 6, 33).

This process is usually very complex due to the large number of parameters involved (characteristics of the solution, the porous system and the operating conditions). A great diversity of situations can thus be encountered and, as a rough estimate, it can be said there are almost as many particular situations as drying cases. So, we will focus on only a few cases, including the two extreme ones : slow and very fast drying.

2.2.1) Slow drying ($\alpha \gg 1$).

The evolution of parameter U versus the sectional radius of the carrier particle is given for a schematic case of slow drying in Figure 4. According to Neimark et al (5), three main steps can be distinguished :

• First step : $1 > U > U_1$.

Evaporation proceeds from the outer surface of the particle. All menisci are hollowed out but do not recede in the inner porosity yet. This usually corresponds to the evaporation of a very small fraction of the total impregnation solution.

• Second step : $U_1 > U > U_{cr}$.

The menisci of largest pores recede toward the particle center.

The porosity is separated into three zones :

(i) a system of connected dry pores, (ii) a coherent liquid domain of the same order of magnitude as the dry pore system, (iii) a group of small isolated domains or clusters that are blocked by dry pores. A significant redistribution of solution toward the external porosity can be observed.

• Third step : $U_{cr} > U > 0$

After the critical moisture U_{cr} is reached, the coherent liquid domain is crushed into smaller isolated liquid domains composed mainly of micropores. Below U_{cr} , extensive liquid redistributions within the porosity cannot take place any longer. Drying ends with the elimination of solvent from the ultramicroporosity and the film.

The macroscopic distribution of the precursor within the particle volume depends essentially on precursor solubility (which is characterized by $U_S = C_0/C_S$) and on the critical moisture value

U_{cr} .

. If $U_S > U_{cr}$.

We can consider that all external macropores are empty. Evaporation of the solvent and precipitation of the precursor essentially occur at the outer mouth of the micropores if the partial pressure of the solvent vapor in the drying gas is very low (low P/Ps). The solution moves through the coherent liquid domain from internal macropores to external micropores. Thus, extensive redistribution of the precursor toward the external porosity can take place during the second step of drying (5, 29, 30, 31, 32, 34, 35, 36). Such a situation can lead to a blocking of the mouths of external micropores (Fig. 3b).

. If $U_S < U_{cr}$.

Precipitation occurs only in the isolated liquid domains, giving a fairly homogeneous macroscopic distribution of the precursor deposit throughout the carrier particle.

In both cases ($U_S > U_{cr}$ or $U_S < U_{cr}$), poor deposit dispersion may be obtained due to the slowness of precipitation, which can favor crystal growth compared to nucleation.

2.2.2) Very fast drying ($\alpha \ll 1$) (5).

Very fast drying leads to the formation of an evaporation front which gradually moves from the outer part to the inner part of the particle (Fig. 5). This front separates an outer dry and an inner liquid zone. In most cases, precursor diffusion is slow and can be neglected, so that precipitation starts at the very beginning of drying. The solid is uniformly distributed throughout the carrier particle. Furthermore, good dispersion can be expected due to fast solvent evaporation which favors high local supersaturation, i.e. nucleation. But a significant portion of the deposit occurs in the macroporosity, i.e. on a small fraction of the total surface area of the carrier.

2.2.3) Intermediate drying.

Figure 6 shows an example of a situation between slow and very fast drying.

This category of drying is probably the most important and, at the same time, the most difficult to describe because it covers a wide diversity of rather different situations.

CONCLUSION :

The analysis of the two elementary steps of impregnation and drying shows they have considerable influence on the characteristics of the precursor deposit, i.e. on the performances of the final catalyst.

Although the importance of both steps has been identified for a long time, their control, especially for drying, still depends a lot on empirical know-how. But theoretical understanding of these steps is slowly being built up.

Improving theoretical knowledge in the field of catalyst preparation is essential because progress in industrial catalysts will come not only from finalizing new catalytic formulations but also from improving preparation techniques for known catalysts, which could thus lead to the readjusting of existing catalytic formulations toward more economical or efficient catalysts.

REFERENCES

1. J.F. LE PAGE et al., "Catalyse de contact", collection Recherches et Témoignages, Editions Technip, Paris, 1978.
2. R. MONTARNAL, unpublished I.F.P. reports (not available).
3. C. MARCILLY, J.P. FRANCK, Rev. Inst. Fr. Petr., May-june 1984, 3, 337-364.
4. C. MARCILLY, "Catalyse par les métaux", B. IMELIK, G.A. MARTIN, A.J. RENOUPREZ, Ed. CNRS, 1984, 121-150.
5. A.V. NEIMARK, L.I. KHEIFEZ, V.B. FENELONOV, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1981, 20, 439-450.
6. V.B. FENELONOV, A.V. NEIMARK, L.I. KHEIFEZ, "Preparation of Catalysts II", Studies in surface Science and Catalysis 3, Edt. B. DELMON, P. GRANGE, P. JACOBS, G. PONCELET, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1979, 233-243.
7. I.I. IOFFE, J.M. PIS'MEN, Applied Chemistry of heterogeneous Catalysis, Moscou, Izdatel'stvo "Khimija", 1965, 456 p.

8. P. LEROUX, Préparation des catalyseurs métalliques supportés, cycle de perfectionnement Catalyseurs industriels, Centre de Perfectionnement des Industries chimiques (ENSIC), Nancy, nov. 1978.
9. J.R. ANDERSON, Structure of metallic Catalysts, Academic Press, London 1975, p. 172.
10. V.V. VESELOV, G.A. CHERNAJA, T.A. LEVANJUK, *Kat. i Kat.*, 1982, 20, 83-87.
11. P.B. WEISZ, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, 63, 1801-1806.
12. P.B. WEISZ, J.S. HICKS, *Trans. Faraday Soc.*, 1967, 63, 1807-1814.
13. Yu. I. YERMAKOV, B.N. KUZNETSOV, V.A. ZAKHAROV, Catalysis by supported complexes, *Studies in surface science and catalysis 8*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1981.
14. A. KOSAWA, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1961, 21, 315.
15. R.L. BURWELL, Jr, R.G. PEARSON, G.L. HALLER, P.B. TJOK, S.P. CHOCK, *Inorg. Chem.*, 1965, 4, 1123.
16. J.C. SUMMERS, S.A. AUSEN, *J. Catal.* 1978, 52, 445-452.
17. J.P. BRUNELLE, "Preparation of catalysts II", *studies in Surface Science and Catalysis 3*, Edt B. DELMON, P. GRANGE, P. JACOBS, G. PONCELET, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1979, 211-230.
18. R.M. BARRER, R.P. TOWNSEND, *J. Chem. Soc., Far. Trans. I*, 1976, 72(3), 661-673.
19. F. RAATZ, E. FREUND, C. MARCILLY, *J. Chem. Soc., Far. Trans I*, 1983, 79, 2299-2309 and 1985, 81, 299-310.
20. C. MARCILLY, unpublished results.
21. F. RIBEIRO, Thesis Poitiers (France), march 1980.
22. F. RIBEIRO, C. MARCILLY, *Rev. Inst. Fr. Petr.*, 1979, XXXIV, 3, 405-428.
23. R.W. MAATMAN, *Ind. Eng. Chem.*, 1959, 51, 913.
24. BENESI, *Us Pat.* 3.527.825, sept. 1970
25. L. BONNEVIOT, Thesis (Paris VI), Sept. 1983.
26. D. OLIVIER, L. BONNEVIOT, F. CAI, M. CHE, P. GIHR, M. KERMAREC, C. LEPETIT, B. MORIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1985, 3, 370.
27. L. BONNEVIOT, M. KERMAREC, D. OLIVIER, M. CHE, *J. Phys. Chem.* (to be published)

28. M. AMARA, thesis (Paris VI), july 1987.
29. M. KOTTER, L. RIEKERT, see réf. 17, 51-63.
30. E.R. BECKER, T.A. NUTTALL, see ref. 17, 159-170.
31. G.H. VAN DEN BERG, H. Th. RIJNTEN, see ref. 17, 265-277.
32. O. OCHOA, R. GALIASSO, P. ANDREU, see ref. 17, 493-506.
33. G.K. BORESKOV, "Preparation of Catalysts", I, Edt by B. DELMON, P.A. JACOBS, G. PONCELET, Elsevier Scient. Publish. Co., 1976, 223-250.
34. V.B. FENELONOV, *Kin. and Cat.*, 1975, 16(3), 628-635.
35. V.A. GUSEV, V.A. GAGARINA, V.B. FENELONOV, *Kin. and Cat.*, 1976, 17(6), 1351-1353.
36. A.V. NEIMARK, L.I. KHEIFEZ, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1976, 228(1), 135-138.

TABLE 1
ISOELECTRIC POINTS OF VARIOUS OXIDES

OXIDES	ISOELECTRIC POINTS
Sb ₂ O ₅	< 0,4
Hydrated WO ₃	< 0,5
Hydrated SiO ₂	1,0 - 2,0
U ₃ O ₈	~ 4
MnO ₂	3,9 - 4,5
SnO ₂	~ 5,5
TiO ₂ (Rutile, Anatase)	~ 6
UO ₂	5,7 - 6,7
γ Fe ₂ O ₃	6,5 - 6,9
Hydrated ZrO ₂	~ 6,7
Hydrated CeO ₂	~ 6,75
Hydrated Cr ₂ O ₃	6,5 - 7,5
α, γ Al ₂ O ₃	7,0 - 9,0
Hydrated Y ₂ O ₃	~ 8,9
α Fe ₂ O ₃	8,4 - 9,0
ZnO	8,7 - 9,7
Hydrated La ₂ O ₃	~ 10,4
MgO	12,1 - 12,7

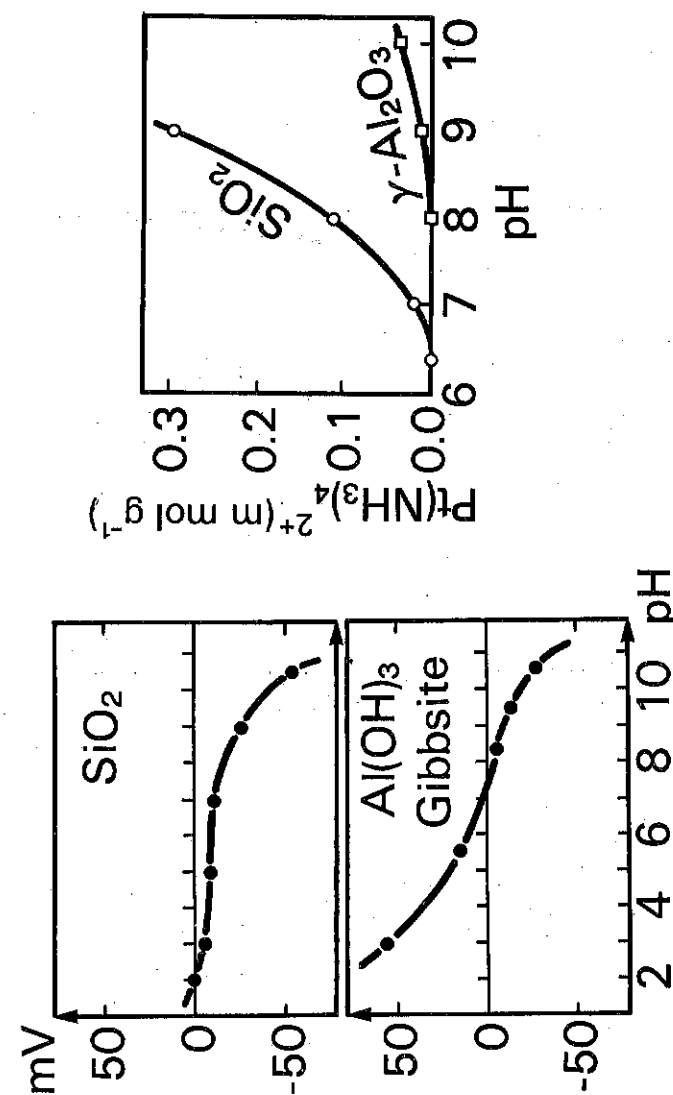


Fig. 1 : Variation of the zeta potential of SiO_2 and Al_2O_3 and the amount of $Pt(NH_3)_4^{2+}$ ions fixed on these oxides with the pH

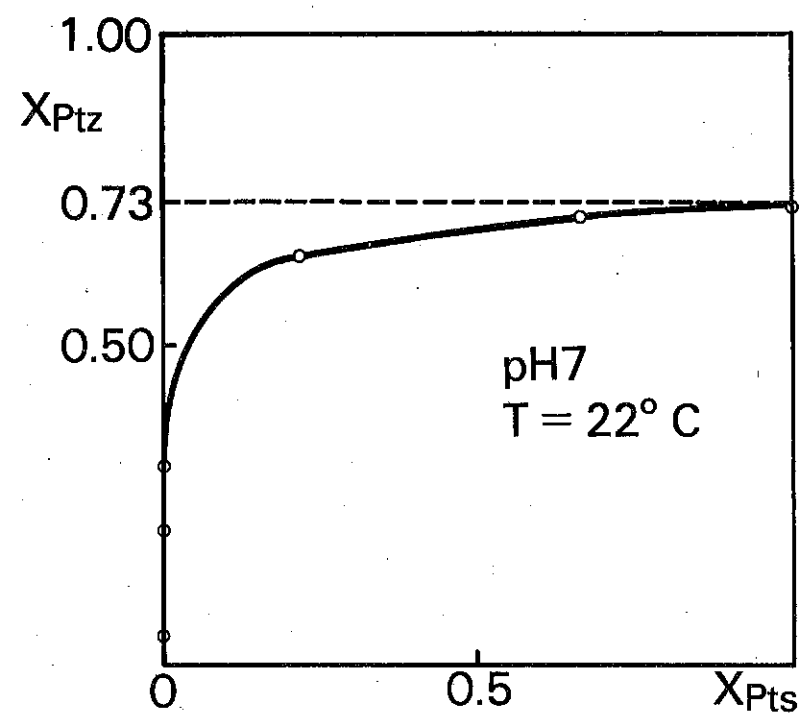


Fig. 2 : Isothermal curve of the $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ion exchange in the Y zeolite (S = solution, Z = zeolite).

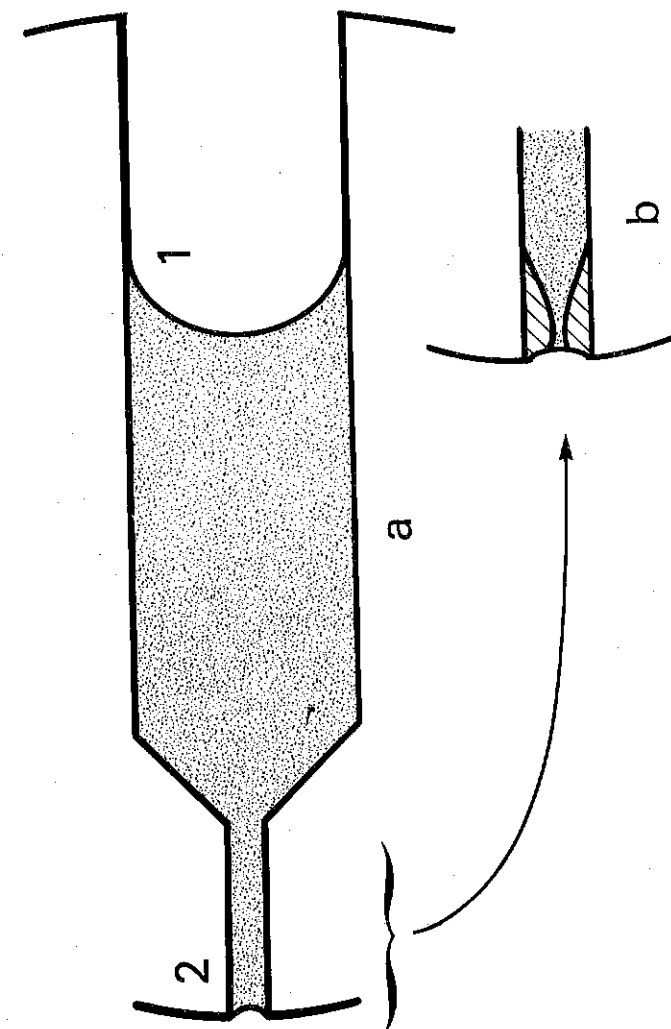


Fig. 3 : a) slow drying of a simple porous system
b) possible precursor deposit.

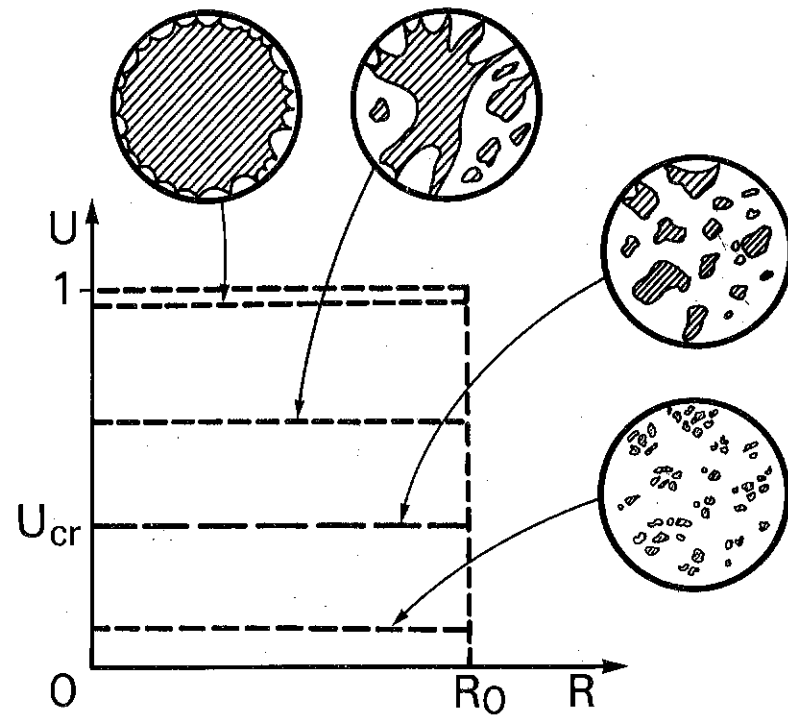


Fig. 4 : Very slow drying of a complex porous system.

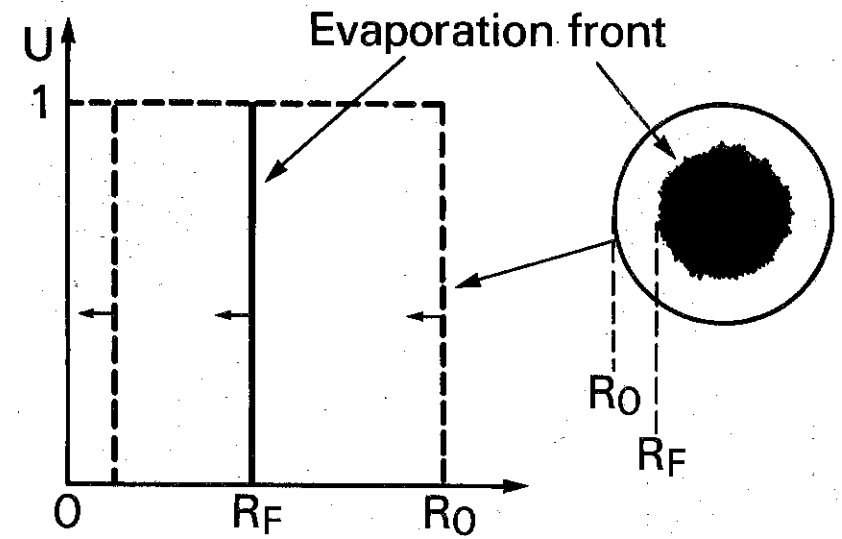


Fig. 5 : Very fast drying of a complex porous system.

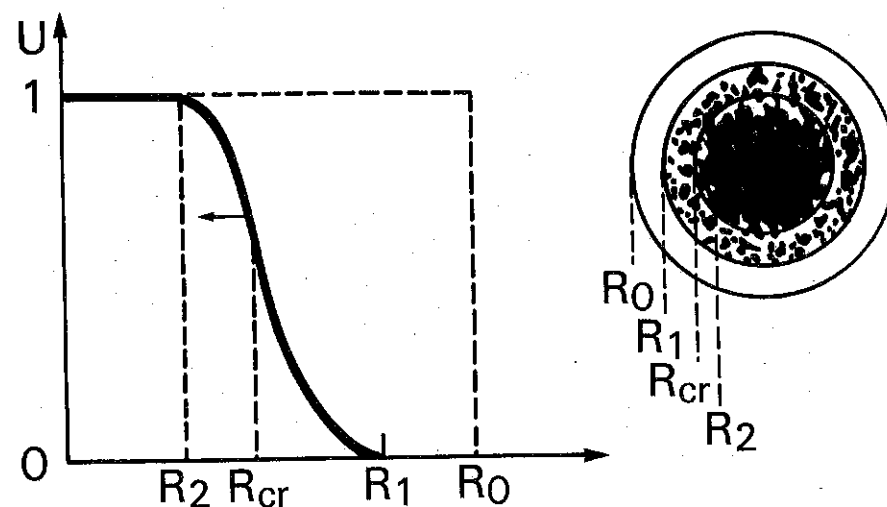


Fig. 6 : Intermediate drying of a complex porous system.

NUEVO CATALIZADOR PARA EL CRAQUEO DE CARGAS CON ALTO CONTENIDO DE VANADIO.

Nelson P. Martínez, Juan Lujano, Edito Reyes y José Velásquez
INTEVEP, S.A. Catálisis Aplicada

RESUMEN

En este trabajo se presenta una revisión sobre el comportamiento del vanadio en los catalizadores de FCC, así como de los mecanismos de interacción de la zeolita con este metal. En base a resultados obtenidos con catalizadores conteniendo zeolitas intercambiadas con elementos de tierras y con zeolitas ultraestabilizadas se plantea un nuevo mecanismo de interacción del vanadio con la zeolita. Se presentan también resultados de pruebas catalíticas con un catalizador de FCC desarrollado en INTEVEP, S.A. el cual posee un aditivo con excelentes propiedades para pasivar vanadio. Dicho catalizador, aún a niveles de 10.000 ppm de vanadio presenta altos niveles de conversión y selectividad a gasolina demostrando su gran capacidad para retener vanadio evitando su efecto destructivo en la zeolita.

INTRODUCCION

El aumento en la demanda de productos livianos, tales como gasolina y destilados medios, junto con el valor agregado de estos productos y la conservación estratégica de crudos livianos ha creado un gran interés en el craqueo catalítico de crudos pesados y residuales, como proceso para satisfacer tales requerimientos a corto y mediano plazo. Estas cargas contienen un alto nivel de contaminantes metálicos, los cuales requieren ser procesados con catalizadores tolerantes a metales.

En el craqueo catalítico de crudos y gasóleos, los metales contaminantes provenientes de la carga se depositan continuamente en el catalizador. De estos los más comunes son el vanadio, níquel, hierro y cobre. Los dos primeros se hayan comúnmente en forma de complejos porfirínicos o asfálténicos (1,2). La presencia de estos metales cambia la distribución de productos, originando un incremento en la producción de coque e hidrógeno a expensas del rendimiento en gasolina y productos valiosos (3). Asociados a estos, se presentan otros problemas tales como sobrecarga en los compresores de gas, forzamiento de los sopladores de aire, aumento de la temperatura del regenerador e incremento de las tasas de reposición del catalizador para mantener niveles de actividad aceptables.

Aunque el níquel tiene un efecto más pronunciado sobre la selectividad que el vanadio (4), este último tiene un mayor impacto sobre la vida del catalizador y su actividad. Con altos contenidos de vanadio en el catalizador de equilibrio ocurre una rápida destrucción de la estructura zeolítica, la cual se hace más severa a niveles mayores de 5000 ppm.

En este trabajo se analiza el comportamiento del vanadio sobre catalizadores de craqueo catalítico, así como las posibles formas de mitigar el efecto destructivo de este metal en el componente zeolítico de los catalizadores. De igual manera se propone un mecanismo de interacción vanadio-catalizador y se presentan resultados obtenidos con un catalizador, el cual tiene incorporado un aditivo que permite reducir sustancialmente el efecto del vanadio en los catalizadores de craqueo catalítico.



RESULTADOS Y DISCUSION

Comportamiento del vanadio en catalizadores de FCC

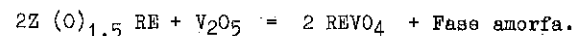
Como hemos dicho anteriormente vanadio y níquel se hayan presentes en las cargas en formas de complejos organometálicos del tipo porfirinas. Para el V y el Níquel en atmósfera reductora (CH_4 a 500°C) estas porfirinas son relativamente estables y se descomponen completamente luego de 0.5 hr a 500°C (5), siendo la porfirina de vanadio ligeramente menos estable que el correspondiente compuesto de Ni. Dado el poco tiempo que pasa el catalizador en el compartimiento reactor/despojador es de esperar que la descomposición de estos compuestos se continúe en la etapa de regeneración. En atmósfera oxidante las porfirinas de vanadio y níquel se descomponen a $360 - 450^\circ\text{C}$ y $435 - 470^\circ\text{C}$ respectivamente. El sodio residual en el catalizador y el proveniente de la carga puede interactuar con los óxidos de vanadio, particularmente con el V_2O_5 para formar bronces del tipo $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (con $0 < x < 0.44$) por encima de los 600°C (6). Estudios de XPS y SIMS (7) han permitido demostrar que el vanadio podría estar presente como V^{+4} ó V^{+5} en la superficie del catalizador luego de ser sometido a reacción. Después de la regeneración el vanadio esta presente como V^{+5} . Los análisis por SIMS de catalizadores de FCC en equilibrio muestran un enriquecimiento superficial luego de la regeneración con Vanadio a diferencia de lo que ocurre con el níquel. Esto se debe probablemente a la alta volatilidad, polaridad y actividad superficial del complejo de vanadio en el cual la geometría es de pirámide de base cuadrada mientras que para el níquel es planar. (8,9). Por estas mismas técnicas, se demuestra que el vanadio, se deposita aleatoriamente sobre la superficie del catalizador y luego o durante la regeneración el vanadio migra desde la superficie externa del catalizador hacia la zeolita. El mismo estudio señala que la distribución del níquel en el catalizador no se ve muy afectada por los cambios de condiciones ambientales en el proceso de FCC.

MECANISMOS

Un estudio por ATD y DRX en mezclas REY/ V_2O_5 , con V_2O_5 entre 15 y 75% de V_2O_5 (5), muestra que ocurre reacción entre la zeolita y el V_2O_5 antes de que este último se transforme en líquido y aparezca una nueva fase identificada como vanadato de tierra rara: REVO_4 .

En este proceso el Na_2O , si esta presente actúa como un acelerador de la reacción.

Un posible mecanismo de la destrucción de la zeolita por la formación del vanadato parte del hecho que la formación del vanadato requiere más oxígeno por elemento de tierra rara que el V_2O_5 puede suministrar, por lo tanto debe tomarse oxígeno de la estructura zeolítica según:



Admitiendo la presencia de V_2O_5 en el catalizador, ocurrirá lo siguiente:

- Inicialmente V se deposita en la parte externa de la partícula durante la etapa de craqueo (Estado de oxidación + 5).
- Durante la regeneración V es convertido a V_2O_5 migrando por todo el catalizador (Pf $\text{V}_2\text{O}_5 = 690^\circ\text{C}$)



- Vanadio migra hacia la zeolita. Allí posiblemente ataca los elementos RE de la zeolita Y formando un compuesto del tipo REVO_4 de bajo punto de fusión ($540 - 640^\circ\text{C}$) destruyendo la cristalinidad de la zeolita
- Al pasar de nuevo el catalizador a la etapa de craqueo, el V_2O_5 remanente se reduce rápidamente a V_2O_4 y/o V_2O_3 los que son fácilmente reoxidables a V_2O_5

Se ha de hacer notar que dicho mecanismo es aparentemente independiente de la existencia o no de una atmósfera de vapor.

Otro mecanismo de interacción del vanadio con las zeolitas ha sido propuesto por Wormsbecher y colaboradores (10). Se concluye que solo en presencia de vapor el V_2O_5 reaccionará con la zeolita en la medida en que el V_2O_5 reaccione con el vapor de agua para producir ácido vanádico del tipo $\text{VO}(\text{OH})_3$, similar en estructura al H_3PO_4 . Este ácido $\text{VO}(\text{OH})_3$ es una especie volátil a altas temperatura y por interacción con la zeolita, esta última es destruida por ataque ácido.

Una consecuencia de admitir la existencia de V_2O_5 es que al estar fundido puede también comportarse como un líquido móvil que fluye a través de la superficie del catalizador obstruyendo los poros o introduciéndose en la zeolita neutralizando los sitios ácidos. Además este pentóxido de vanadio fundido puede, a altas concentraciones, en catalizadores con baja área, cubrir las microesferas del catalizador y coalescer las partículas, lo cual afecta su fluidización.

Recientemente Elvin (11), trabajando en la regeneración de catalizadores de FCC mediante la extracción selectiva de vanadio, ha propuesto que es posible incrementar la actividad del catalizador. Lo cual sugiere que pueden existir 2 tipos de desactivación por vanadio: (1) desactivación permanente ocasionada por la interacción del V_2O_5 y (2) desactivación temporal causada por bloqueo del compuesto de vanadio, a los sitios ácidos de la zeolita. En ese trabajo se critican los métodos de laboratorio para determinar la tolerancia al vanadio a altas temperaturas y altas presiones de vapor y oxígeno así como largos tiempos de tratamiento por no simular lo que realmente ocurre en una unidad de FCC.

De todo lo expuesto anteriormente se deduce que la desactivación de la zeolita por el catalizador es originada por la presencia de V_2O_5 , sin embargo en un caso la especie móvil es el V_2O_5 y en el otro es un ácido del tipo vanádico y la desactivación que se produce es permanente e irreversible. Por otra parte, se propone también una desactivación temporal por bloqueo físico a la entrada de las cavidades y/o acceso a los sitios ácidos.

A fin de profundizar en la determinación del efecto del vanadio. Este fue impregnado a diferentes tenores sobre un catalizador de FCC que contiene un 20% de zeolita en una matriz de caolin más sílica. Las muestras fueron calcinadas en una atmósfera de aire seco a una temperatura de 680°C y luego fueron realizadas medidas de acidez, área superficial y cristalinidad, los resultados son mostrados en la Tabla 1. Dichos resultados de acidez indican que a partir de 2.500 ppm de vanadio en el catalizador comienza a observarse una disminución de la acidez. Por otro lado, entre 2.500 y 10.000 ppm de vanadio se observa un ligero decrecimiento en el área y en la cristalinidad de la muestra. Estos resultados indican por una parte que el óxido de vanadio es capaz de neutrali

zar sitios ácidos de la zeolita sin que se afecte significativamente la cristalinidad de la misma. Por otra parte es necesario la presencia de vapor para que pueda ser observado el efecto sobre la cristalinidad como lo indica la muestra tratada con vapor a 700°C por 5 horas.

Análisis por XPS

Se realizaron estudios por XPS de la interacción de las tierras raras sobre la zeolita REY (80% de intercambio con La, 20% de intercambio NH_4) impregnada con 1.5% de vanadio y calcinado en aire a 600°C. Se compara el espectro del vanadio de esta muestra con el obtenido para el V_2O_5 y mezclas de V_2O_5 con $LaVO_4$ (80%) calcinado a 600°C por 1 hr. Para la comparación se toma el pico 2 p 3/2 del vanadio, la razón obedece al solapamiento de una línea satélite del oxígeno 1S con el pico 2 p 1/2 del vanadio. Para el V_2O_5 este pico se muestra simétrico y no admite descomposición indicando la presencia de una sola especie de vanadio. Para la mezcla mecánica V_2O_5 y $LaVO_4$ el pico del vanadio 2 p 3/2 presentó una distorsión en la zona de baja energía cinética. Una comparación con el espectro del V_2O_5 se muestra en la Figura 1.

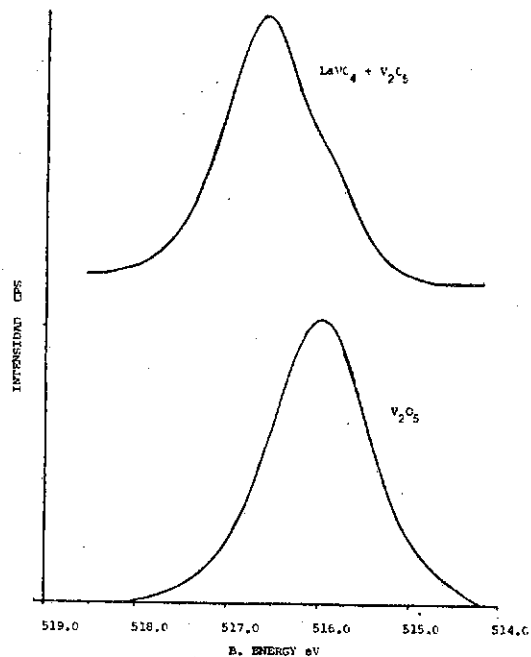


Figura 1 Espectros XPS del V_2O_5 y de la mezcla $V_2O_5/LaVO_4$ luego de la calcinación

En la Fig. 2 se presenta una comparación del pico 2 p 3/2 del vanadio para la muestra antes mencionada al descomponer este pico asimétrico se evidencia la aparición de una nueva especie de vanadio distinta del V_2O_5 . Análisis de difracción de rayos X para esta muestra demostró la presencia de $LaVO_4$. Finalmente para la muestra de zeolita intercambiada el análisis del pico 2 p 3/2 del vanadio revela nuevamente la presencia de estas mismas especies de vanadio. Esto revela una interacción del V_2O_5 con el componente de tierra rara promovida solamente por efecto térmico y por contacto del V_2O_5 con la superficie de la zeolita.

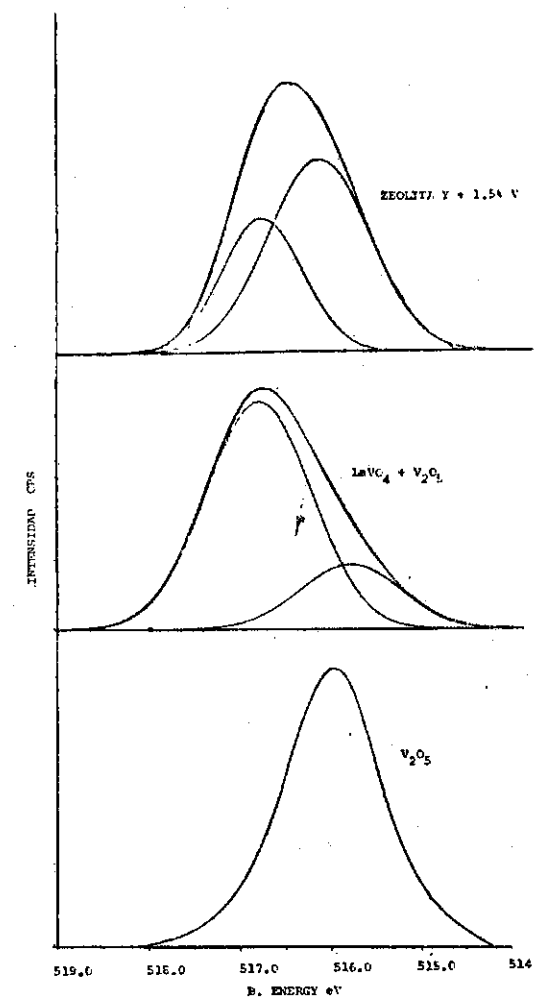


Figura 2 Composición de espectros XPS mostrando formación de $LaVO_4$

De acuerdo a los resultados antes mencionados, creemos que para que exista una destrucción del componente zeolítico, se requiere que el pentóxido de vanadio migre hacia la zeolita y que es más factible la formación de una especie ácida formada sobre la superficie, gracias a la interacción del pentóxido de vanadio con la zeolita a través de los grupos hidróxidos superficiales y sitios ácidos Lewis de la misma. En la figura 3 se presenta la estructura laminar del pentóxido de vanadio y un bloque unitario de dicha estructura mostrando el carácter básico y ácido de los diferentes átomos de oxígeno. Es a través de los átomos de mayor carácter básico que ocurre interacción con los sitios ácidos de la zeolita para efectuar neutralización y consecuente destrucción de la zeolita en presencia de vapor por ácido vanádico.

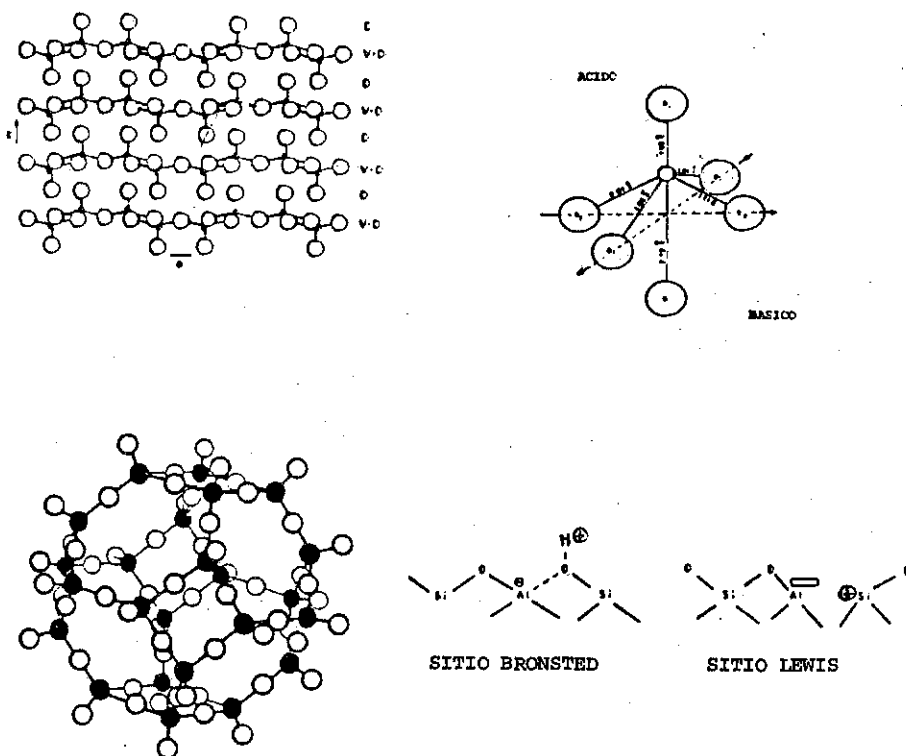


Figura 3 Estructura octaédrica laminar del V_2O_5 y posible interacción con sitios ácidos de la zeolita.

Soluciones al efecto destructivo del vanadio

Una solución inicial consistió en utilizar altos porcentajes de alúmina amorfa en el catalizador (12) con trampa de vanadio. Sin embargo la alúmina introduce alta área superficial ocasionando mayor dispersión de los metales (Ni, Fe, Cu, V) con el consecuente cambio de selectividad.

Gulf ha patentado el uso de Sn (13) para inhibir efecto del vanadio en la zeolita. Más recientemente se ha reportado el uso de aditivos incorporados en la matriz y/o modificando las condiciones del proceso. Algunos aditivos para inmovilizar vanadio han sido reportados en patentes (14). El contenido puede variar entre 1 - 20% y si es añadido durante el proceso debe mantenerse una relación atómica de 0,5 - 1,0 de aditivo a vanadio.

Otro ejemplo es el sugerido por Total Petroleum con el proceso R2R (15) para el procesamiento de cargas pesadas ó regeneración en 2 etapas. Con la idea de inmovilizar el vanadio mediante interacción ácido-base, se han publicado métodos como la utilización de NH_3 puro ó diluido con nitrógeno (16). En esta misma orientación se han utilizado óxidos básicos de metales alcalino-terreos (17). Recientemente se ha publicado la utilización de un aditivo de calcio, incorporado a la matriz de un catalizador de FCC, como pasivante de vanadio (18). También ha sido reportado el uso de MgO y La_2O_3 dada la afinidad de estos por el V_2O_5 ácido (19).

De todos estos el mejor aditivo a usar sería aquel que tuviese una mayor velocidad de reacción hacia el vanadio que la de este último por la zeolita. A tal fin, hemos desarrollado un aditivo que permita resolver este problema. Para comprobar la efectividad de este se prepararon dos series de impregnaciones de vanadio: La primera sobre mezclas mecánicas de zeolita comercial LZY-52 de Union Carbide, en forma sódica con 17% del agente pasivante y como blanco se utilizó la zeolita LZY-52, impregnada a los mismos tenores de vanadio.

El vanadio fue impregnado por el método de humedad incipiente a partir de soluciones de naftenato de vanadio disuelto en ciclohexano. El componente orgánico se eliminó por calcinación en aire a $500^\circ C$. Las muestras fueron desactivadas luego de la impregnación a las siguientes condiciones: $T = 760^\circ C$, PH_2O 200 mmHg. Experiencias anteriores mostraron que estas condiciones disminuyen la cristalinidad de la zeolita pura a 52%

La cristalinidad de cada muestra fue medida por adsorción de oxígeno a temperatura de $-195^\circ C$. El montaje usado para la desactivación se presenta en la figura 4.

En la figura 5 se presenta la variación de la cristalinidad de las muestras con el contenido de vanadio. En esta se observa que las muestras conteniendo el agente pasivante retienen del 79 al 67% de cristalinidad con respecto a la muestra libre de vanadio. Estos valores son mucho mayores en comparación a las muestras que no poseen el pasivador y con contenido de vanadio similar. En el caso particular mostrado en la Figura 5 con un 10% en peso, la pasivación es efectiva hasta unos 3.700 ppm.

Catalizador de FCC con agente pasivador incorporado

En base a los resultados reportados anteriormente se procedió a evaluar la

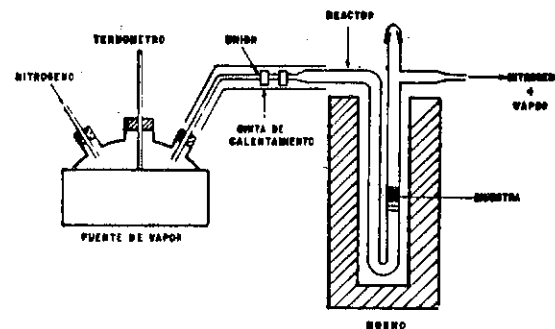


Figura 4 Montaje de desactivación hidrotérmica

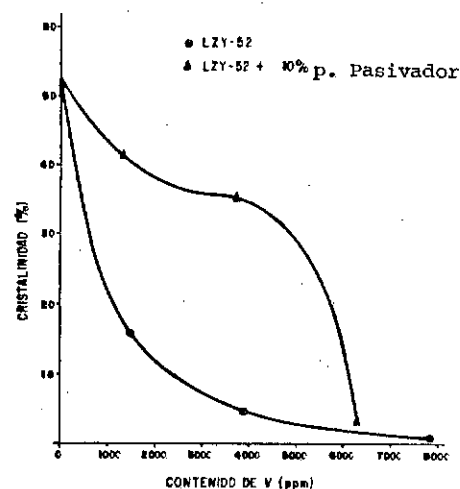


Figura 5 Variación de cristalinidad con el contenido de vanadio

efectividad del pasivador de vanadio al incorporarlo durante preparación de un catalizador de craqueo catalítico. A tal efecto se prepararon los catalizadores A y B que tan solo difieren en el contenido de trampa metálica: El catalizador B contiene 10% en peso del agente pasivante e igual contenido de zeolita que el catalizador A. El resto de la composición estuvo formada por Caolín y Sílica-Alúmina, ambos catalizadores fueron secados en un secador por atomización Niro-Atomizer y luego calcinado en un horno de lecho fluidizado. Los catalizadores A y B fueron impregnados con vanadio a 3.000, 8.000 y 10.000 ppm de vanadio, luego fueron secados a 120°C por 16 h y calcinados a 680°C por 3 hrs. Posteriormente los catalizadores fueron desactivados hidrotérmicamente a 760°C, 5 hrs. 100% vapor y evaluados en una Unidad MAT.

La tabla 2 presenta los resultados de las pruebas de actividad MAT y el área superficial de las muestras. Ad y Bd representan las muestras A y B desactivadas hidrotérmicamente sin ser impregnadas con vanadio. A 3Vd representa la muestra A impregnada con 3.000 ppm de vanadio y luego sometida a las condiciones de desactivación. Por último la muestra Ad 3Vd, significa la muestra A desactivada, impregnada con 3000 ppm de vanadio y desactivada nuevamente.

Los catalizadores A y B desactivados no muestran diferencia sustancial en actividad y área superficial. Al ser impregnados con 3000 y 8000 ppm de vanadio el catalizador A presenta un caída drástica de área superficial y del valor de actividad MAT de acuerdo a las pruebas 3 y 4. La prueba 6 muestra el efecto de la doble desactivación, antes y después de la impregnación, indicando la alta estabilidad del catalizador B respecto al vanadio. Estos resultados demuestran la gran capacidad del pasivador en la matriz del catalizador B.

A fin de comparar con catalizadores comerciales, una muestra similar al catalizador B fue preparado en una planta piloto, siguiendo las operaciones de síntesis, secado por atomización, intercambio iónico y calcinación. Esta muestra se denominará de aquí en adelante INT-FCC-1. Se seleccionaron dos catalizadores comerciales, uno de actividad parecida a la del INT-FCC-1 y otro de mayor actividad.

Los catalizadores frescos fueron desactivados por tratamiento con vapor a 760°C, durante 5 h a 100% vapor. Posteriormente, fueron impregnados con 4.000 y 10.000 ppm de vanadio. Las pruebas de actividad fueron realizadas en una unidad de lecho fluidizado fijo, en la que se pueden realizar ciclos de reacción regeneración y obtener suficiente volumen de productos para realizar los balances de masa correspondiente. Cada catalizador fue sometido a 12 ciclos de operación a las condiciones siguientes:

T.reac: °F = 970
 T.reg: °F = 1250
 C/O = 4
 WHSV, h-1 = 30

La carga utilizada fue un gasóleo con las siguientes propiedades:

Gravedad API 25.2; CCR 0,043% p; Saturados 57,3%; Aromáticos % 40.1; S % 1,18; Ni ppm 0,1; V, ppm 0,4.

En la tabla 3 se muestran los rendimientos obtenidos para los 3 catalizadores evaluados. Los resultados indican claramente que el catalizador INT-FCC-1,



evaluados. Los resultados indican claramente que el catalizador INT-FCC-1, inicialmente similar en actividad al catalizador C es más tolerante al vanadio luego de la impregnación a 4000 y 10000 ppm de vanadio.

A 4.000 ppm el INT-FCC-1 mantiene la misma conversión y selectividad a gasolina mientras que para el catalizador C hay un decrecimiento en ambos renglones.

Para 10.000 ppm de Vanadio, la actividad y la selectividad a gasolina decaen a muy bajos niveles para el catalizador C, con elevada producción de gas seco, indicando destrucción de la zeolita y pérdida de selectividad, mientras que el INT-FCC-1 presenta niveles superiores en ambos casos.

Por otra lado, el catalizador D muy activo inicialmente, al aumentar los niveles de vanadio, el decrecimiento es más pronunciado que para el catalizador INT-FCC-1, mostrando este último una mayor conversión y un mayor volumen de gasolina a los niveles más altos de vanadio en el catalizador de equilibrio.

Los resultados mostrados anteriormente indican que el catalizador INT-FCC-1, posee una mayor tolerancia al vanadio, al ser comparado a catalizadores comerciales y mantiene altos niveles de conversión sin detrimento de la selectividad a gasolina y de la carga potencial a alquilación.

TABLA 1 EFECTO DEL VANADIO SOBRE LA ACIDEZ Y CRISTALINIDAD

Vanadio %	Acidez rel.(1)	Area Superficial rel.	Cristalinidad (2)
0	1	100%	100%
0,10	0,60	97	96
0,25	0,55	96	94
0,50	0,10	86	82
1,00	0,03	71	67
1,00*	----	15	0,60

(1) Acidez medida por quimisorción irreversible de NH₃ a 450°C

(2) Cristalinidad medida por capacidad de adsorción de oxígeno a la temperatura de nitrógeno líquido

* Tratada con vapor a 700°C, 5 hrs.



TABLA 2 PASIVACION DEL VANADIO EN UN CATALIZADOR DE CRAQUEO CATALITICO

Prueba	Catalizador	Conversión, % Vol.	Area, m ² /g
1	Ad(1)	64	120
2	Bd(2)	65	118
3	A-3Vd A-8Vd	52,5 27,5	64 45
4	B-3Vd B-10Vd	63,8 62,9	114 108
5	Ad-3V Bd-3V	51,8 64,5	49 115
6	Bd-3Vd Bd-10Vd	62,3 59,8	107 99
7	Ad-3Vd Ad-8Vd	48,5 22,3	59 41

(1) Matriz + zeolita

(2) Aditivo + matriz + zeolita

TABLA 3 PRUEBAS DE TOLERANCIA A VANADIO CATALIZADOR INT-FCC-1 VS. CATALIZADORES COMERCIALES

	INT-FCC-1			C			D		
	-	4.000	10.000	-	4.000	10.000	-	4.000	10.000
Vanadio, ppm	-	4.000	10.000	-	4.000	10.000	-	4.000	10.000
Conversión, % vol	65,3	62,4	58,6	67,1	58,2	42,5	74,3	60,8	53,9
Rendimientos									
C ₂ ⁻ , % p	2,3	2,1	2,4	2,3	3,4	5,2	2,5	3,8	6,3
C ₅ - 430°F gas, % vol	50,6	51,2	48,7	53,2	46,3	35,6	61,2	47,8	43,5
IC ₀ , % vol 430 - 650°F	18,6	21,1	21,0	14,5	16,2	12,8	13,4	19,2	16,3
H ₂ O, % vol 650°F ⁺	16,1	16,5	20,4	18,4	25,6	44,7	12,3	20,0	30,8
Carga alquil, vol/vol IC ₄ /C ₃ ⁻ + C ₄ ⁻	21,0	16,8	17,2	19,1	18,5	14,4	19,3	17,5	15,8

Referências

- 1) T.F. Yen, The Role of Trace Metals in Petroleum, T.F. Yen (Ed). Michigan, Ann Arbor Science Publish INC, p. 1-30, 1975.
- 2) B.B. Agrawal, J.B. Gulati. Petroleum and Hydrocarbons., 1972, 6, 193.
- 3) P.B. Venuto, E.T. Habit, Catal. Rev. - Sci. Eng., 1978, 18, 1.
- 4) R.E. Ritter, W.A. Welsh, L. Rheame, J.S. Magee, N.P.R.A. Annual Meeting, San Antonio, Texas, AM-81-44, March 29-31.
- 5) R. Pompe, S. Jaras, N - S Vannerberg, Appl. Catal., 1984, 13, 171.
- 6) P. Hagenmuller, Comprehensive Inorganic Chemistry, J.C. Bailar Jr., H.J. Emeléus, A.F. Trotman. Dickenson (Eds). Vol 4, Pergamon Press, p. 541 - 605, 1975.
- 7) S.L.T. Anderson, S.T. Lundin, S. Jaras, J.E. Otterstedt, Appl. Catal. 1984, 9, 317.
- 8) O.A. Larson, H. Beuther, Preprints, 1966, 11, B - 95.
- 9) T.F. Yen, The Role of Trace Metals in Petroleum, T.F. Yen (Ed.) Michigan, Ann Arbor Science Publishers INC, p. 167 - 182, 1975.
- 10) R.F. Wormsbecher, A.W. Peters, J.M. Maselli, J. Catal., 1986, 100, 130.
- 11) F.J. Elvin, O.G.J., 1987, 85, 42.
- 12) L. Upson, Katalisks Fluid Catalytic Cracking Seminar, Friburgo, Brasil, 3.II. 1 - 23, Oct. 27 - 28, 1983.
- 13) B.R. Mitchel, H.E. Swift, U.S. Patent 4, 101, 417. 1978.
- 14) H.W. Beck, J.D. Carruthers, E.B. Cornelius, W.P. Hettinger, Jr., S.M. Kovach, J.L. Palmer, O.J. Zandona, U.S. Patent, 4,432,890. 1984.
- 15) W.P. Hettinger, Jr. H.W. Beck, E.B. Cornelius, P.K. Doolin, R.A. Kmecak, S.M. Kovach, O.G.J., 1984, 82, 102.
- 16) S.M. Kovach; J.L. Palmer, EU. Patent 77, 044. 1983.
- 17) C.J. Groenemboon, J.M. Kool, First South American Ketjen Catalysts Seminar, Rio de Janeiro, Brazil, 8-1-17, Sep. 22-24, 1985
- 18) B.R. Mitchell, R.F. Vogel, US Patent 4,451,355. 1984.
- 19) News Brief. Appl. Catal. 1985, 18, 209.

CARBON DEPOSITS ON METAL CATALYSTS - MECHANISMS OF FORMATION AND GASIFICATION

J.L. FIGUEIREDO, J.J.M. ORFÃO

Centro de Engenharia Química (INIC), Faculdade de Engenharia

ABSTRACT

Carbon deposits obtained on iron and nickel surfaces by propene decomposition under various conditions are described and studied by temperature programmed gasification and isothermal thermogravimetry.

These deposits contain different components formed by different mechanisms, and show different reactivities towards gasification which are discussed in terms of their structural features.

INTRODUCTION

Carbon formation on metal surfaces and catalysts is a problem found in most hydrocarbon conversion processes. The carbonaceous deposits commonly referred to as "coke" may be quite complex mixtures, containing a variety of carbons of different structures and origins, such as (1,2):

- Tars and pyrolytic carbons, formed at high temperatures by free-radical chain reactions in the gas phase;
- Catalytic carbons, formed at lower temperatures by heterogeneous reactions on active metals. Metal catalysed carbons may present a variety of morphologies, including polymeric films, platelet graphite and filamentous carbon.

The various components of "coke" deposits exhibit widely different reactivities, which are mainly determined by their structures and ultimately by their mechanisms of formation (3,4). Therefore, they may be distinguished by temperature programmed gasification.

Nickel and iron deserve special attention because they are most active for the formation of filamentous carbon and are widely used in catalyst formulations and in building materials for process equipment.

In the present communication, carbonaceous deposits obtained on iron and nickel by propene decomposition under various conditions are examined by electron microscopy techniques, and their reactivities studied by temperature programmed gasification and isothermal thermogravimetry.

EXPERIMENTAL

Carbon deposition and subsequent gasification was studied in a C.I. Electronics Mk2B microbalance and associated flow reactor, operating either isothermally or under a temperature programme. Polycrystalline metal foils of high purity (>99.5%), 0.1-0.2 mm thickness and about 4 cm² of geometric area (both faces) were suspended from the balance into the reactor. Carbon deposits were obtained under the following conditions:

- A) Catalytic carbons: deposition from 13% C₃H₆ + 13% H₂ + 74% N₂ (by volume) at 833±3 K for Fe, and 765±5 K for Ni;
- B) Pyrolytic carbons: deposition from 20% C₃H₆ + 80% N₂ (by volume) at 1123±5 K.

Gasification was carried out with H₂, CO₂ or H₂ + CO₂ pure or diluted with 50% N₂. The total flow rate through the reactor was 0.16 mmol/s.

The coked surfaces were examined in a JEOL JSM-35C scanning electron microscope (SEM) and microanalysis performed with the associated JEOL JSM-35 and TRACOR TN-2000 systems for wavelength and energy dispersive X-ray analysis.

Some observations were also performed in a Controlled Atmosphere Electron Microscope (CAEM). Details of the technique can be found elsewhere (5). The samples used in these experiments were Ni grids of 3 mm diameter, vacuum coated with a thin layer of nickel. They were annealed in hydrogen at 800 K for 1 hour and carbon filaments grown from 2 Torr (1 Torr = 133.3 N/m²) acetylene. Gasification of the filaments was carried out in 1 Torr hydrogen (6).

RESULTS

When carbon deposits obtained on nickel and iron under the set of conditions A are examined by SEM, bundles of cylindrical filaments are observed, as shown in Figure 1. Closer examination reveals that a metal particle is carried on top of each filament. Large deposits of this type could be obtained without significant catalyst deactivation (>20 mg/cm² for Ni). On the other hand, carbon deposits obtained on Fe, Ni or Cu under the set of conditions B exhibit a distinct globular appearance, as shown in Figure 2. Such pyrolytic deposits are formed over the surface of the specimen as well as on the reactor walls.

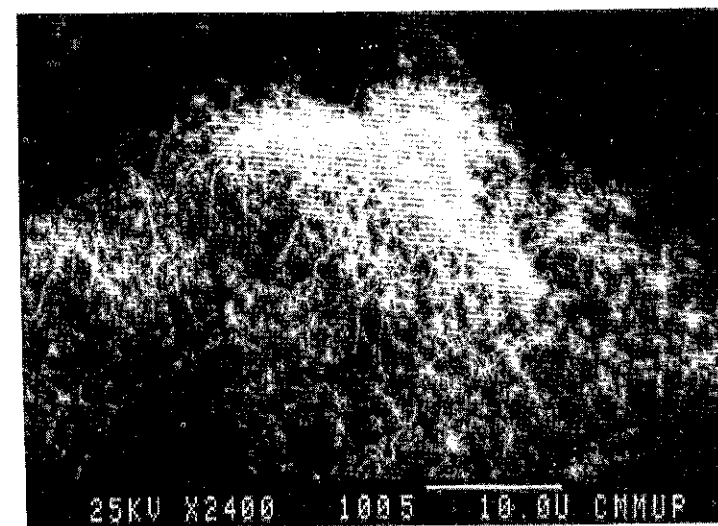


Figure 1 - Filamentous carbon on nickel (scale bar = 10 μm).

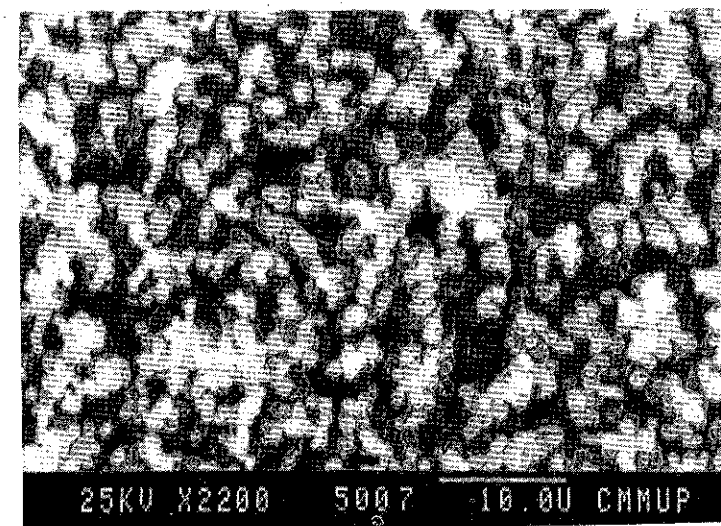


Figure 2 - Pyrolytic carbon on metal surface (scale bar = 10 μm).

Typical rates of carbon deposition under each set of conditions are summarized in Table 1.

TABLE 1 - Typical rates of carbon deposition on metals at the temperatures shown ($\mu\text{g}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Deposit	Rate at T (K)
Catalytic/Ni	1.65 (768 K)
Catalytic/Fe	0.26 (833 K)
Pyrolytic/Fe or Ni	0.40 (1123 K)

Temperature programmed gasification with hydrogen of the catalytic carbon deposits on nickel and iron reveals two peaks, as shown in Figure 3. This is indicative of two components of different reactivity. When the gasification is carried out with carbon dioxide, only the first peak is observed, because the metals are oxidised and the thermograms show a net increase in weight at temperatures higher than 927 K (Ni) or 1042 K (Fe).

The pyrolytic carbons could not be gasified with hydrogen at the maximum temperature possible with the experimental set-up (1300 K). With carbon dioxide, gasification started at about 1210 K, and the rate was still increasing at the end of the temperature programme.

The temperature programmed gasification results are summarized in Table 2.

TABLE 2 - Peak temperatures obtained in the gasification of carbon deposits with heating rate of 0.1 K/s.

Deposit	CO ₂	H ₂
Catalytic/Ni	875 K	906 K; 1206 K
Catalytic/Fe	1031 K	1045 K; >1263 K
Pyrolytic	>1270 K	-

Figure 4 is a micrograph showing a carbon deposit on iron, partially gasified with hydrogen at 912 K. It shows that the metal particles, originally located on top of the filaments, have moved down leaving an upper zone of greater transparency.

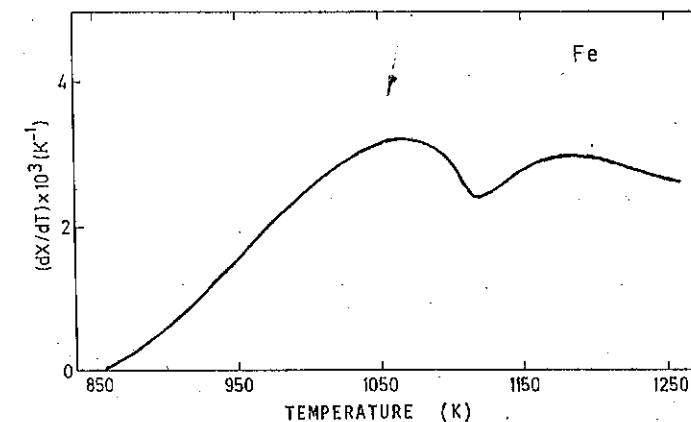
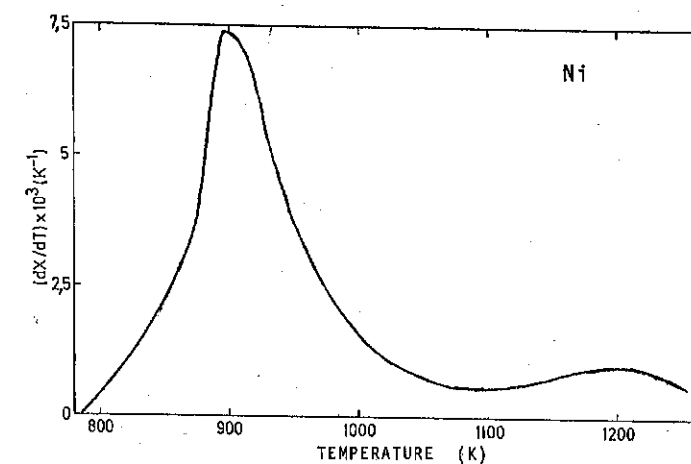


Figure 3 - Temperature programmed gasification of catalytic carbon deposits on nickel and iron. Heating rate = 0.1 K/s ; initial amount of carbon = 5 mg; gas composition: 50% H₂ + 50% N₂ (by volume).

The gasification of filamentous carbon on nickel was studied in the CAEM. With hydrogen, the most interesting feature was that the metal particles were seen to move down within the skin of the filament, while the inner core was gasified. Figure 5 shows a filament partially gasified by hydrogen at 950 - 1000 K. Probably much higher temperatures would be required to gasify the skin of the filament. Further CAEM results are presented elsewhere (6).

Kinetic data for the gasification of carbon deposits with carbon dioxide were obtained by isothermal thermogravimetry. The reactivities of the different deposits are compared in Figure 6.

DISCUSSION

"Coke" deposits are mixtures of materials with different structures and origins, and their reactivity towards gasification is mainly dependent on the presence or absence of catalysts.

Pyrolytic carbons are formed at high temperatures from intermediates produced in the gas phase by homogeneous reactions. It has been proposed that such intermediates are macromolecules of polycyclic aromatic hydrocarbons produced by free radical chain reactions; these may interact with the surface or condense into droplets in the gas phase, which will subsequently deposit on the surface forming coke (1, 7-9).

Catalytic carbons are produced at much lower temperatures by heterogeneous surface reactions, the nature of the surface determining the type of carbon formed. Carbon deposition on nickel and iron is known to involve a process of carbon diffusion through the metal, as a result of which metal crystalites are detached from the original surface and promote the growth of carbon filaments (10,11). The proposed mechanism involves the following steps: a) Adsorption of the hydrocarbon, producing chemisorbed carbon atoms on the surface; b) dissolution in and diffusion through the metal to active growth areas (such as grain boundaries or metal-support interfaces) where carbon precipitates out, growing behind metal particles which are therefore carried on top of the filaments (2).

This mechanism explains why large amounts of carbon can be deposited at constant rate of deposition, without deactivating the catalyst, since the metal surface exposed to the gas phase is not blocked. Alternatively, surface carbon may be formed, thus encapsulating the metal and preventing further growth. The possibility of the surface remaining free from encapsulating carbon depends on its ability to hydrogenate the intermediates along the reaction path on the surface, thus preventing the formation of C-C bonds.

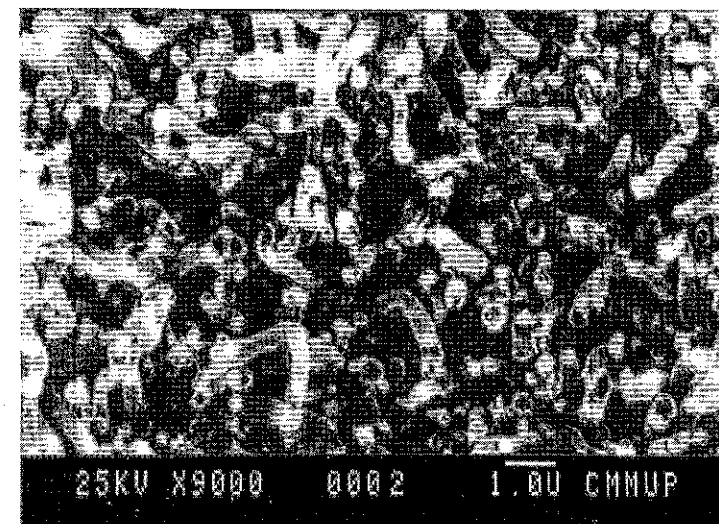


Figure 4 - Filamentous carbon on iron, partially gasified with H₂.
(Scale bar = 1 μm).



Figure 5 - Carbon filament on nickel, partially gasified with H₂, as observed in the CAEM. (Scale bar = 200 nm).

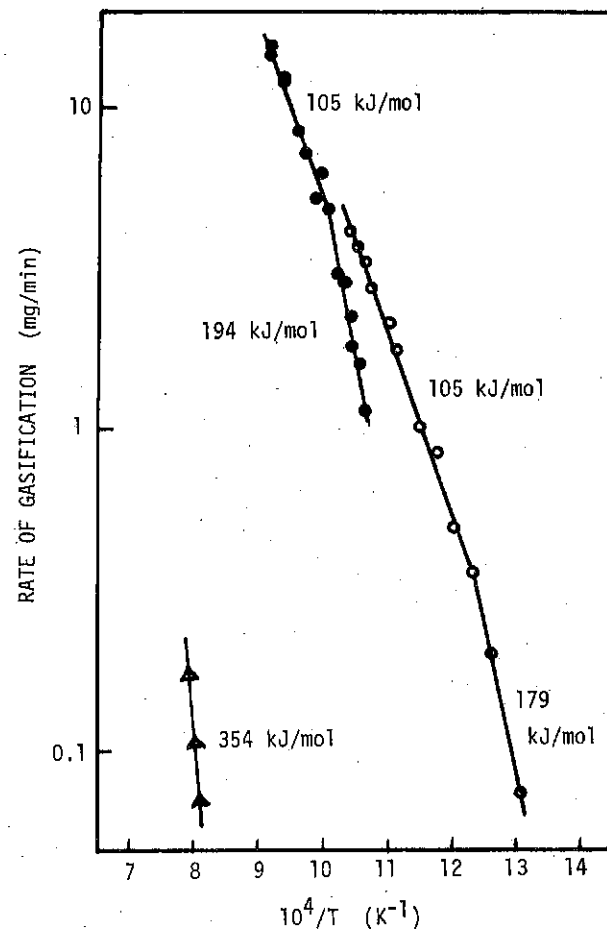


Figure 6 - Arrhenius plot for the rates of carbon gasification with CO_2 : Catalytic carbon deposits on Ni (\circ) and Fe (\bullet) and pyrolytic carbon deposits (\blacktriangle). Activation energies are shown for each line.

Filamentous carbon formation on nickel was observed *in situ* by Baker et al. (10) using CAEM. The filaments consisted of a graphitic skin surrounding a less ordered core, and carried a metal particle at the growing end. More recent investigations have shown that, in addition to these particles, there is metal finely dispersed along the sides of the filaments (6).

The deposits obtained on nickel and iron under conditions A consist primarily of filamentous carbon (Cf. Figures 1 and 4), and their high reactivity is expected since these metals are active gasification catalysts. During gasification the deposit will behave as a supported catalyst, carbon being simultaneously the support and a solid reactant, while the metal particles associated with the filaments are the active phase.

The proposed mechanism for gasification of filamentous carbon deposits involves the same steps as for carbon deposition, but in reverse order (12,13). The reversibility of gasification and growth of filamentous carbon has been recently confirmed by CAEM (6).

Temperature programmed gasification with hydrogen showed that there are two components of different reactivity in the catalytic carbon deposits on iron and nickel (Cf. Table 2 and Figure 3). The peak temperatures may be compared with those reported by McCarty et al. (14), but it should be borne in mind that these depend on a number of experimental factors, such as heating rate, partial pressure of the reactant gas, initial amount of carbon and starting temperature (15).

Possible explanations for the less reactive component might include encapsulating carbon on the surface of the metal, and laminar graphite resulting from the precipitation of dissolved carbon in the metal (14).

These hypotheses seem hardly compatible with the large amounts of this component present in the iron deposit (Cf. Figure 3). However, inspection of Figures 4 and 5 suggests as an alternative explanation that the less reactive form of carbon in these deposits is the skin of the filaments, which cannot be easily gasified by hydrogen at the lower temperatures.

The carbon deposits obtained under conditions B are of the "droplet" type (Cf. Figure 2) attesting to their pyrolytic nature. Therefore they do not contain metal particles which might catalyse the gasification, and their reactivity is low. The high activation energy determined (Cf. Figure 6) is consistent with an uncatalysed gasification.

It should be pointed out that the experimental conditions for this study were selected in such a way that mostly one type of carbon formed (either catalytic or pyrolytic). In an industrial environment, it may

be expected that "coke" deposits will contain many different components. The reactivity of such deposits will depend on the relative amounts of each component.

ACKNOWLEDGEMENTS

The CAEM experiments referred to in this work were carried out in collaboration with Dr. R.T.K.Baker, to whom the authors are greatly indebted. This work was supported by NATO Research Grant nº 859/85 and Instituto Nacional de Investigação Científica (INIC).

REFERENCES

1. D.L.Trimm, in "Progress in Catalyst Deactivation", J.L.Figueiredo (ed.), Martinus Nijhoff, The Hague, p.3, 1982.
2. J.L.Figueiredo, FUEL, 65, 1377 (1986).
3. J.G.McCarty, H.Wise, J.Catal., 57, 406 (1979).
4. J.L.Figueiredo, C.A.Bernardo, J.J.M.Órfão, in "Carbon and Coal Gasification", J.L.Figueiredo, J.A.Moulijn (eds.), Martinus Nijhoff Dordrecht, p.269, 1986.
5. R.T.K.Baker, Catal.Rev.-Sci.Eng., 19, 161 (1979).
6. J.L.Figueiredo, C.A.Bernardo, R.T.K.Baker, J.J.Chludzinski Jr., submitted for publication.
7. J.Lahaye, G.Prado, J.B.Donnet, Carbon, 12, 27 (1974).
8. A.I.LaCava, E.D.Fernandez-Raone, M.Caraballo, in "Coke Formation on Metal Surfaces", L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), ACS Symp. Series 202, Washington DC, p.109, 1982.
9. A.I.LaCava, C.A.Bernardo, D.L.Trimm, Carbon, 20, 219 (1982).
10. R.T.K.Baker, M.A.Barber, P.S.Harris, F.S.Feates, R.J.Waite, J. Catal., 26, 51 (1972).
11. L.S.Lobo, D.L.Trimm, J.L.Figueiredo, Proc.5th Int.Congr.Catalysis North-Holland, Amsterdam, vol.2, p.1125, 1973.
12. J.L.Figueiredo, D.L.Trimm, J.Catal. 40, 154 (1975).
13. J.L.Figueiredo, Carbon, 19, 146 (1981).
14. J.G.McCarty, P.Y.Hou, D.Sheridan, H.Wise, in "Coke Formation on Metal Surfaces", L.F.Albright, R.T.K.Baker (eds.), ACS Symp.Series 202, Washington DC, p.253, 1982.
15. J.J.M.Órfão, Ph.D.Thesis, Univ. Porto, 1987.

4º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

COMPOSICION EN LA SUPERFICIE DE CATALIZADORES Pt-Ru SOPORTADOS

G. Del Angel, C. Medina, R. Gómez
 Universidad Autónoma Metropolitana Izt. Depto de Química

MEMO

B. Rejai, R.D. González
 Universidad de Illinois Chicago, Department of Chemical Eng.

RESUMEN:

En catalizadores Pt-Ru soportados en sílice, alúmina y magnesia, se presenta un estudio por calorimetría diferencial de barrio de los patrones de reducción de los precursores $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Los termogramas muestran que el soporte tiene una fuerte influencia en el patrón de reducción de las sales impregnadas. La diferencia en las temperaturas de reducción de los metales para un soporte dado es correlacionada con la composición en la superficie de los clusters bimetalicos. La selectividad en la hidrogenólisis de n-pentano muestra un alto rendimiento en productos de isomerización y ciclización para clusters enriquecidos en Pt y una ausencia total de estos productos para partículas bimetalicas enriquecidas en Ru. Se propone un modelo de nucleación en el cual el precursor reducido a baja temperatura es cubierto por precursor reducido a mas alta temperatura.

ABSTRACT:

Differential Scanning Calorimetry was applied to study the support effect on the final surface composition of Pt-Ru catalysts. The DSC Thermograms show a reduction behavior of the precursors $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ depending of either Al_2O_3 , SiO_2 and MgO supports. Selectivity patterns of n-pentane hydrogenolysis on bimetallic clusters were employed to determine the relative concentration of each metal at the surface. A model based in the characteristic temperature of reduction of the precursors was proposed to explain the differences in selectivity found on the various catalysts

INTRODUCCION:

En catalizadores bimetalicos es muy frecuente observar que la composición en la superficie es diferente a la composición nominal en la masa. La formación de las partículas bimetalicas es controlada por factores termodinámicos donde el metal de menor calor de sublimación segrega a la superficie (1,2). Este comportamiento tambien es observado en sistemas inmisiones en los cuales la termodinámica de aleaciones dificilmente puede ser aplicada (3-5). Una complicación adicional al entendimiento de la formación de clusters es que el soporte influye notablemente

en la estabilización de los precursores y consecuentemente en su composición en la superficie. Este fenómeno ha sido reportado en especial para el sistema Pt-Ru soportado en sílice y alúmina, encontrándose enriquecimiento en Pt para el primer soporte y una composición homogénea para el segundo (6).

En el presente trabajo es estudiado el mecanismo de formación de clusters bimetalicos y el efecto del soporte en catalizadores Pt-Ru soportados en SiO_2 , Al_2O_3 y MgO , para esto se aplicó la calorimetría diferencial de barrido y la reacción de hidrogenólisis de n-pentano. La primera nos da información sobre el patrón de reducción de los precursores, y la segunda sobre la concentración de Pt y Ru en la superficie de las partículas bimetalicas mediante el estudio del patrón de selectividad.

PARTE EXPERIMENTAL:

Catalizadores. Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación, utilizando sales de $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ y H_2PtCl_6 (INC) en solución acuosa. Los soportes usados en este estudio fueron Al_2O_3 (Rhone Poulenc GFSC-54 de $190 \text{ m}^2/\text{g}$ de área específica), SiO_2 (AK20 chimie F-2, de $400 \text{ m}^2/\text{g}$ de área específica) y MgO , el cual se preparó de dos maneras: I) A partir de la calcinación del MgCO_3 a 450°C durante 12 horas, de $178 \text{ m}^2/\text{g}$ de área específica. II) A partir de la calcinación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de $160 \text{ m}^2/\text{g}$ de área específica. Todos los soportes fueron calcinados en flujo de aire a 450°C antes de la impregnación. El contenido metálico se fijó en 2% y 4% para los catalizadores monometálicos y bimetalicos respectivamente. Todas las muestras fueron secadas a 120°C durante 24 horas y la reducción se llevó a cabo a 400°C en flujo de hidrógeno de 3.6 l/h durante 3 horas.

Caracterización. La dispersión del metal fue determinada por el método gravimétrico usando quimisorción de monóxido de carbono y tomando una relación estequiométrica de CO/metal igual a uno para Pt y Ru (7,8).

El tamaño de partícula fue verificado por microscopía electrónica (TEM), y se observa en general un buen acuerdo entre microscopía electrónica y quimisorción (Tabla I).

Tabla I. Caracterización de los Catalizadores Pt-Ru Soportados.

CATALIZADOR	CONTENIDO METALICO (%)	%Ru-%Pt	DISPERSION (%)	TAMAÑO DE PARTICULA (Å)
Ru/ SiO_2	2	2 -	20	48* 42**
Pt-Ru/ SiO_2	4	2 2	33	30 34
Pt/ SiO_2	2	- 2	10	100 106
Ru/ Al_2O_3	2	2 -	41	24 -
Pt-Ru/ Al_2O_3	4	2 2	11	100 -
Pt/ Al_2O_3	2	- 2	45	22 -
Ru/ MgO (I)	2	2 -	-	- 63
Pt-Ru/ MgO (I)	4	2 2	12	83 70
Pt/ MgO (I)	2	- 2	20	47 42
Pt-Ru/ MgO (II)	4	2 2	20	50 -

*Quimisorción; ** TEM

Técnica de DSC. Los termogramas de reducción de los catalizadores se obtuvieron en una celda de DSC Dupont 990. Las muestras fueron tratadas con nitrógeno a 150°C antes de determinar las temperaturas características de reducción. La velocidad de calentamiento se fijó en $10^\circ\text{C}/\text{min}$ con un flujo de hidrógeno de 10 cc/s . El rango de calentamiento fue entre 25°C y 400°C . Todos los termogramas se obtuvieron bajo estas condiciones.

Modelos de Actividad. El reactivo utilizado fue n-pentano J.T. Baker Photrex de alta pureza. Las determinaciones de actividad se llevaron a cabo en un reactor diferencial. Una muestra del catalizador se reactivó en flujo de hidrógeno a 400°C ; después de llevada a la temperatura de reacción, se hizo pasar una mezcla de hidrógeno saturada con la presión de vapor del n-pentano a 0°C , los productos fueron analizados por cromatografía de gases. Para evitar la desactivación de los catalizadores se utilizó la técnica de pulsos. La temperatura de reacción fue de 350°C .

RESULTADOS:

Termogramas DSC. Las temperaturas características de reducción de los catalizadores de Ru, Pt y Pt-Ru soportados en sílice, alúmina y magnesia son reportadas en la Tabla II.

Tabla II. Temperaturas Características de Reducción en °C

SOPORTE	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ (nc)	MgO (I)	MgO(II)
RuCl ₃	160	185	130	130	190
H ₂ PtCl ₆	130	170	160	160	155

Los termogramas indican que la temperatura a la cual el máximo de calor es liberado es función del soporte. En el caso de Ru se observa que el precursor RuCl₃ · 3 H₂O sigue el siguiente orden: MgO (II) > Al₂O₃ > SiO₂ > MgO (I), mientras que para el H₂PtCl₆ el orden es Al₂O₃ > MgO (I), Al₂O₃ (nc) > MgO (II) > SiO₂. El Al₂O₃ (nc) corresponde a una muestra que no fue calcinada antes de la impregnación. Los resultados más interesantes resultan de la comparación de la reducción de los precursores en el mismo soporte. En SiO₂, Al₂O₃ y MgO (II), el RuCl₃ se reduce a una mayor temperatura que el H₂PtCl₆, un comportamiento contrario, sin embargo, es observado cuando los soportes son MgO (I) y Al₂O₃ (nc). En lo concerniente a los catalizadores bimetalicos se observa un desplazamiento a menores temperaturas características de reducción (9). El espectro es ancho y en él se sobreponen las respuestas para el Pt y para el Ru indicándonos una nucleación conducente a la formación de clusters bimetalicos.

Hidrogenación de n-pentano. Las actividades específicas se encuentran reportadas en la tabla III, en la cual se puede observar que la actividad por sitio para los catalizadores de Ru presenta una fuerte influencia del soporte (Ru/SiO₂ = 482, Ru/MgO = 79), en Pt por el contrario se observa una constancia en la actividad por sitio e independiente del soporte. En la actividad de los catalizadores bimetalicos se encuentran órdenes de magnitud cercanas a las de Ru cuando el soporte es SiO₂, Al₂O₃ y MgO(II) y cercanas a Pt cuando el soporte es MgO (I). Estas variaciones difícilmente pueden ser atribuidas a un efecto

de dispersión, puesto que esto es notable para partículas cercanas a 15 Å y en nuestro caso nos encontramos lejos de este valor. Por lo tanto estas variaciones pueden ser atribuidas a un efecto del soporte.

Tabla III. Actividad en la conversión de n-pentano a 350°C

% METAL		SOPORTE	TOF S-1 X 10 ³	SELECTIVIDAD (C ₁ -C ₄)		
Ru	Pt			iC ₅	cC ₅	
2	0	SiO ₂	482	100		
2	2		247	89	4	7
0.5	3.5		-	55	16	29
0	2		73	33	17	50
2	0	Al ₂ O ₃	155	97	3	0
2	2		200	89	5	6
0	2		43	66	6	28
2	0 (I)	MgO	79	100	-	-
2	2 (I)		51	39	40	21
2	2 (II)		158	93	5	2
0	2 (I)		57	14	29	57

Los valores de selectividad están reportados en la Tabla III, en esta tabla se puede observar que el Ru presenta una alta selectividad a productos de hidrogenólisis, en contraste la isomerización y ciclización son los productos más importantes en Pt. Para los catalizadores bimetalicos los valores de selectividad son semejantes a los de Ru para SiO₂, Al₂O₃ y MgO (II) y similares al Pt para SiO₂ (0.5-3.5) y MgO (I). El catalizador preparado con alto contenido en Pt fue hecho para probar el efecto de las concentraciones relativas en la composición superficial, este será un tema de un trabajo próximo a publicarse (10).

DISCUSION:

Las temperaturas características de reducción presentadas en la Tabla II muestran claramente que la reducción del precursor es drásticamente modificada por el soporte. Estudios por TPR en Ru (11) y Pt (12) muestran el mismo fenómeno; por otro lado se ha encontrado que la composición en la superficie de catalizadores Pt-Ru depende de la naturaleza del soporte (13); en sílice se observa un enriquecimiento en Pt, y en alúmina se reportan superficies homogéneas. Este efecto no ha de ser del todo ajeno al orden de reducción que presentan los precursores en un mismo soporte (14). Ertl et al (15) en el sistema no miscible

Ru-Cu muestra un enriquecimiento en Cu para este sistema, el cual puede ser interpretado como un fenómeno de recubrimiento por cobre de una superficie de Ru. En los catalizadores bimetalicos Pt-Ru por presentar tambien una amplia zona de inmiscibilidad, se puede suponer un modelo similar al de Ertl, donde el precursor reducido a mas baja temperatura sufre un depósito en la superficie del precursor reducido a una mayor temperatura. Bajo esta hipótesis los resultados de la Tabla II indicarian que en SiO_2 , Al_2O_3 y MgO (II) tenemos clusters bimetalicos con un enriquecimiento de Ru, y por el contrario en Al_2O_3 (nc), MgO (I) nos encontramos en presencia de una superficie enriquecida en Pt. Esta hipótesis se ve comprobada por los resultados de la Tabla III, en la cual se observa una alta selectividad a ciclización e isomerización. Para los soportes en los cuales el precursor H_2PtCl_6 es reducido a una temperatura mas alta que su homólogo RuCl_3 , por el contrario una selectividad importante a productos de hidrogenólisis es observada en los otros soportes en estudio.

Tabla IV. Enriquecimiento en la Superficie sobre Catalizadores Pt-Ru Soportados.

SOPORTE	SiO_2	Al_2O_3	MgO (I)	MgO (II)
DSC	Ru	Ru	Pt	Ru
SELECTIVIDAD	Ru	Ru	Pt	Ru

Los resultados comparativos de la Tabla IV muestran que el estudio de termogramas de catalizadores bimetalicos permite preveer el comportamiento de los mismos en sus propiedades catalíticas y detectar por medio de este método los efectos del soporte en la composición final de clusters bimetalicos de Platino-Rutenio.

AGRADECIMIENTOS:

Este trabajo fué realizado con el apoyo del Proyecto CONACYT-NSF 1986-87.

BIBLIOGRAFIA:

1. V. Ponec, Surface Sci., 1979, 80, 352.
2. V. Ponec, Advan. Catalysis, 1983, 32, 149.
3. J.H. Sinfelt, J. Catal. 1973, 29, 308.
4. J.H. Sinfelt, Acc. of Chem. Res. 1977, 10, 15.
5. E.B. Prestridge, G.H. Via, J.H. Sinfelt, J. Catal. 1977, 50, 115
6. R.D. González, Appl. of Surface Sci. 1984, 19, 181.
7. G. Corro, R. Gómez, React. Kinet. Catal. Lett., 1979, 12, 145.
8. R. Gómez, G. Corro, G. Díaz, A. Maubert, F. Figueras, Nouveau J. Chim., 1980, 4, 677.
9. G. Blanchard, H. Charcosset, M.T. Chenebaux, M. Primet, "Preparation of Catalysts II", Elsevier, Amsterdam 1979, pap.B8
10. G. Del Angel, M. Asomoza, R. Gómez, J. Sarkany, H. Miura, R.D. González, (To be published).
11. S. Galvagno, C. Crisafulli, R. Maggiore, G.R. Tauszik, A. Gionnetto, J. of Therm. Anal. 1985, 30, 611.
12. B.D. McNicol, J. Catal., 1977, 46, 438.
13. H. Miura, S.S. Feng, R. Saymeh, R. González, ACS Series, 1985, 288, 24.
14. H.M. Miura, R. González, J. Phys. E. Sci. Instrum., 1982, 15, 373
15. H. Shimizu, K. Christmann, G. Ertl, J. Catal., 1980, 61, 412.

ELECTROPHORETIC STUDY OF $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ PREPARED BY EQUILIBRIUM ADSORPTION METHOD

by

F.J. Gil Llambías*, J. Salvatierra*, L. Boyssieres*, R. Cid†
and M. Escudey*.

* Departamento de Química. Universidad de Santiago de Chile.

† Departamento de Química. Universidad de Concepción.

ABSTRACT

Electrophoretic properties of $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ catalysts prepared by adsorption equilibrium method at pH between 1 to 10, show the formation of a tungsten-monolayer structure if pH lower than six are used and a multilayer structure if pH higher than six are employed.

INTRODUCTION

Molybdenum and tungsten supported on $\gamma-Al_2O_3$ are known as catalysts of reactions related with the petroleum chemistry: hydrosulfurization, hydrodenitrogenation, hydrodeoxygenation and others (1). Although there are a great number of studies about $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ system, the $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ system has certainly been less studied. Thus, the formation of multilayers or a monolayer in the $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ samples obtained from different preparation methods, has been widely studied (2,3) but this point is not enough clear yet in the $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ system.

The influence of the adsorption pH on the properties of samples prepared by the equilibrium adsorption method is very strong in systems as $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ and $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ because, as is known (4-6), molybdenum and tungsten can be present as monomeric or polymeric form (6) if basic or acid solutions are respectively used, and also because the amphoteric properties of the alumina.

On the other hand, the characterization of oxidized or sulfided catalytic system, using their electrophoretic migration properties, have been recently proposed (7). The method is based in that the zero point of charge (ZPC) of samples in which a phase is partially covered by other phase, as in heterogeneous catalyst in which a support is partially covered by a supported phase, has a value that if is between the isoelectric point (IEP) of the support and the supported phase. Both the ZPC and the IEP are used according with Park's definitions (8). From these basic ideas, equation 1 was developed (7): the electrophoretic method has been employed in the characterization of several oxidized catalytic systems: $Co(Ni)/\gamma-Al_2O_3$ (9), $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ (10) and polymers-supported redox catalysts (11) beside $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ catalysts (7,5).

In this work electrophoretic properties were used in the study and preparation of $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ samples obtained by the equilibrium adsorption procedure, using different initial adsorption pH between 1 and 10.

EXPERIMENTAL

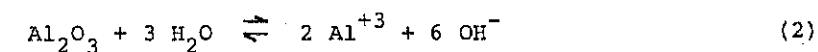
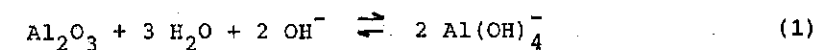
Samples were prepared using 200 ml of $0.5 \cdot 10^{-3}$ M of tungsten solution (ammonium tungstate, Hopkin-Williams), fixing the initial pH with nitric acid or ammonia, then 2 gr of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (strem $S_{\text{BET}} = 100 \text{ m}^2/\text{g}$) were added. These experimental conditions were selected in order to obtain a static equilibrium as was proposed by Ianobello and co-workers (12,13) for the adsorption equilibrium method in $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ system. The samples were shaken and the pH of the solutions were measured each 24 hours until constant values were reached, after ~ 140 hours. Then, the samples were filtered, washed and finally calcined at 550°C for 4,5 hours. The determination of the adsorbed tungsten was carried out by atomic absorption of the calcined samples.

For the partial tungsten extraction of the samples, the procedure described for the $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ system by N. Giordano (14) was employed: 100 mg of $\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples were immersed in 100 ml of dilute ammonia solution (3 wt %) for 48 hours with shaking. The determination of the extracted tungsten was carried out by atomic absorption of the solutions.

Zeta potential (ZP) measurements were carried out in a Zeta-meter ZM-77, using 200 mg. of 2 μm hydrated sample particles dispersed in 200 ml of 10^{-3} M KCl solutions as reported before (7). The pH values were adjusted with either 10^{-3} M HCl or KOH solutions. Zeta potential were calculated from electrophoretic migrations rate using the Smoluchowski equation.

RESULTS AND DISCUSSION

The evolution of the pH of the solutions upon the time shows in figure 1, that after 120 hours a constant pH is reached. Both, the increase (or decrease) of the pH when a initial pH lower (or higher) than seven is respectively used, could be attributed at a partial disolution of the alumina: is known (15) that aluminium hydroxides or oxihydroxides, are solubles when extreme pH are used. Thus, at basic or acid pH alumina dissolves to produce a saturated solution in which equilibrium 1 and 2 (15)



are respectively attained. Consequently, at basic initial pH, OH^- concentration must decrease in order to reach equilibrium 1 therefore pH decreases, while at acid or neutral initial pH, equilibrium 2 is reached therefore pH increases.

On the other hand, potentiometric titration curve of the alumina used in this work is similar to those previously reported for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (16). In this titration curves the solubilization of aluminium is important at pH lower than four and higher than ten: this reaction consumes part of added acid and base changing the equilibrium pH to higher and lower values respectively. On the basic side of this curve, the solubilization probably occurs after the formation of polyhydroxyl complexes on the surface of the support.

A diagram of distribution of species as a function of pH is shown in figure 2. The calculations of the concentration of the chemical species in equilibrium in solution (WO_4^- , HWO_4) were obtained using the computer program Geochem (17). Polymeric tungsten species (5) were not included in the calculations because the equilibrium constant between these species are not known, therefore computer program can not be used. The conclusions that we can obtain from figure 2 does not change, however, by this orission.

The distribution of surface sites on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (surface speciation) were obtained from potentiometric titration curves data at different ionic strength of indifferent electrolyte through the Capacitance Constant Model (16). The concentration are expressed in mol.lit^{-1} and represent those used in adsorption experiments.

The adsorption curve (figure 3a) can be explained by the acid-basic properties of species in solution and of alumina. It is possible to conclude that the adsorption is governed by the surface species; it is correspond basically to the interaction between the negative species in solution (WO_4^- or polymeric form) and the positive surface sites on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AlOH_2^+). Thus, in the adsorption of WO_4^- on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ other mechanisms than coulombic ones are not probably involves. The adsorption curves of fresh and extracted samples must be similar, as is show in figure 3-a, because both tungsten weakly and strongly bonded to the alumina correspond to interactions between tungsten anions and positives sites on Al_2O_3 .

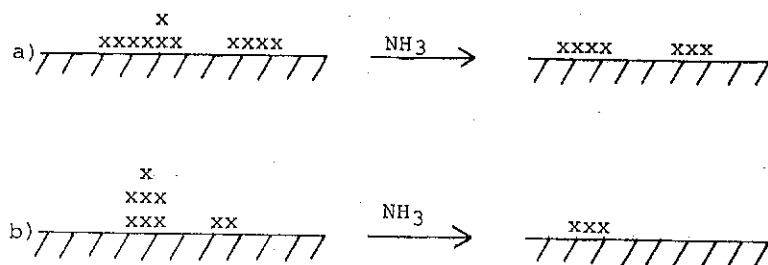
The adsorption equilibrium constant (16) $K_{ad} = \{\text{AlOH}_2\text{-WO}_4\} / \{\text{AlOH}_2^+\} \{\text{WO}_4^-\}$ calculated from the initial concentration of tungsten ($0.5 \cdot 10^{-3} \text{M}$) and the adsorbed tungsten (Table I) show, in figure 3-b, that there is an increase of the equilibrium constant if pH lower than seven are used. Equilibrium constant of samples Ad-1 and Ad-2 were not calculated because all the tungsten of these solutions was adsorbed, therefore equilibrium was not reached.

The dependence of the apparent surface coverage upon the equilibrium pH of fresh and extracted $\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts shows in figure 4, are in agreement with the evolution of metal loading shown in figure 3-a: the ASC decreases with the increase of the equilibrium adsorption pH as it occurs with the adsorbed tungsten loading. The specific surface area of tungsten has the same behaviour that the ASC, because the surface BET area does not depend on the metal loading (table I).

The evolution of the decrease percentage of the ASC and tungsten loading (table I), by the partial extraction of tungsten, upon the adsorption equilibrium pH shows in figure 5, than at pH lower than six, both the decrease of the ASC and metal loading are about 35%, while at pH higher than six the decrease of tungsten loading is clearly higher than the decrease of the ASC. This behaviour suggests that at pH lower than six tungsten is present as monolayer while at pH higher than six tungsten forms multilayers: as is shown in scheme 1 if tungsten monolayer is partially extracted (a) then the ASC decrease must be similar than the metal loading decrease, while if tungsten multilayer

is extracted (b) then the ASC decrease must be clearly lower than the metal loading decrease

Scheme 1



The above representation besides the electrophoretic migration properties give us a fairly accurate description of the surface structure of $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ prepared by adsorption equilibrium method using basic and acid solutions.

References

- 1 R. Thomas, E.M. Van Oers, V.H.J. de Beer, J. Medina and J. Moulijn, *J. Catal.*, 76 241 (1982).
- 2 J. Sonnemans and P. Mars, *J. Catal.*, 31, 209 (1973).
- 3 F.J. Gil Llambías, A.M. Escudey, A. López Agudo and J.L. García Fierro, *J. Catal.*, 90, 323 (1984).
- 4 L. Wang, W.K. Hall, *J. Catal.*, 66, 251 (1980).
- 5 L. Wang, W.K. Hall, *J. Catal.*, 77, 232 (1982).
- 6 W.K. Hall, in "Proceeding of the Fourth Climax Intern. Conf. "The Chemistry and Uses of Molybdenum", H.F. Barry and P. C.H. Mitchell, Eds. p. 224, Climax Molybdenum Co. Ann Arbor, Michigan (1982).

- 7 F.J. Gil Llambías and A.M. Escudey Castro, *J.C.S. Chem. Commun.*, 478 (1982).
- 8 G.A. Parks, *Adv. Chem. Ser.*, 67, 121 (1967).
- 9 F.J. Gil Llambías, M. Escudey and J. Santos, *J. Catal.*, 83, 225 (1983).
- 10 F.J. Gil Llambías, M. Escudey, J.L.G. Fierro, A.L. Agudo, *J. Catal.*, 95, 520 (1985).
- 11 F.J. Gil Llambías, L. Gargallo, D. Radic, E. Román, *J. of Polymer Science*, 21 (11), 897 (1983).
- 12 A. Ianobello and P.C.H. Mitchell, "Preparation of Catalyst II", p. 469, Elsevier Scientific Publishing Co, (1979) ed. B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs and G. Poncelet.
- 13 A. Ianobello, S. Marengo, T. Triffero and P.L. Villa "Preparation of Catalysts II" p. 66, Elsevier Scientific Publishing Co. (1979) ed. P. Delmon, P. Grange, P. Jacobs and G. Poncelet.
- 14 N. Giordano, J.C.J. Bart, A. Voghe, A. Castellán and G. Martinetti, *J. Catal.*, 36, 81 (1975).
- 15 R.S. Alwitt "Oxides and Oxide Films", Vol. 4, p. 169-254 Marcel Dekker, Inc. (1976), ed. J.W. Diggle and A.K. Vijh.
- 16 W. Stumm, R. Kummert, and L. Sigg, *Croat. Chem. Acta*, 53, 291 (1980).
- 17 G. Sposito and S. Mattigod, "Geochem: A computer Program for the Calculation of Chemical Equilibria in Soil Solutions and Other Natural Water Systems", University of California, Riverside, 1979.

Acknowledgments

This research has been supported by the Dirección de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Universidad de Santiago de Chile and the Dirección de Investigaciones de la Universidad de Concepción, Chile.

Table I.
Initial and equilibrium pH, composition, BET surface, and apparent surface coverage (ASC) of fresh and extracted $\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts.

Catalysts	pH		W(At/g cat. 10^{-20})		BET m^2/g	ASC (%)	
	Initial	Equilibrium	Fresh	Extracted		Fresh	Extracted
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-	-	-	-	100	-	-
Ad-1	2.20	2.90	3.07	1.72		87	55
Ad-2	3.00	5.85	3.07	2.28		82	55
Ad-3	4.00	6.10	2.65	1.80	78	78	54
Ad-4	4.50	6.20	2.36	1.67		77	54
Ad-5	5.10	6.45	2.17	1.32		72	54
Ad-6	6.00	6.60	1.40	0.74	83	65	52
Ad-7	7.10	7.20	0.95	0.39	80	60	51
Ad-8	8.10	7.30	0.56	0.03		52	49
Ad-9	9.00	7.80	0.28	---	88	38	38
Ad-10	9.80	8.90	0.23	0.20	80	29	28

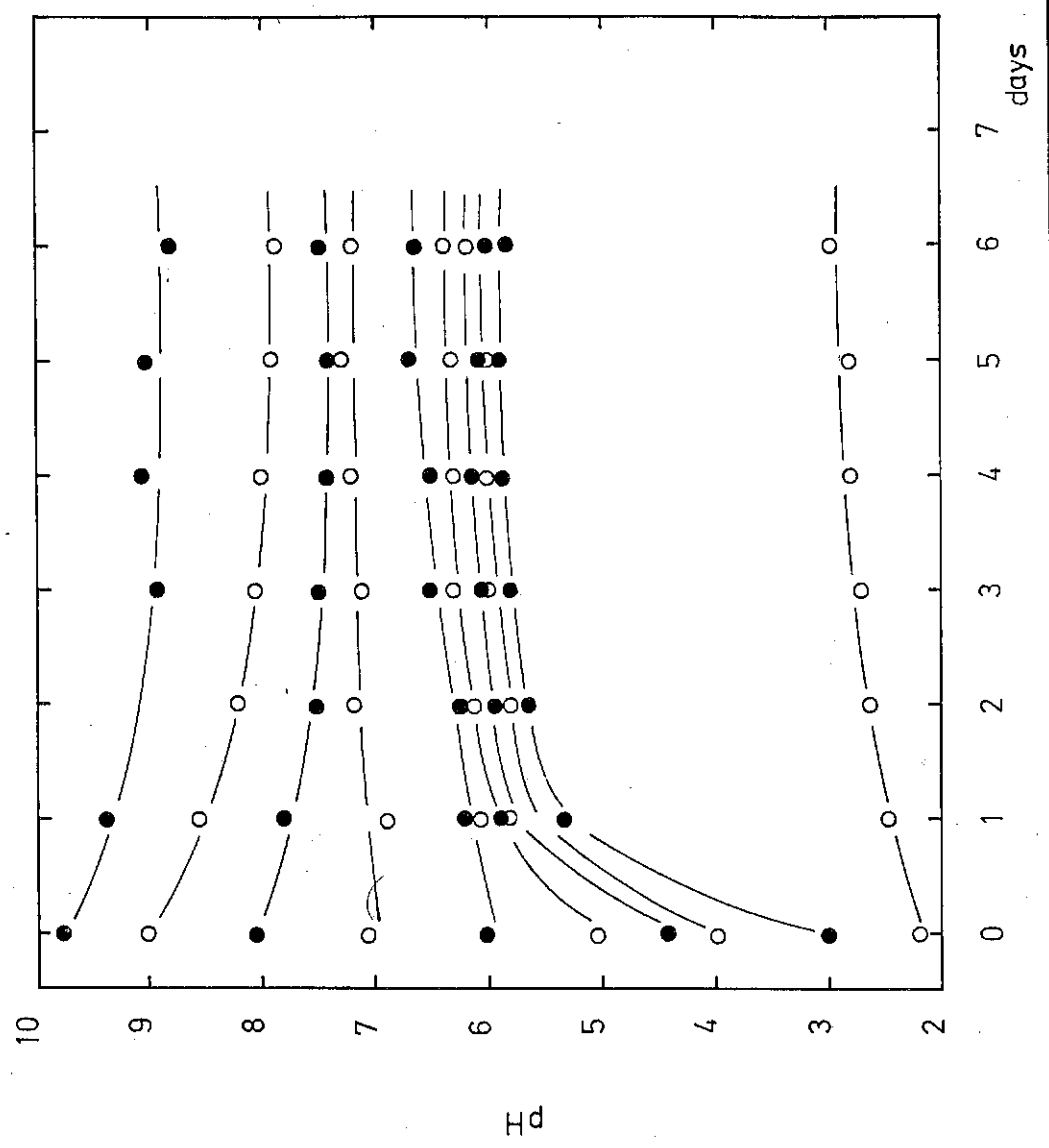


Figure 1 : Evolution of the solution pH with the time.

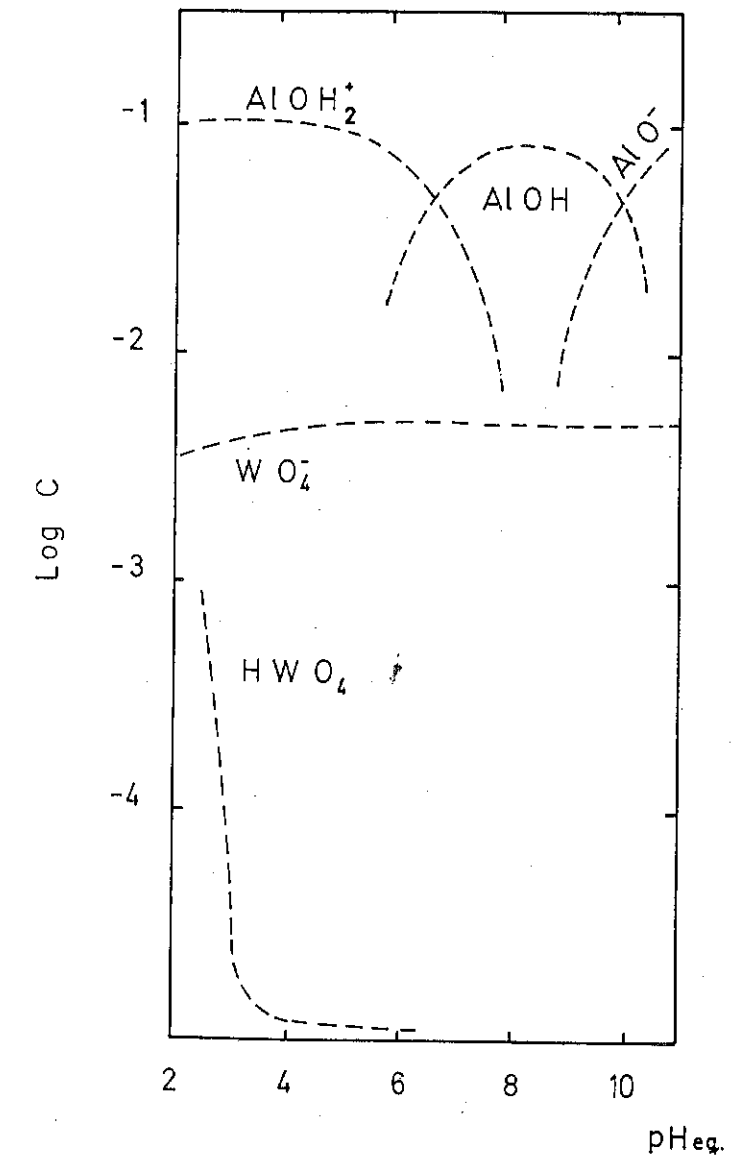


Figure 2 : Diagram of distribution species as a function of the solution pH.

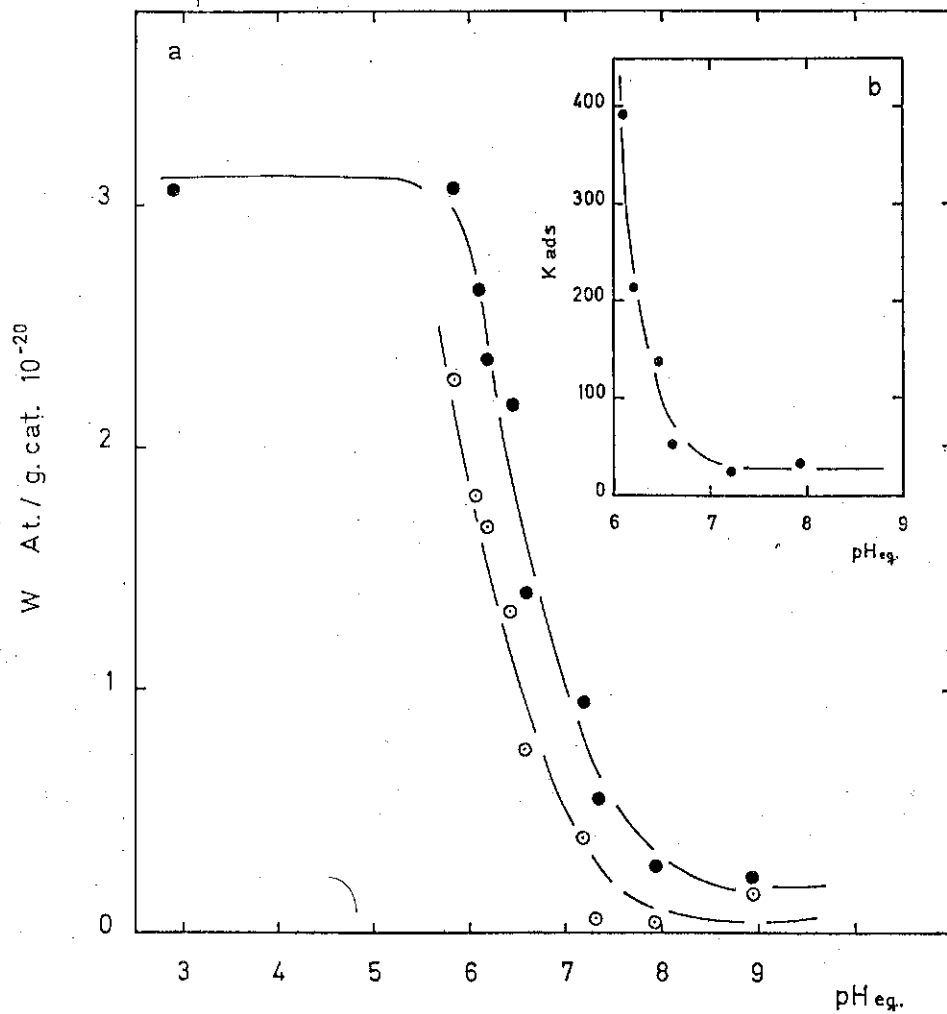


Figure 3 : (a) Dependence of the adsorbed tungsten upon the equilibrium pH in fresh (●) and extracted (○) $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ samples prepared by adsorption equilibrium method. (b) Dependence of the adsorption equilibrium constant upon the equilibrium pH.

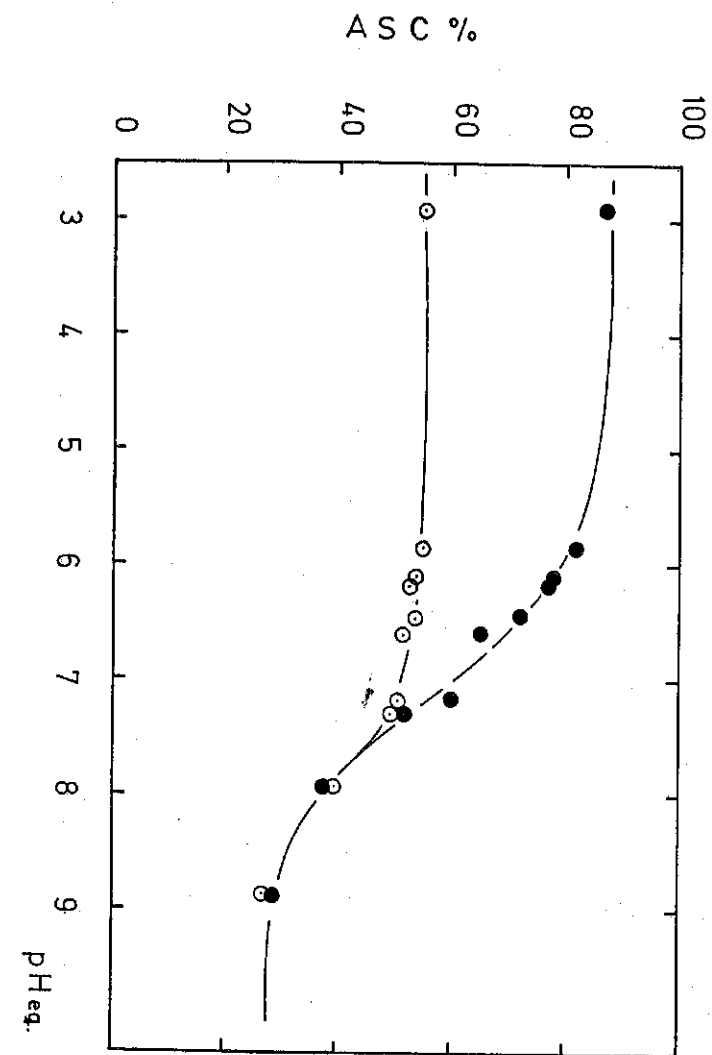


Figure 4 : Dependence of the apparent surface coverage (ASC) upon the equilibrium pH in fresh (●) and extracted (○) $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ samples prepared by adsorption equilibrium method.

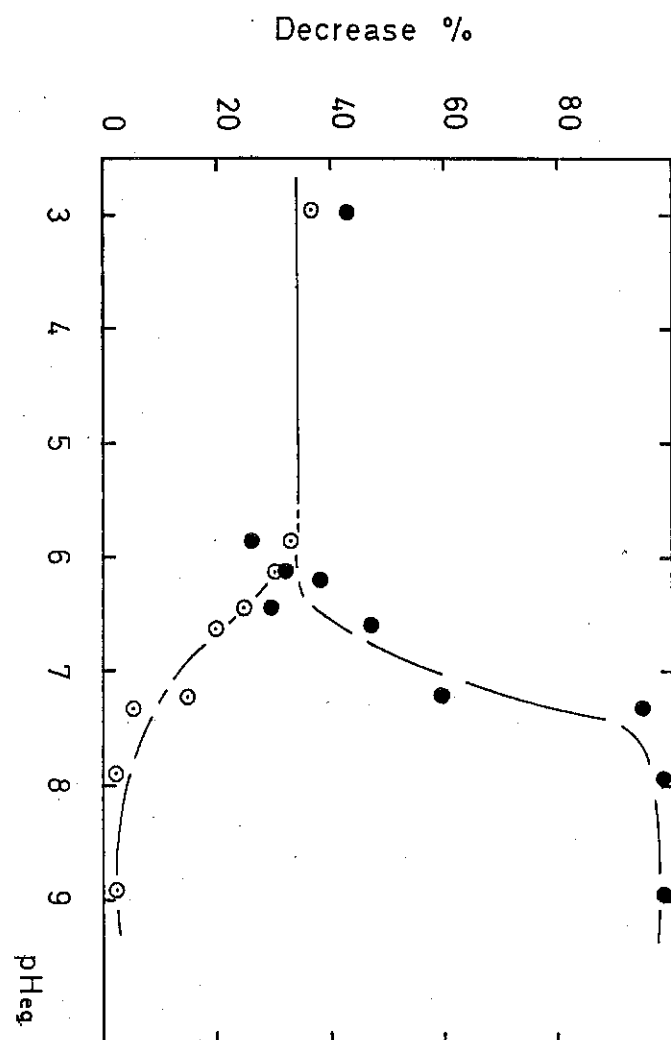


Figure 5 : Dependence of the decrease percentage of ASC (O) and tungsten loading (●) upon the equilibrium pH of $WO_3/\gamma-Al_2O_3$ samples prepared by adsorption equilibrium method.

CATALISADORES PARA A SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

. Martin Schmal ¹
 . Axel Renhardt ²
 . Luismar Marques Porto ³

RESUMO

A seletividade para hidrocarbonetos de maior peso molecular ($C_{11}-C_{17}$) é estudada com catalisadores de ferro fundido virgem e desativado sob diferentes condições de reação. Com o aumento de temperatura crescem as n-parafinas e decrescem as α -olefinas e oxigenadas nas faixas de C_5-C_{10} e $C_{11}-C_{17}$. Um aumento da pressão favorece os mais leves. O catalisador de ferro fundido desativado foi bem menos ativo e mais seletivo para os hidrocarbonetos pesados. Há efeitos de volume de poros e tamanho de partículas ou sítios aglomerados que deslocam a distribuição dos produtos para faixas de hidrocarbonetos mais pesados.

ABSTRACT

The selectivity for higher hydrocarbons ($C_{11}-C_{17}$) has been studied in the Fischer-Tropsch syntheses for fused iron and used fused iron catalyst for different reaction conditions. Increasing the temperature the n-paraffines are increased but α -olefines and oxygenated were diminished in the C_5-C_{10} and $C_{11}-C_{17}$ ranges. Pressure increase favours light hydrocarbons. The used fused iron catalyst is less active but more selective to heavier hydrocarbons. There are effects of pore-volume and particle sizes of agglomerated sites which deslocate the product distribution to heavier hydrocarbons.

1. INTRODUÇÃO

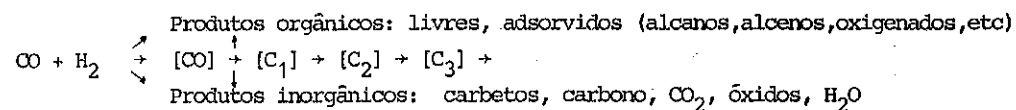
A hidrogenação do monóxido de carbono é feita com catalisadores metálicos do grupo VIII suportados ou mássicos. Industrialmente o ferro tem sido usado sob diversas formas, porém outros metais como o cobalto, níquel e rutênio foram estudados visando a obtenção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina e diesel. Os produtos da síntese de Fischer-Tropsch são misturas complexas constituídas por n-parafinas, α -olefinas e oxigenados que servem como matéria-prima para a indústria química.

¹ Dr. Ing., Programa de Engenharia Química, COPPE/EQ/UFRJ

² M.Sc., CIQUINE/BA.

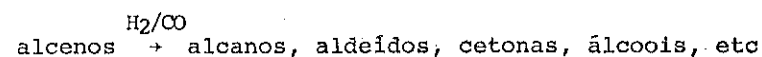
³ M.Sc., UFSC.

Os produtos obtidos pela hidrocondensação do monóxido de carbono correspondem a uma série de compostos orgânicos adsorvidos ou livres e inorgânicos, ou seja:



Em geral, são reações sequenciais, paralelas e de adição conhecidas na literatura (1):

1. Reações de hidrogenação e desidrogenação:

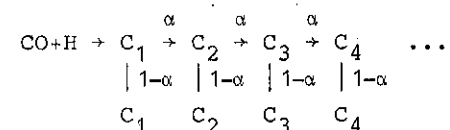


2. Isomerização, hidrocrackeamento e desproporcionamento

3. Reações de gás-água "shift"

Os produtos inorgânicos formam-se sobre o catalisador e alguns são indesejáveis. Quer-se preferencialmente produtos orgânicos, porém não há uma ordenação preferencial de mecanismo. Há evidentemente um crescimento da cadeia carbônica através da formação de ligações C-C e eliminação do oxigênio com ruptura do C-O.

As variáveis de reação e principalmente a natureza do catalisador permitem redirecionar a reação e distribuir os produtos para hidrocarbonetos mais leves ou pesados ou oxigenados. Isto já foi previsto por Schulz-Flory através de um esquema de propagação e terminação da reação, ou seja, do grau de probabilidade de crescimento α da cadeia carbônica.



onde $(1-\alpha)$ - probabilidade de terminação da cadeia.

Originalmente Fischer et al (2,3) utilizaram Ni, Co e Fe e posteriormente Ru como metais de base. Os catalisadores de Ni/ThO₂/Kieselgur produziam preferencialmente hidrocarbonetos saturados, porém tinham um tempo de vida útil pequeno. Os catalisadores de Co/ThO₂/Kieselgur apresentaram grande atividade, produzindo hidrocarbonetos pesados parafínicos e olefínicos. Os catalisadores de ferro, embora menos ativos que os de cobalto, produziram hidrocarbonetos de maior peso molecular e semelhantes aos obti-

dos com o cobalto. Já o rutênio, além de ser muito ativo, apresentou alta seletividade para os hidrocarbonetos de alto peso molecular. Vannice (4,5) estudou os catalisadores suportados em SiO₂ e Al₂O₃, variando as concentrações dos metais, conforme a Tabela 1, determinando a atividade ("turn over") e a seletividade de hidrocarbonetos parafínicos e olefínicos. Observou que o cobalto e o rutênio eram os mais ativos e junto com o ferro os mais seletivos para os hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado. Os metais de Ni, Rh, Pd, Pt e Ir foram específicos para hidrocarbonetos leves, principalmente o metano, mas dependem da temperatura. Segundo Beeck (6), a diminuição da atividade do metal está associada à redução do caráter d do metal. Consequentemente, a diminuição da taxa de hidrogenação dos intermediários olefínicos na síntese de Fischer-Tropsch aumentaria a probabilidade de tais espécies desorverem como produtos olefínicos. Assim, Fe e Co são os metais mais indicados para produzir olefinas, sendo Ru e Ir mais moderados e os demais pouco adequados.

Tabela 1 - Distribuição de produtos para catalisadores formados por metais do VIII grupo da tabela periódica suportados em SiO₂ e Al₂O₃ (5)
H₂/CO = 3/1 P = 103 KPa

CATALISADOR	NCH ₄ × 10 ³ (s ⁻¹) a 275°C *		T°C	CONV. DE CO (%)	SELETIVIDADE EM MOL (%)							
	C ₁	C ₂			C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈		
5% Ru/SiO ₂	68	(270)	219	7,1	72,1	0	8,6	1,8	3,3	0,3	6,9	7,0
5% Ru/Al ₂ O ₃	147	(181)	210		61,9	1,0	5,8	7,7		4,8		11,6
5% Fe/SiO ₂	34	(160)	247	3,7	60,2	3,7	11,4	13,1		7,9		3,8
15% Fe/Al ₂ O ₃	-	(57)	240		64,8	-	17,4	9,7		3,9		1,9
4% Co/SiO ₂	200	(870)	203	3,8	67,1	0,7	7,1	5,6	2,5	2,3	5,4	9,2
2% Co/Al ₂ O ₃	-	(20)	240		81,3	1,9	4,3	5,8		1,9		1,0
16,7% Ni/SiO ₂	32	(55)	220	3,3	92	traç	3	traç	3	1		0
5% Ni/Al ₂ O ₃	-	(32)	242		90	-	5,8	2,5		traços		-

* baseado nos valores de quimissorção de H₂ em amostra fresca

() baseado nos valores de quimissorção de CO em amostra usada

Os suportes mais utilizados para a síntese de Fischer-Tropsch são Al₂O₃, Kieselgur e carvão ativo ou suas combinações. O óxido de magnésio e os óxidos do grupo IV e VB têm sido estudados objetivando determinar a influência de suas propriedades sobre o desempenho catalítico e as possíveis interações entre o metal e o suporte. Mokambo, Blanchard e Vanhove (7,8) verificaram o efeito da porosidade sobre a seletividade de uma sé-

rie de catalisadores de $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes áreas superficiais. A Tabela 2 mostra as suas propriedades com os resultados.

Tabela 2 - Influência da área superficial do suporte nas propriedades catalíticas do $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$.
 $T=200^\circ\text{C}$; $P=101,3 \text{ KPa}$; $\text{H}_2/\text{CO}=2/1$; $W/F=50 \text{ g Co/mol CO/h}$ (7)

SUPORTES DE Al_2O_3	SCS 9	SCS 59	SCS 250	SCS 350
Diâmetro médio dos poros (nm)	300	30	7,5	6,5
Área superficial (m^2/g)	8	90	275	325
Co (%)	1,88	2,0	2,0	2,0
Atividade ($10^{-3} \text{ mol CO/h}\cdot\text{gCo}$)	1,7	1,6	1,6	1,6
Seletividade (%)	$\langle \text{C}_{14}-\text{C}_{20} \rangle$ 59,8	$\langle \text{C}_{12}-\text{C}_{18} \rangle$ 64,3	$\langle \text{C}_6-\text{C}_{12} \rangle$ 65,5	$\langle \text{C}_4-\text{C}_9 \rangle$ 66,8

Os catalisadores à base de ferro não suportados são preparados por precipitação, sinterização e por fusão da magnetita e em geral são promovidos por metias alcalinos e modificados com outros óxidos, tais como MnO , TiO_2 , V_2O_5 . O catalisador utilizado industrialmente é o de ferro fundido, semelhante ao usado para a síntese de amônia. Este contém FeO (30-37%), Fe_2O_3 (65%), Fe (1%), Al_2O_3 (2-3%) e é promovido com K_2O , CaO e SiO_2 (9).

Yeh (10,11) e Satterfield et al (12) modificaram o catalisador de ferro expondo-o a um fluxo de amônia após a redução, obtendo ferro nitretado visando maior seletividade para álcoois superiores.

A seletividade para hidrocarbonetos de maior peso molecular não está bem esclarecida se é devido ao volume de poros grandes, tamanho de partículas maiores ou forma de carbetos de ferro ou ferro nitretado do catalisador.

O catalisador de ferro fundido após uso na síntese de amônia é aqui testado para a síntese de Fischer-Tropsch, juntamente com o ferro fundido virgem para verificar as condições de reação sobre a seletividade de hidrocarbonetos na faixa de $\text{C}_{11}-\text{C}_{17}$, principalmente na faixa do diesel.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Como catalisador não suportado usamos o ferro fundido virgem (FFV) (magnetita) e o ferro fundido desativado (FFD), com composição conhecida de 92,6% Fe_3O_4 , 2,7% Al_2O_3 , 2,6% CoO , 0,51% K_2O e traços. A síntese de Fischer-Tropsch foi feita num reator integral pressurizado, contendo 250 g de catalisador com diâmetro de partículas médio de 1,8 mm. Devido à alta exotermicidade, misturou-se o catalisador com uma sílica inerte na proporção mássica de 1:1. O catalisador foi reduzido com H_2 a 400°C e a uma taxa de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ durante 8 horas. A seguir introduziu-se H_2 e CO , variando as suas proporções na alimentação, a pressão e temperatura, para uma vazão total de $6,3 \text{ Nl/m}^3$. Os produtos gasosos e líquidos foram analisados separadamente por cromatografia gasosa, empregando-se as colunas em pacotadas PM e Poropak, N e capilar OV 101 (50 m) (13).

Para estudar o efeito do tempo e temperatura de redução sobre a superfície específica e o grau de redução utilizaram-se respectivamente o BET e a adsorção do H_2 por volumetria, para uma taxa programada de $8^\circ\text{C}/\text{min}$ e temperatura programada até 400°C .

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Catalisadores de Ferro Fundido Virgem (FFV)

Utilizamos inicialmente um catalisador de ferro fundido (magnetita) para verificar a influência das variáveis sobre a seletividade em hidrocarbonetos de maior peso molecular. A Tabela 3 mostra as variáveis usadas e os resultados obtidos para as conversões e seletividades totais em função da pressão, temperatura e razão H_2/CO , para uma vazão de $6,3 \text{ Nl/m}^3$.

Tabela 3 - Condições de reação e resultados com catalisador de FFV

CONDIÇÕES DE REAÇÃO	RESULTADOS OBTIDOS					
P (atm)	20	20	10	30	20	20
T (°C)	240	280	240	240	200	200
(τ)	212	197	106	319	230	230
ε (%) - fator de contração	44	50	32	49	22	2
H ₂ /CO - alimentação	3,1	3,1	1,7	1,5	2,3	0,9
H ₂ /CO - consumo	1,8	2,0	1,2	1,5	1,2	0,8
X _{CO+H₂} (%)	55,9	70,8	43,4	54,9	15,3	2,9
X _{CO} (%)	83,3	97,0	53,9	53,7	22,9	3,1
X _{CO-HC}	72,8	91,9	36,2	44,0	16,2	1,8
S _{C₁} (%)	8,7	8,4	9,7	3,6	5,5	6,9
S _{CO₂} (%)	13,1	5,3	32,8	18,0	29,4	42,8
S _{C₂-C₄} (%)	7,9	6,3	7,2	4,8	9,0	10,4
S _{C₅} (%)	70,2	79,9	50,2	73,5	56,0	39,7

A conversão aumenta sensivelmente com o aumento da temperatura e com o aumento da razão H₂/CO. As seletividades para metano e C₂-C₄ pouco variam, porém há aumento da formação de hidrocarbonetos de cadeia maior que C₅⁺, conseqüentemente a seletividade para CO₂ decresce.

O aumento da pressão não influe sobre a conversão total mas as seletividades para metano, C₂-C₄ e CO₂ diminuem, favorecendo assim a formação dos hidrocarbonetos mais pesados S_{C₅}⁺. Os resultados encontrados para as pressões médias mostram que a razão de consumo H₂/CO cai e há, conseqüentemente, maior consumo de H₂ devido a reações secundárias. A elevada razão de alimentação acelera a reação primária e inibe a formação de CO₂ e o aumento do consumo de CO pode causar uma inversão na direção do deslocamento CO/CO₂, ou seja, o CO₂ formado pode ser novamente consumido.

A influência das variáveis sobre a distribuição dos produtos líquidos orgânicos foi bastante discutida na literatura (16). Pelas conclusões, as olefinas e os álcoois são favorecidos para baixas conversões, altas velocidades espaciais e baixas razões H₂/CO, o que está de acordo com a premissa de que os produtos primários dependem do tempo de residência e da capacidade hidrogenante do catalisador. A influência da pressão sobre a seletividade de álcoois e olefinas mostra uma tendência de que os álcoois são favorecidos com altas pressões e as olefinas com baixas pressões. A

influência da temperatura sobre a seletividade relativa dos hidrocarbonetos oxigenados é mostrada na figura 1.

A distribuição dos produtos foi agrupada em n-parafinas, α-olefinas e oxigenados nas duas frações de C₅-C₁₀ e C₁₁-C₁₇ do produto líquido orgânico, em função da temperatura e para uma pressão de 20 atm.

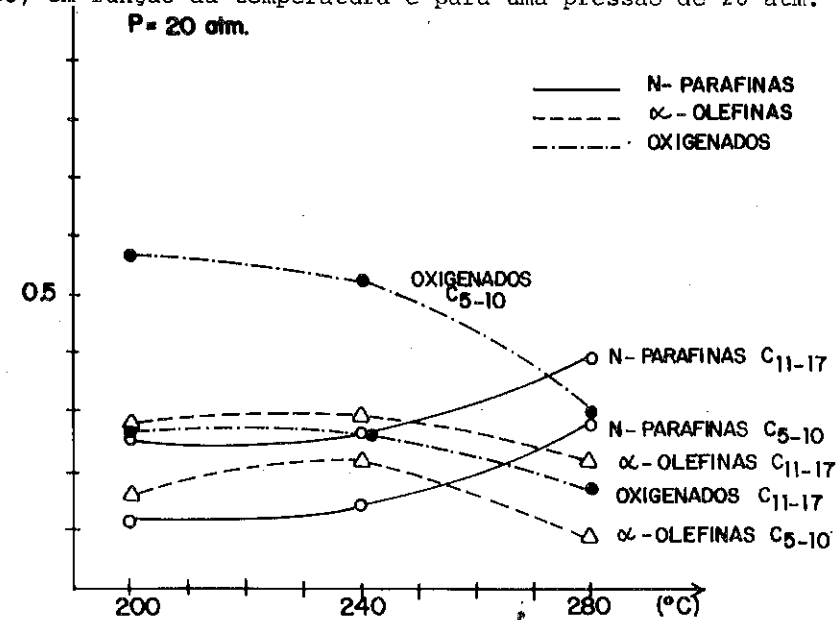


FIGURA 1 - Distribuição das n-parafinas, α-olefinas e oxigenados das frações C₅-10 e C₁₁-17.

Observa-se um aumento de n-parafinas e diminuição de α-olefinas e oxigenados com o aumento de temperatura. O teor de n-parafinas é maior na fração C₁₁-C₁₇, enquanto que o teor de olefinas é maior na fração C₅-C₁₀. Dentro da fração líquida, 75% correspondem às parafinas e olefinas cujo teor supera o de n-parafinas. Com o aumento da temperatura cresce o teor de α-olefinas, porém a 280°C houve uma inversão, provavelmente devido à alta conversão e o excesso de H₂ no gás de alimentação. Nas figuras 2-5 são mostradas as seletividades dos hidrocarbonetos parafínicos, das α-olefinas e dos oxigenados em função da cadeia carbônica para as diferentes condições de pressão e temperatura.

O efeito da pressão é mais acentuado quando se passa de 20 para 30 atm, favorecendo as n-parafinas e α-olefinas mais leves. Já temperaturas mais baixas favorecem a fração de hidrocarbonetos na faixa de C₁₀-C₁₅. As condições mais favoráveis para a seletividade na faixa desejada de hidro-

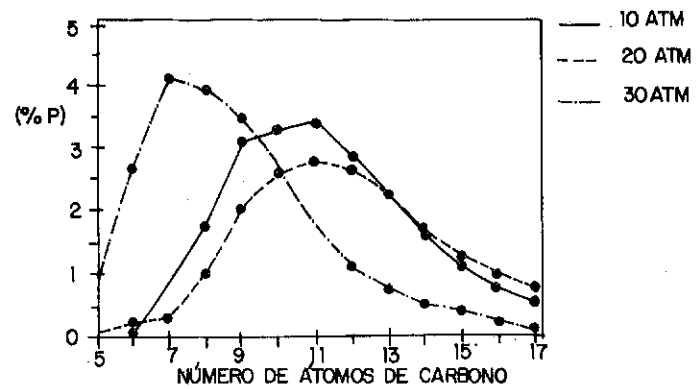


FIGURA 2 - DISTRIBUIÇÃO DE N-PARAFINAS EM PESO POR NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO NA FASE LÍQUIDA ORGÂNICA A TEMPERATURA DE 240°C E PRESSÃO DE 10, 20 E 30 ATM.

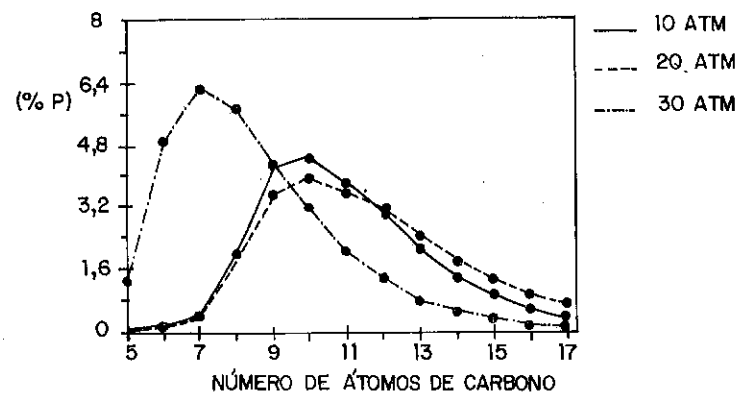


FIGURA 3 - DISTRIBUIÇÃO DE α -OLEFINAS EM PESO POR NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO NA FASE LÍQUIDA ORGÂNICA A TEMPERATURA DE 240°C E PRESSÃO DE 10, 20 E 30 ATM.

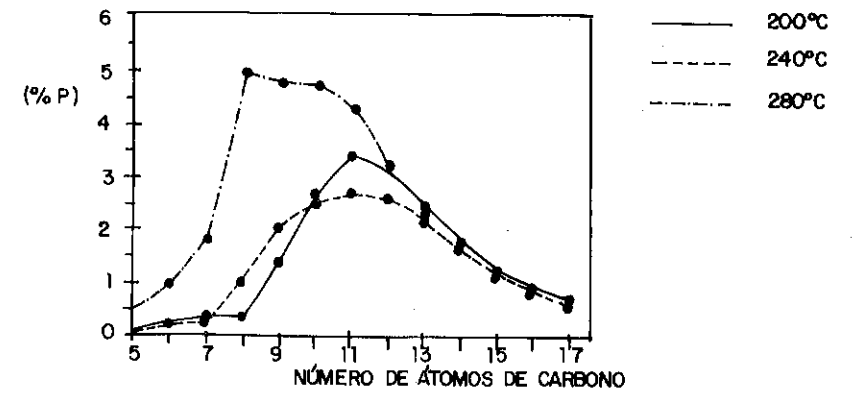


FIGURA 4 - DISTRIBUIÇÃO DE N-PARAFINAS EM PESO POR NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO NA FASE LÍQUIDA ORGÂNICA A PRESSÃO DE 20 ATM E TEMPERATURA DE 200, 240 E 280°C.

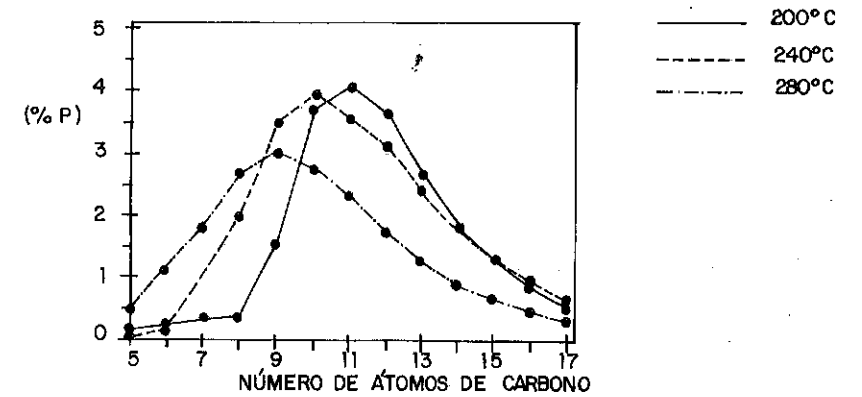


FIGURA 5 - DISTRIBUIÇÃO DE α -OLEFINAS EM PESO POR NÚMERO DE ÁTOMOS DE CARBONO NA FASE LÍQUIDA ORGÂNICA A PRESSÃO DE 20 ATM E TEMPERATURA DE 200, 240 E 280°C.

Conclui-se que há um aumento do volume de poros e conseqüentemente pelo aumento do consumo de H_2 um crescimento dos sítios ativos. Os volumes de H_2 adsorvido, após redução a $400^\circ C$ e 45 horas no catalisador virgem (FFV) e desativado (FFD), foram respectivamente: $3,5 \mu\text{mols/grama}$ ($S_g 3,5 \text{ m}^2/g$) e $2,5 \mu\text{mols/grama}$ ($S_g 2,1 \text{ m}^2/g$).

Houve decréscimo do número de sítios ativos, indicando que o catalisador desativado tenha formado sítios maiores e aglomerados, como conseqüência da passivação.

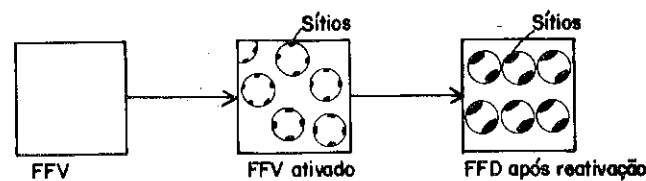


FIGURA 6 - Esquema de redução dos catalisadores de ferro fundido.

A distribuição dos produtos líquidos em função do número de átomos de carbono para os catalisadores de ferro fundido virgem e desativado são mostrados nas figuras 7-10. Para o catalisador FFV, a distribuição dos hidrocarbonetos lineares + oxigenados é mais seletiva na faixa de C_8-C_{10} , deslocando-se porém para a faixa dos mais pesados $C_{13}-C_{15}$ com o catalisador FFD. O mesmo comportamento é observado para as n-parafinas, α -olefinas e compostos oxigenados, mostrando claramente que o catalisador FFD é mais seletivo para os compostos de maior peso molecular.

O tamanho das partículas e a dispersão são, portanto, fatores determinantes na distribuição de produtos líquidos de maior peso molecular. Estes efeitos foram observados por Vanhove (8) e por Nahon (19) com catalisadores de ferro sobre alumina e por Macedo, Schmal e Dalmon (20) com os catalisadores de Fe e Co sobre Nb_2O_5 . Nestes, após redução a $400^\circ C$, determinou-se o grau de redução e o tamanho de partícula por medida magnética. Os resultados da tabela 6 indicam que 60% das partículas eram constituídas por tamanhos grandes ($>15 \text{ nm}$).

Tabela 6 - % redução e % em peso de partículas metálicas maiores do que $D_c=15 \text{ nm}$

CATALISADOR	% REDUÇÃO	% $> D_c$	ATIVIDADE (mols CO/g cat h)
4,54% Fe/ Nb_2O_5	82	65	$8,8 \times 10^{-3}$
2,38% Co/ Nb_2O_5	98	62	-
5,04 Co/ Nb_2O_5	96	55	$10,7 \times 10^{-3}$

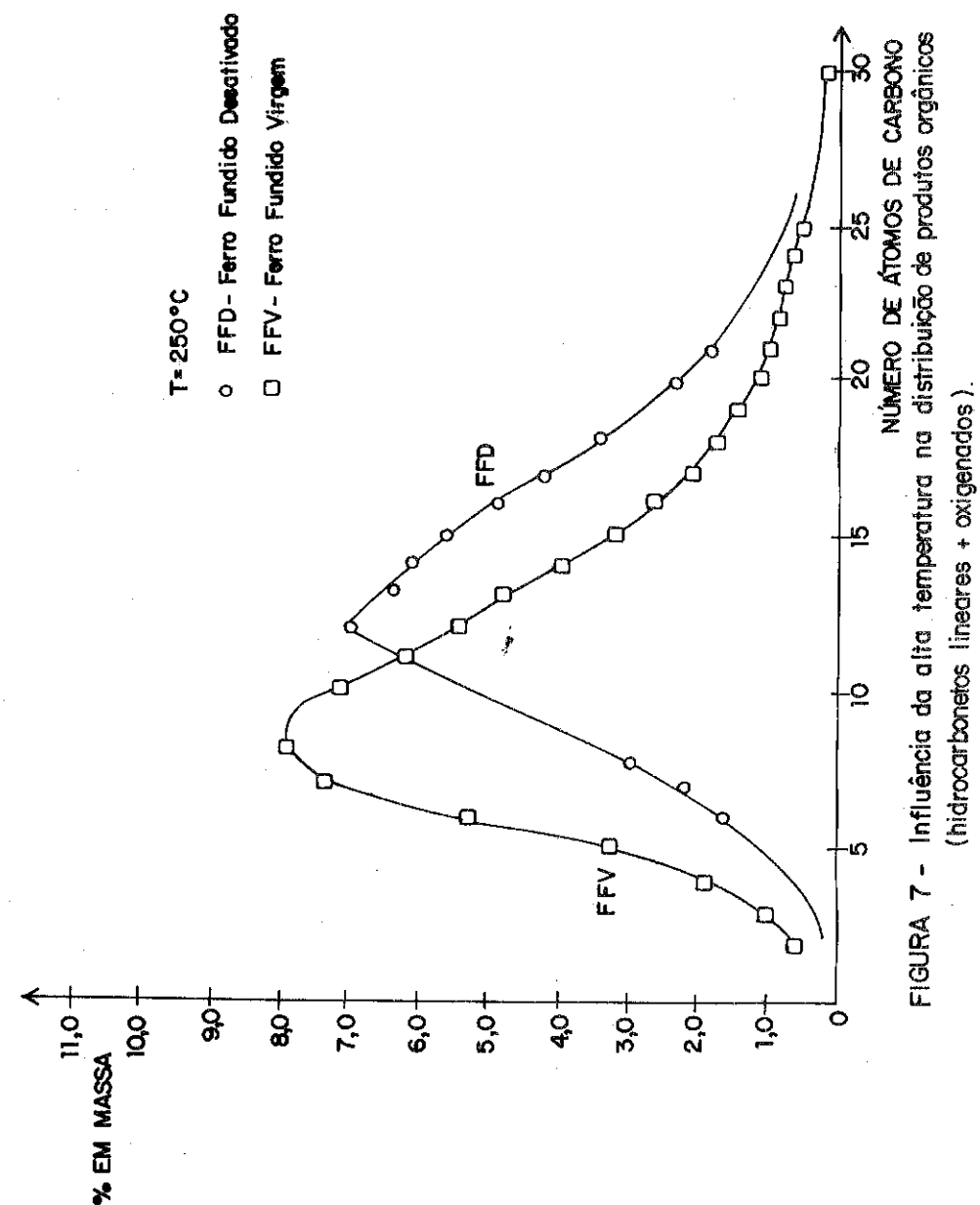


FIGURA 7 - Influência da alta temperatura na distribuição de produtos orgânicos (hidrocarbonetos lineares + oxigenados).

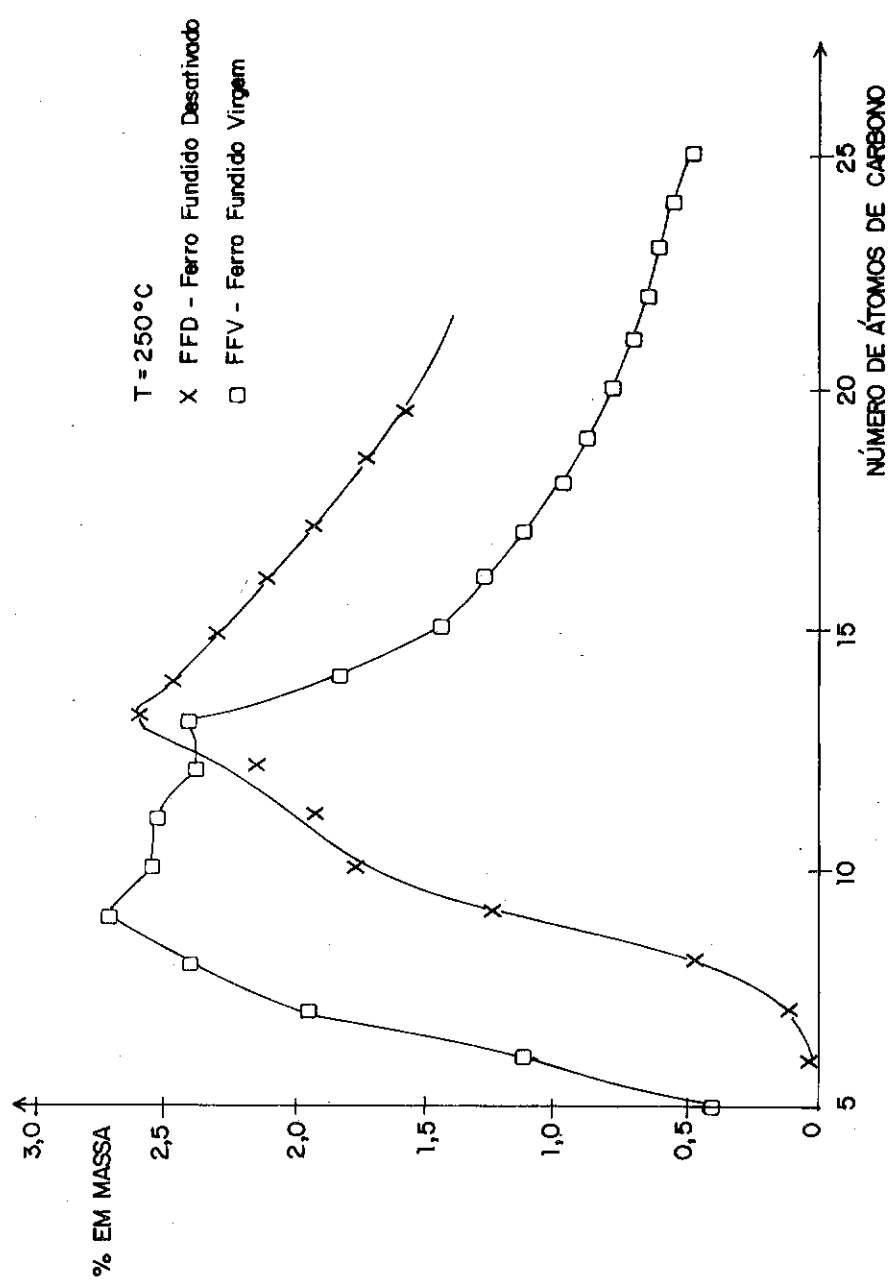


FIGURA 8 - INFLUÊNCIA DA ALTA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE N-PARAFINAS (CATALISADOR FFD).

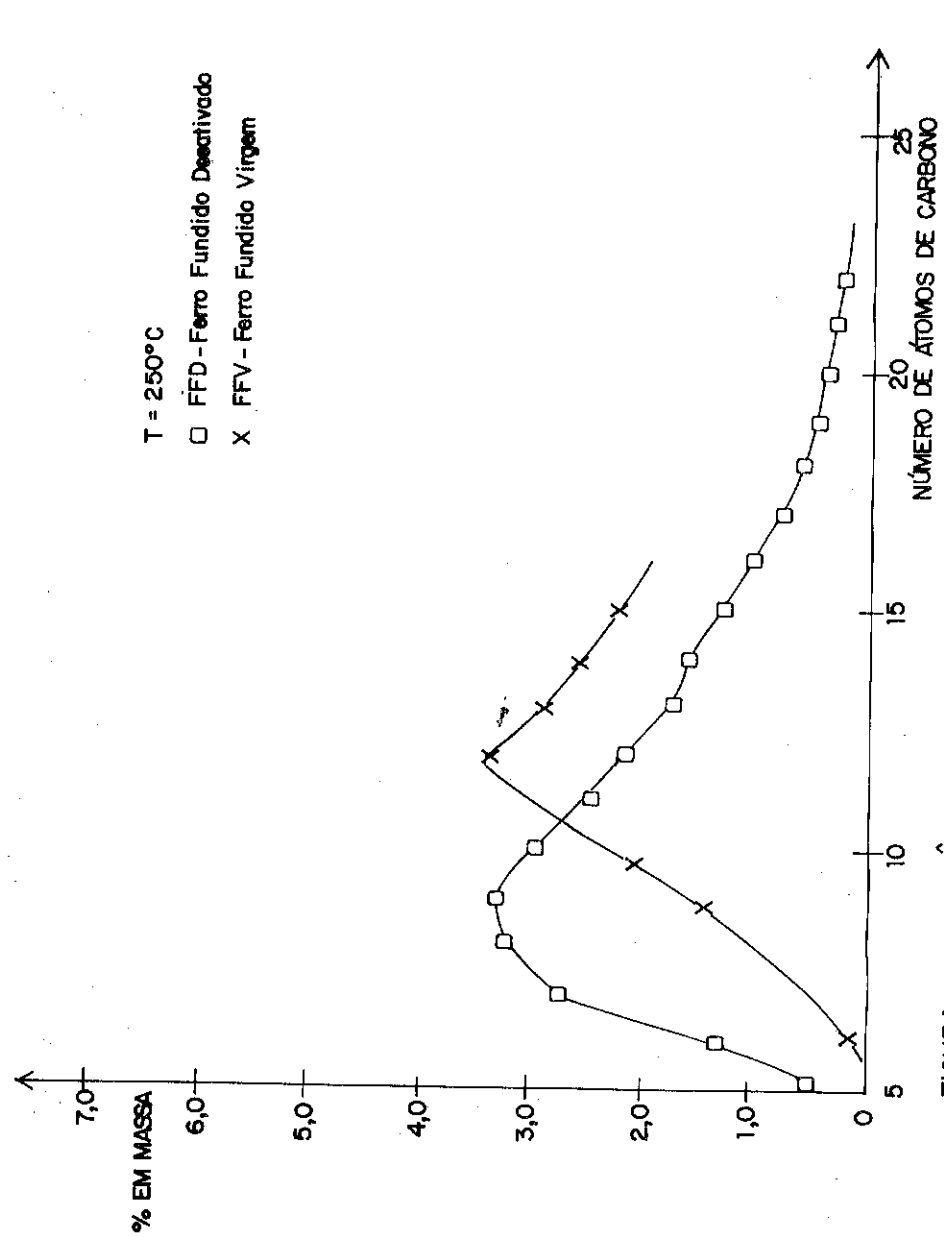
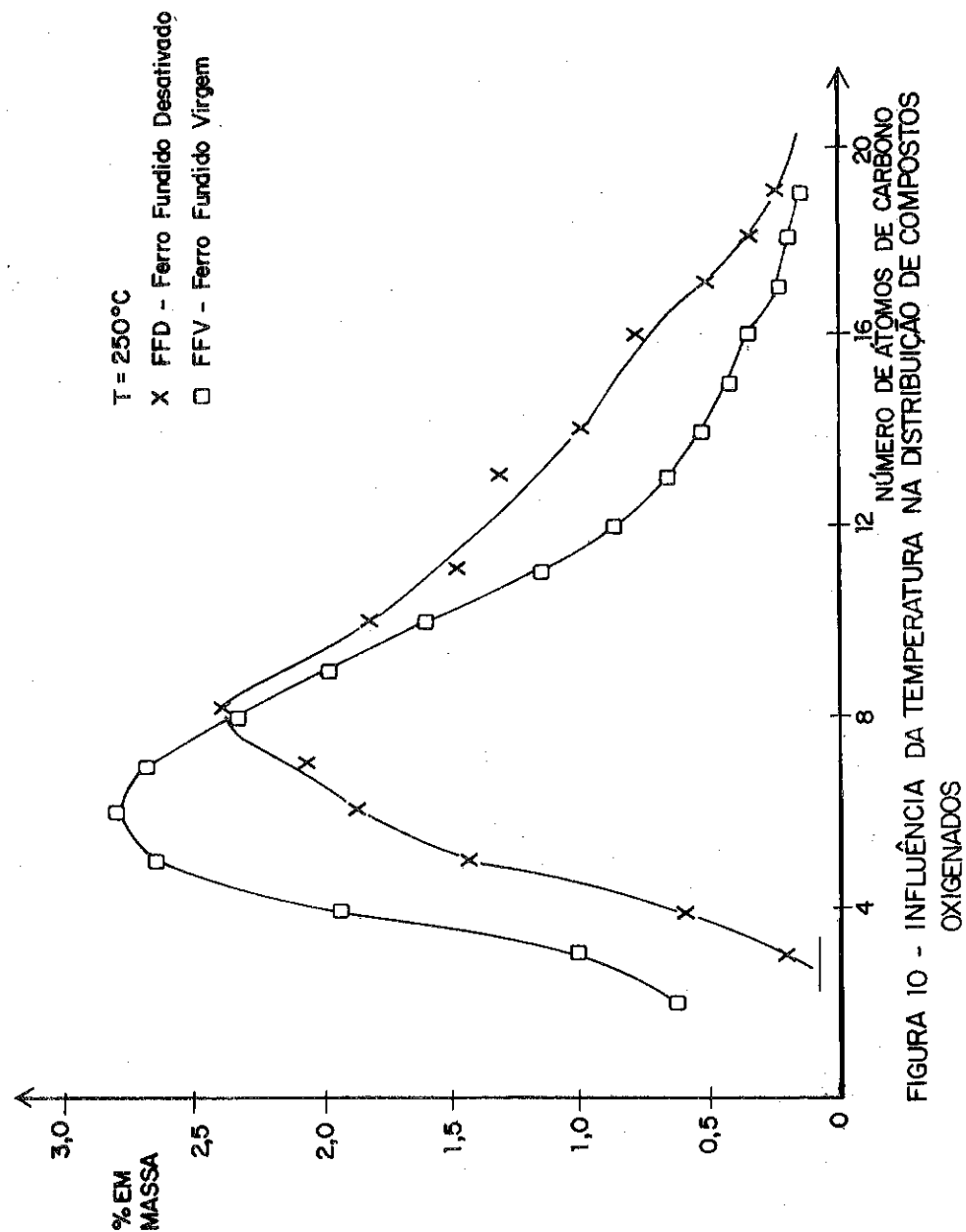


FIGURA 9 - INFLUÊNCIA DA ALTA TEMPERATURA NA DISTRIBUIÇÃO DE OLEFINAS.



Vannice (4) mostrou que o tamanho de partículas influi sobre a atividade ("turnover"). Com tamanhos de partículas de 10 nm, a atividade ("turnover") dos catalisadores de Fe, Co, Ni e Ru sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não variou sensivelmente; já com tamanhos de cristais da ordem de 4 nm a sua atividade ("turnover") variou para os diferentes metais.

A distribuição de hidrocarbonetos em função do número de átomos de carbono para os catalisadores de cobalto suportado em Nb_2O_5 , constituídos principalmente de tamanhos de partículas grandes, é mostrado na figura 11, evidenciando a preferência para os hidrocarbonetos na faixa de $\text{C}_{11}\text{-C}_{17}$ (20).

Makambo et al (7) mostram ainda que com diâmetros de poros grandes, a seletividade desloca-se para os hidrocarbonetos de maior peso molecular, utilizando cobalto sobre suportes aluminas de diferentes volumes de poros. Estes resultados são semelhantes aos obtidos com o catalisador de ferro fundido desativado, evidenciando bem o esquema proposto na figura 6, onde os efeitos combinados de poros a partículas grandes nestes catalisadores sejam fatores determinantes para a seletividade de compostos de maior peso molecular.

4. CONCLUSÕES

Com o aumento da temperatura crescem as n-parafinas e diminuem as α -olefinas. O teor de n-parafinas é maior na fração $\text{C}_{11}\text{-C}_{17}$, enquanto que o teor de olefinas é maior na fração $\text{C}_5\text{-C}_{10}$. O efeito da pressão é mais sensível na faixa de 20-30 atm, favorecendo as n-parafinas e α -olefinas nas frações mais leves.

O catalisador de ferro fundido desativado foi mais seletivo para os hidrocarbonetos de maior peso molecular $+C_{15}$, embora sua atividade seja bem inferior ao do ferro fundido virgem. Houve um aumento de n-parafinas, α -olefinas e oxigenados na faixa $\text{C}_{11}\text{-C}_{17}$ e $>C_{17}$. Partículas grandes formadas por sítios aglomerados e volume de poros grandes que se formam durante a ativação e reação influem no deslocamento da seletividade dos hidrocarbonetos para a faixa dos mais pesados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Yiu Lau Lam e Roger Frety, pelas discussões.

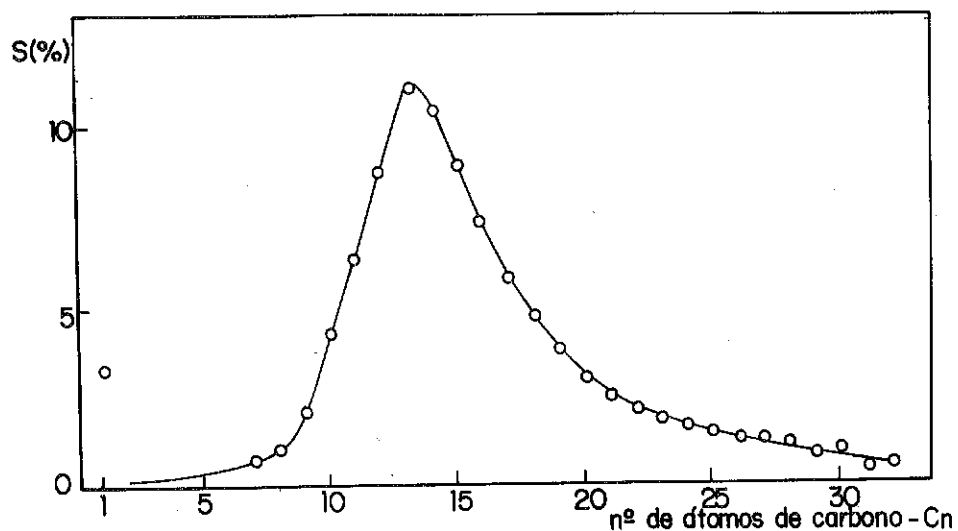


FIGURA 11 - Curva de distribuição de seletividade, obtida com o uso do catalisador de 5,0% Co/Nb₂O₅ (20)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. R.P. A. Sneed; V. Perrichon; B. Denise - Fischer-Tropsch on metal catalyst, CNRS-IRC. Review (1983).
2. Storch, H.H.; N. Columbic e R.B. Anderson - The Fischer-Tropsch and related synthesis. J. Wiley & Sons, Inc., N.Y. 610 (1951).
3. Emmet, P.H., Hydrocarbon synthesis, hydrogenation and cyclization. Catalysis, vol. IV, Reynold Publ. Corp, N.Y, 570 (1956).
4. Vannice, M.A., J. of Catalysis 37, 449 (1975).
5. Vannice, M.A., J. of Catalysis 50, 228 (1970).
6. Beeck, O. - Faraday Soc., 8, 118 (1950).
7. Makambo - Thèse de Docteur e Science, Univ. Poitiers (1983).
8. Vanhove, D.; Makambo; M. Blanchard, J. of Chem. Soc. 605-6 (1979).
9. Butt, J.B.; L.H. Schwarts, M. Baerns, R. Malessa - Ind. Eng. Chem. Prod. Res. 23,51 (1984).

10. Yeh, E. - J. of Catalysis, 91, 231 (1985).
11. Yeh, E. - J. of Catalysis, 91, 241 (1985).
12. Huff, G.A. Jr.; C.N. Satterfield - Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 23, 4, 851 (1984).
13. Reinhard, A. - Síntese de Fischer-Tropsch com catalisador de ferro fundido - Tese M.Sc., COPPE/UFRJ, (1985).
14. Dictor R.A.; A.T. Bell - Appl. Catalysis 20, 145 (1986).
15. Huff, G.A. Jr, N. Satterfield, Ind. Eng. Chem. Proc. Dev., vol.23,4,851, (1984).
16. Schulz, H. - Chemicals, feedstocks and fuels from Fischer-Tropsch and related syntesis - Toronto, 1978, Pergamon Press, (1980).
17. Schulz, H. - Erdöl und Kohle, 30, 3, 123 (1977).
18. Nijs, H.H.; P.A. Jacobs - J. of Catalysis 65, 328 (1980).
19. Nahon, N. - Contribution à l'étude de catalyseurs a base de fer - Thèse de Docteur Ing., Lyon (1979).
20. Macedo, J.C.; M. Schmal; J.A. Dalmon - Anales del X Symp. Iberoameri₁cano de Catalysis, vol. II, 666 (1986).
21. Amels, J.A.; L.H. Schwarts; J.B. Butt - J. Catalysis, 72, 95 (1981).

4º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATÁLISE

CATALIZADORES PARA HIDROGENACION SELECTIVA.
INFLUENCIA DEL SOPORTE EN LA TIORRESISTENCIA

. Nora Susana Figoli¹
. Pablo César L'Argentiere²

RESUMEN

En este trabajo se estudia la influencia de la acidez del soporte en la actividad, selectividad y tiorresistencia de catalizadores de Pd/Al₂O₃ usados en la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno. Los resultados muestran que la adición de sodio al soporte causa una caída en la resistencia al azufre y un aumento en la conversión y la selectividad a etilbenceno proporcional a la cantidad de álcali agregado. El estado electrónico del Pd fue seguido por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y el tamaño medio de partícula de metal del catalizador fue determinado por Microscopía Electrónica de Transmisión. El análisis de muestras por XPS demostró que existe una relación entre la acidez del soporte y el estado electrónico del Pd.

ABSTRACT

The influence of the support acidity on the activity, selectivity and thioresistance of Pd/Al₂O₃ catalysts used for the selective hydrogenation of styrene to ethylbenzene has been studied. It was found that the addition of sodium to the support causes a decrease in sulfur resistance and an increase in the conversion and the selectivity to ethylbenzene, proportional to the amount of alkali added. The Pd electronic state was followed by X-ray photoelectron spectroscopy, and the average metal particle size of the catalysts was determined by Transmission Electronic Microscopy. The XPS analysis of samples demonstrated that there is a relation between the support acidity and Pd electronic state.

1. INTRODUCTION

El tema de hidrogenación selectiva de hidrocarburos cobró mayor interés a partir de la 2da. Guerra Mundial, pero su importancia aumentó en los años 60 con el incremento del craqueo de naftas para obtener olefinas. Estos procesos térmicos no selectivos producen un amplio rango de productos no saturados, cuya hidrogenación selectiva es importante para remover impurezas, por ejemplo la hidrogenación selectiva de acetileno en corrientes ricas en etileno.

¹ Doctora en Química. Investigador Principal CONICET. Director Proyectos de Investigación en el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica -INCAPE-, Santiago del Estero 2654 - Santa Fe (3000), Argentina

² Ingeniero Químico. Investigador Asistente CONICET-INCAPE

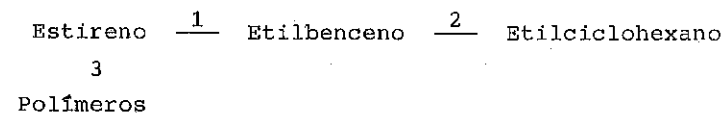
La hidrogenación selectiva es también importante en el aprovechamiento de subproductos de distintos procesos, como es el caso de las naftas de pirólisis. Estas naftas pueden entonces ser aprovechadas como combustibles o para la obtención de aromáticos. En el primer caso deben ser eliminadas las diolefinas y en el segundo diolefinas y olefinas, pero en ambos la hidrogenación debe ser selectiva, sin afectar los núcleos aromáticos (1).

La primera generación de catalizadores de hidrogenación selectiva fueron sulfuros, por ejemplo sulfuro de níquel (2). Otra generación de catalizadores son los de Pd. El Pd (3) ha mostrado ser entre los metales de transición, el más activo y selectivo para la hidrogenación de acetilénicos y de diolefinas. Sin embargo, el Pd ofrece el inconveniente de ser fácilmente envenenado por compuestos sulfurados (4, 5).

Las últimas generaciones de catalizadores de hidrogenación selectiva utilizan Pd asociado con otro metal (6-9).

En este trabajo se describe la preparación de un catalizador de Pd soportado en alúmina y la influencia de la acidez del soporte en la actividad y selectividad catalítica y en la tiorresistencia. Se utiliza como reacción "test" la hidrogenación selectiva de estireno a etilbenceno.

Esta reacción tiene interés ya que debido a la presencia de dos sistemas insaturados, el estireno puede ser hidrogenado a etilbenceno o etilciclohexano, en reacciones sucesivas:



El etilbenceno puede transformarse en polímeros por la reacción 3, que requiere sitios ácidos. Por esta razón la selección del soporte es importante.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.a. Preparación de los catalizadores

Soporte. Los soportes más usados para catalizadores de hidrogenación son alúmina (10), sílice o carbón (11). En este trabajo se utilizó alúmina INVAP, en cilindros de 2-4 mm de longitud y 1-2 mm de diámetro, que fue calcinada durante 7 h a 900°C. La acidez de la alúmina calcinada fue modificada por la adición de solucio-

nes de NaOH de distinta concentración. Luego de un contacto de 24 h, la alúmina fue lavada con agua y calcinada a 600°C durante 7 h. Luego de este procedimiento se determinó el contenido de Na por absorción atómica, la acidez por desorción de amoníaco a temperatura programada (12) en el rango 300-550°C y la superficie específica de cada uno de los soportes resultantes en un equipo Micromeritics Accusorb 2100 E.

Las características de los soportes se presentan en la Tabla 1. Como puede observarse, el agregado de Na no afecta la superficie específica de la alúmina, pero provee materiales de distinta acidez.

Tabla 1. Características de los soportes

Soporte	Na, %	Acidez, meq NH ₃ g ⁻¹	Sg, m ² g ⁻¹
1	0,03	0,070	76
2	1,45	0,019	75
3	1,76	0,009	75
4	2,00	0,005	75

Impregnación. Los catalizadores de Pd/Al₂O₃ fueron preparados por impregnación de los soportes 1-4 con una relación volumen de poro/volumen de solución 1/1 y a temperatura ambiente, durante 2 h. Se utilizaron soluciones ácidas de PdCl₂ (Merck) de distintas concentraciones, de acuerdo a la concentración de Pd que se deseaba obtener sobre el catalizador. El sólido fue luego filtrado, lavado en el filtro con agua destilada, secado y finalmente calcinado a 495°C durante 2 h en una corriente de aire de 2 l min⁻¹. Las condiciones de preparación (pH y concentración de la solución impregnante, temperatura de calcinación y reducción, etc.) son importantes para definir el tipo de catalizador que se desea obtener, ya que de acuerdo a esas condiciones pueden variar características importantes, tales como dispersión metálica y distribución de Pd en la partícula (13-16).

Microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los catalizadores fueron examinados en un microscopio electrónico de alta resolución Jeol JMS-100 CS II para determinar el tamaño de cristal del Pd. Las muestras fueron dispersadas ultrasónicamente en agua bidestilada y las suspensiones colocadas en grillas de cobre conteniendo films de Formvar.

Las determinaciones se realizaron a 100 KV con apertura de condensador de 20 um. Los diagramas se observaron en una pantalla fluorescente y se registraron fotográficamente usando películas

800 ISO y una exposición de 15 s. Las especies presentan una alta estabilidad a la radiación. El pretratamiento de las grillas a 150°C en vacío antes de introducir las muestras, reduce en gran medida el nivel de contaminación de las muestras, como fue encontrado por otros autores (17).

Quimisorción de CO e H₂. Se determinó la capacidad del metal de quimisorción de CO e H₂ siguiendo la técnica descrita en (18).

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (ESCA). El estado electrónico del paladio fue observado en un equipo Shimadzu ESCA 750 Electron Spectrometer y los resultados computarizados en un Shimadzu ESCAPAC 760 Data System.

La línea C 1s fue tomada como estándar interno a 285,0 eV y sirvió para corregir las posibles desviaciones debidas a cargas de las muestras. La posición del máximo del pico Pd 3d 5/2 y su ancho medio (FWHM) fueron usados para seguir el estado electrónico del Pd, como ha sido hecho por otros autores (19, 20).

Espectroscopía de IR. Se usó un espectrofotómetro Perkin Elmer 58 B equipado con accesorios para procesamiento de datos, siendo el nivel de resolución 2,3 cm⁻¹. Los espectros se obtuvieron diluyendo las muestras en KBr. Se analizaron muestras utilizadas en corridas alimentadas con y sin tíofoeno.

Determinación de actividad y selectividad catalítica. Se efectuaron en un reactor tanque operado en forma continua a 80°C, 22 kg cm⁻² de presión de H₂, 0,02 g cat. h ml⁻¹ de tiempo de contacto y 700 rpm de velocidad de agitación. La modificación de la velocidad de agitación entre 500 y 2400 rpm mostró que no hay limitaciones difusionales externas para la velocidad de agitación elegida. Las partículas de catalizador, diluidas con vidrio de igual tamaño se colocan dentro de una cesta de acero inoxidable. Los catalizadores se reducen "in situ" a 120°C y 5 kg cm⁻² de presión de hidrógeno durante 10 h previo a cada corrida.

Se alimentó el reactor con una solución conteniendo 5% de estireno en tolueno. En los estudios de tiorresistencia se utilizó también como alimentación la misma solución a la que se le agregaron 100 ppm de tíofoeno.

El análisis de reactivos y productos se realizó cromatográficamente utilizando detector de ionización y una columna de DC 200. Dado que la reacción principal puede estar acompañada por reacciones indeseadas de polimerización que son difíciles de seguir cromatográficamente, la selectividad se determinó mediante la adición de un estándar interno.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Utilizando los soportes cuyas propiedades fueron presentadas en la Tabla 1, se prepararon catalizadores con distinto contenido de Pd, variando la concentración de la solución de impregnación. En todos los casos el Pd se concentró en la parte externa de las partículas, dando una configuración comúnmente denominada "egg-shell". Las hidrogenaciones son reacciones de alta velocidad, por lo que conviene que el metal esté en la parte externa de la partícula. De acuerdo a Ohkawa et al. (21), el Pd⁺⁺ y el H⁺ difunden en los poros del soporte. Cuando el contenido de Na del soporte es alto, aumenta el pH en los poros y se favorece la deposición de Pd en la parte externa de las partículas. Los soportes usados para nuestros catalizadores tienen un contenido alto de Na. Se determinó el tamaño medio de cristal del Pd por microscopía electrónica de alta resolución. Los valores fueron confirmados por quimisorción de CO e H₂, con buena coincidencia entre las distintas técnicas usadas.

Influencia de la carga metálica

Se prepararon catalizadores con contenidos de Pd entre 0,05 y 0,3%. Se observó un incremento de actividad con el contenido de Pd. El diámetro de partícula de metal se mantuvo constante para el rango de contenidos de Pd estudiados.

La selectividad hacia la formación de etilbenceno fue constante e igual a 99,9% para todos los catalizadores. No se observó la formación de etilciclohexano.

Efecto de la acidez del soporte en la actividad catalítica y tiorresistencia

Para este estudio se utilizaron catalizadores conteniendo 0,3% Pd sobre los soportes de distinta acidez presentados en la Tabla 1. Estos cuatro catalizadores tuvieron como propiedad común la carga metálica, el tamaño medio de cristal de Pd, que fue de

2,5 nm (medido por microscopía electrónica de alta resolución y verificado por quimisorción de CO e H₂).

Se realizaron corridas con alimentación libre de tiofeno, en las condiciones mencionadas anteriormente. Una vez alcanzado el estado estacionario se midió la actividad catalítica y la selectividad a etilbenceno, con los resultados presentados en la Tabla 2.

Tabla 2. Relación entre soporte y actividad catalítica y selectividad a etilbenceno, de catalizadores 0,3% Pd/Al₂O₃

Catalizador	Soporte	N _T = k/D %Pd (s ⁻¹)	Selectividad a etilbenceno, %
A	1	0,30	63,0
B	2	0,35	80,2
C	3	0,40	88,5
D	4	0,50	99,9

El catalizador que tiene el soporte de mayor acidez es el que presenta la menor actividad catalítica específica y la menor selectividad. La disminución de selectividad se debe al incremento de la polimerización; no hay formación de etilciclohexano.

En otras experiencias se determinó la actividad y selectividad de los soportes 1-4. En todos los casos no hubo transformación de estireno a etilbenceno y la polimerización fue la misma que para los catalizadores de Pd preparados con esos soportes. Estos resultados muestran que el soporte es el responsable de la polimerización, que aumenta con su acidez.

Cuando la alimentación libre de tiofeno se sustituye, una vez alcanzado el estado estacionario, por una alimentación conteniendo 100 ppm de tiofeno, se produce una disminución en la actividad catalítica, como es de esperar debido a la acción envenenante del azufre sobre los metales de transición. El tiofeno se puede adsorber sobre el Pd formando complejos, como ha sido encontrado por otros autores (22).

Dadas las condiciones suaves de operación, el tiofeno no se descompone y en ningún momento se ha detectado la presencia de H₂S en el efluente del reactor. El análisis por espectroscopía IR de catalizadores corridos con alimentación que contiene tiofeno muestra bandas a 2940, 2885 y 1460 cm⁻¹. Según Blyholder (23), estas bandas corresponden a tiofeno adsorbido sobre Pd.

La Figura 1 presenta la relación entre la caída de actividad producida por la introducción de una alimentación conteniendo 100 ppm de tiofeno y la acidez del soporte. Se observa una mayor tiorresistencia correspondiente a una mayor acidez del soporte.

El tamaño medio de las partículas de Pd de los catalizadores preparados con los soportes 1-4, determinados por TEM de alta re-

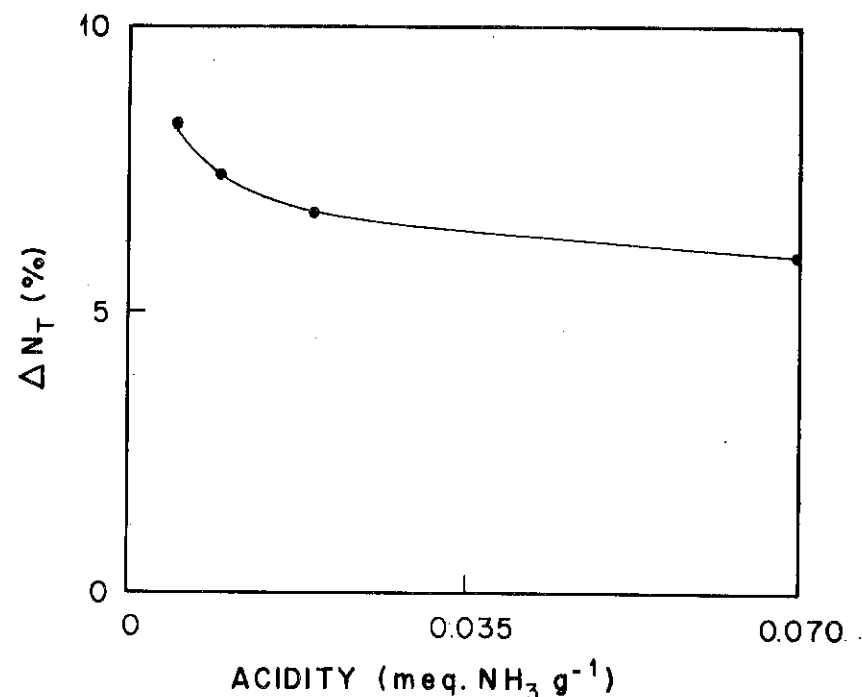


Figura 1. Relación entre caída de actividad por presencia de tiofeno (tiorresistencia) y acidez del soporte

solución y quimisorción de CO e H₂, es la misma, como se observa en la Tabla 3, lo mismo que la superficie específica, demostrando que la introducción del Na al soporte no modifica sus propiedades físicas y que el Na no afecta el tamaño de la partícula de metal de los catalizadores.

Tabla 3. Tamaño medio de cristal de Pd de catalizadores Pd(0,3%)/Al₂O₃ preparados con soportes de distinta acidez

Catalizador	\bar{d} (nm)
A	2,6
B	2,5
C	2,5
D	2,5

Del análisis por ESCA de los catalizadores A-D, reducidos y antes de ser usados en reacción se observó para el catalizador A (Tabla 4) el máximo del pico Pd 3d 5/2 a 338,5 eV y el del pico Pd 3d 3/2 a 343,5 eV. Estos valores corresponden a PdCl₄²⁻, como lo demostraron Bozon-Verduraz et al. (20). Los catalizadores preparados con PdCl₂ como precursor y reducidos a 120°C tienen el Pd formando el complejo antes citado. El ancho medio para el pico Pd 3d 5/2 es 3,2 eV.

Tabla 4. Análisis por ESCA de los catalizadores

Catalizador	Máximo de pico Pd 3d 5/2 (eV)	FWHM (eV)
A	338,5	3,2
B	337,9	3,2
C	337,5	3,2
D	337,0	3,2

Para los otros catalizadores, el análisis por ESCA muestra, como se ve en la Tabla 4, que los picos de Pd 3d 5/2 están corridos hacia menores energías de enlace cuando disminuye la acidez del soporte. Este corrimiento muestra la modificación del estado electrónico del Pd debido a la modificación de la acidez del soporte por introducción de Na y sugiere una interacción entre el Pd y el soporte.

En la Figura 1 se mostró que la adición de Na al soporte y/o la consiguiente disminución de acidez, provoca una disminución de la tiorresistencia de los catalizadores de Pd/Al₂O₃. Este comportamiento puede ser causado por la interacción de átomos de Pd con sitios ácidos de la alúmina o con el sodio de la misma por un mecanismo dador-aceptor: migración de electrones libres del Pd a sitios de baja densidad electrónica de la alúmina. De esta manera los átomos del Pd se tornan deficientes en electrones y esta deficiencia en electrones evita que estos átomos de Pd interactúen con los átomos de S que son electrofílicos.

Los resultados de ESCA muestran una relación entre la acidez del soporte y el estado electrónico del Pd; cuando la acidez del soporte es más alta los átomos de Pd están más deficientes en electrones. Otros autores (24, 25) también han atribuido a una interacción metal-soporte la modificación del estado electrónico del metal.

La transferencia de electrones del metal al soporte sólo ocurre para partículas de metal pequeñas (<3 nm) (26) cercanas a los centros ácidos del soporte (27). Se sabe que el grado de interacción entre el metal y el soporte está directamente relacionado con la forma y tamaño de las partículas metálicas (28-31). Los catalizadores A-D, dado su tamaño de partícula de metal, justifican la existencia de interacción metal-soporte.

El estado electrónico del Pd en catalizadores preparados a partir de PdCl₂, puede modificarse también variando la temperatura de reducción. Cuando la reducción se efectúa a 120°C el Pd está fundamentalmente como PdCl₄²⁻, con el máximo del pico Pd 3d 5/2 a 338,5 eV. Cuando la reducción se efectúa a aproximadamente 300°C el máximo del pico Pd 3d 5/2 está corrido hacia menores energías de enlace. Estos últimos catalizadores son más activos y menos tiorresistentes (32). La modificación del estado electrónico del Pd por la variación de la temperatura de reducción o la existencia de interacción metal-soporte, afecta la tiorresistencia.

La mayor acidez del soporte favorece la interacción metal-soporte, disminuyendo la interacción S-metal y produciendo catalizadores más tiorresistentes. Sin embargo, y como se desprende de la Tabla 2 la mayor acidez del soporte favorece la reacción paralela de polimerización, que a la vez que disminuye la selectividad catalítica afecta la estabilidad del catalizador. El catalizador óptimo será aquel en que puedan conjugarse ambos factores o bien en el que la modificación del estado electrónico del Pd se logre a través de la presencia de otro metal o de un promotor.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. J.F. Le Page, "Catalyse de Contact", Ed. Technip, Paris, 1978, Cap. IX.
2. J. Anderson, S.H. McAllister, E.L. Derr, W.H. Peterson, I.E. Ch.J. 40, 2295 (1948).
3. G.C. Bond, "Catalysis by Metals", Academic Press, 1962.
4. L.L. Hegedus, R.W. McCabe, Catal. Rev. 23, 377 (1981).
5. R.J. Petersen, "Hydrogenation Catalysts", Noyes Data Co., Park Ridge, New Jersey, 1977.
6. J.P. Boitiaux, J. Cosyns, M. Derrien, G. Leger, Hydrocarbon Processing 64 (3), 51 (1985).
7. T. Mallat, J. Petro, S. Szabó, J. Sztatisz, React. Kinet. Catal. Lett. 29 (2), 353 (1985).
8. R.L. Augustine, L. Jivan, J. Mol. Catal. 37, 189 (1986).
9. I. Sandalescu, V. Parvulescu, E. Szabó, A. Popa, I.V. Nicolescu, Rev. Roum. Chim. 31, 375 (1986).

10. C. Makajima, N. Kawashiro, Patente Japonesa 47-35, 670, Set. 1979.
11. R.V. Chaudhari, R. Jaganathan, D.S. Kolhe, G. Ensig, H. Hofmann, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25, 375 (1986).
12. U.A. Sedran, N.S. Figoli, Appl. Catal. 19, 317 (1985).
13. T. Paryjczak, S. Karski, Roczniki Chemii - Ann. Soc. Chim. Pol. 51, 2215 (1977).
14. I. Furnoya, T. Shirasaki, Bull. Jap. Petrol. Inst. 13 (1), 78 (1971).
15. A.S. Berenblyum, S.L. Mund, V.V. Karel'skii, T.P. Goranskaya, V.E. Zolutukhin, L.I. Lakman, Kinet. Catal. 27 (1), 184 (1986).
16. A.A. Andreev, M.N. Vassileva, K.K. Tenchev, J.M. Shopov, G.A. Savelieva, React. Kinet. Catal. Lett. 23 (3-4), 381 (1983).
17. J.M. Cowley, Z.C. Karng, Ultramicroscopy 11, 131 (1983).
18. M.A. Martin, J.A. Pajares, L. González Tejuca, J. Colloid. Interf. Sci. 107 (2), 540 (1985).
19. J.M. Thomas, R.M. Lambert (eds.), "Characterization of Catalysts", J. Wiley & Sons Ltd., Great Britain, 1980, Chap. III.
20. F. Bozon-Verduraz, J. Escard, B. Pontvienne, J. Catal. 53, 126 (1978).
21. N. Ohkawa, S. Tomita, E. Oshima, J. Jap. Petrol. Inst. 25 (1), 21 (1982).
22. G. Carturan, R. Dalla Pozza, G. Facchin, J. Molec. Catal. 22, 257 (1983).
23. T.E. Blyholder, D.O. Bowen, J. Phys. Chem. 66, 1288 (1962).
24. C.C. Kao, S.C. Tsai, M.K. Bahl, Y.W. Chung, W.I. Lo, Surf. Sci. 95, 1 (1980).
25. K.S. Kim, N. Winograd, Chem. Phys. Lett. 30, 91 (1975).
26. S.E. Wanke, J. Adamiec, R.M.J. Fiedorov, X Simposio Iberoamericano de Catálisis, Venezuela, 1986, p. 107.
27. P. Gallezot, I. Dakta, J. Massardier, M. Primet, B. Imelik, Proc. 6th. Int. Congr. Catal., London (1976), G.C. Bond et al. (eds.), Chemical Soc. London 2, 696 (1977).
28. E.E. Gonzo, M. Boudart, J. Catal. 52, 318 (1978).
29. M. Boudart, Adv. Catal. 20, 153 (1968).
30. K.E. Fogar, J.R. Anderson, J. Catal. 54, 318 (1978).
31. M. Guenin, P.N. Da Silva, R. Frety, Appl. Catal. 27, 313 (1986).
32. P.C. L'Argentiere, N.S. Figoli, a ser publicado.

Início JUN/88



CENPES
2.000.000 dólares
Estrada Rio-Santos
90km do Rio

4º SEMINÁRIO BRASILEIRO DE CATALISE

PESQUISA, DESENVOLVIMENTO E PRODUÇÃO DE CATALISADORES DE CRAQUEAMENTO NO BRASIL

Zeólito Y - alumínio-silicato
cristalino

- . Antônio Honório Sobrinho¹
- . Alexandre Leite Lisboa²
- . Jorge Gusmão da Silva³

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem crescido no Brasil o interesse de universitários, pesquisadores e industriais pelo estudo e aplicação de catalisadores heterogêneos. Todavia, as interações entre esses profissionais ainda são pouco frequentes, com prejuízo para todos os envolvidos. Em parte, uma maior cooperação e conseqüente progresso poderá ser alcançada na medida em que desenvolvermos e produzirmos os catalisadores adequados ao perfil de consumo nacional. Esse artigo apresenta o contexto em que está sendo criada a primeira fábrica de catalisadores de craqueamento do Brasil - A Fábrica Carioca de Catalisadores S/A. Analisa-se, em particular, a forma como a produção deverá interagir com a Pesquisa e Desenvolvimento de modo a adequar o catalisador às necessidades do mercado nacional.

PROGRAMA DE CRAQUEAMENTO DE CARGAS PESADAS

A crise do petróleo de 1973, intensificada pelo início da guerra Iran-Iraque em 1979, alterou profundamente o perfil da demanda de combustíveis no mercado brasileiro. O excesso de óleo combustível e de gasolina aumentaram em decorrência do uso de fontes alternativas de energia, do etanol notadamente. Por outro lado havia falta de destilados médio (querosene e óleo diesel). Tornou-se, assim, importante desenvolver um processo de refino capaz de converter resíduo em produtos mais leves.

Essa motivação levou o Departamento Industrial da Petrobrás a lançar, em 1981, o PROCRAPE, ou Programa de Craqueamento de Cargas Pesadas. Por esse programa, as refinarias da Petrobrás deveriam, ao maximizar o processamento de resíduos, operar seletivamente para produzir o máximo de diesel em alguns casos, ou o máximo de GLP em outros.

O processo de craqueamento de resíduo tende a aumentar a formação de coque, gás combustível e a contaminação do catalisador por metais (como V, Na, Ni, etc.). A desativação mais acentuada do catalisador levou a um aumento da reposição deste, acarretando uma drástica elevação dos níveis de consumo. Anteriormente a 1981, ou seja, antes da implantação do PROCRAPE, a demanda desses catalisadores situava-se em 8.000 t/ano, saltando para 15.000 t durante o ano de 1983.

1. Fábrica Carioca de Catalisadores S/A, Diretor Técnico
2. Fábrica Carioca de Catalisadores S/A, Gerente de Tecnologia
3. Fábrica Carioca de Catalisadores S/A, Assessor de Tecnologia

CRIAÇÃO DA "JOINT-VENTURE": A FÁBRICA CARIOCA DE CATALISADORES S/A

Essa elevação de consumo viabilizou a instalação no país de uma fábrica de catalisadores de FCC. Além da economia de divisas e da possível geração de recursos pela exportação, outros benefícios adicionais seriam a valorização de matérias primas nacionais, assim como a imediata absorção e futura geração no país de processos com alto conteúdo tecnológico.

Com vistas a nacionalizar a produção deste estratégico insumo, a Petrobrás instituiu no final de 1982 um Grupo de Trabalho com o objetivo de desenvolver contatos com os principais fabricantes de catalisadores. O grupo criado deveria selecionar a proposta que melhor atendesse ao objetivo de fabricar catalisadores de FCC no Brasil, sob a forma de associação de empresas brasileiras com uma estrangeira detentora de tecnologia.

A grande variedade de tipos de catalisadores utilizados pela Petrobrás durante o PROCRAPE permitiu um acúmulo de experiência indispensável na escolha do sócio estrangeiro. Alguns critérios adotados foram o potencial de pesquisa, a diversificação dos produtos e o nível de transferência de tecnologia.

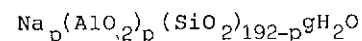
As conclusões do Grupo de Trabalho deram elementos para que a Petrobrás se associasse a Akzo Chemie, pertencente a grupo holandês de sólida posição no setor da indústria química, e cujas fábricas, localizadas em Amsterdam e em Houston têm capacidades de 30.000 e 40.000 t/ano, respectivamente. Seu processo permite ampla diversificação de produtos em uma única fábrica. A Akzo Chemie possui igualmente estrutura para pesquisa e desenvolvimento, o que suporta sua crescente participação no mercado mundial. Esta associação também seria proveitosa para a Akzo Chemie pelo acesso aos dados gerados nas unidades industriais de UFCC da Petrobrás.

As conversações da Petrobrás com a Akzo Chemie conduziram a um entendimento com configuração tripartite em que participam, juntamente com a empresa estrangeira, cedente da tecnologia, a Petroquisa e um grupo privado nacional, a Oxiteno Nordeste S/A Indústria e Comércio. Esta empresa opera no setor petroquímico e também desenvolve projetos de pesquisas na área de catalise, podendo agregar conhecimentos tecnológicos à "joint-venture". A FCC S/A está sendo implantada no Distrito Industrial de Santa Cruz, no Rio de Janeiro, com previsão de entrada em operação no segundo semestre de 1988. O dimensionamento é para a produção de 25.000 t/ano de catalisador de craqueamento, havendo a possibilidade de se exportar parte dessa produção.

OS COMPONENTES DE UM CATALISADOR DE CRAQUEAMENTO A SER PRODUZIDO PELA FCC S/AComponente Ativo

Os catalisadores industriais contêm zeólito Y, que é um alumínio-silicato cristalino formado por unidades sodalita ligadas por anéis de 6 átomos num arranjo tetraédrico e com estrutura porosa definida. O diâmetro desses poros, 7,4Å, é definido por anéis de doze membros. Esta estrutura aberta, com cerca de 50% de volume poroso, é acessível a uma grande variedade de moléculas presentes no petróleo (1).

Em princípio, o zeolito Y é preparado num cristalizador a partir de geis de sílica-alumina em temperaturas variando de 60 a 250°C, o pH do conjunto sendo básico (2). Os cristais produzidos possuem composição global:



onde p varia de 74 a 48 (relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre 3,2 e 6,0) e g varia de 270 a 250 (2).

Uma pequena quantidade de sementes de nucleação são introduzidas de modo a reduzir o tempo de cristalização (3,4).

A existência dos cátions trocáveis Na^+ é a chave para a obtenção de zeolitos com acidez adequada a catalisadores de craqueamento. Os íons Na^+ podem ser trocados por outros cátions mono, di e trivalentes. Dentre estes cátions, o próton é um que não é introduzido diretamente, uma vez que a estrutura do zeolito é sensível a soluções de baixo pH.

Nessas soluções de baixo pH, a rede cristalina sofreria um empobrecimento em Al pela extração progressiva deste, e a estrutura colapsaria, deixando um material amorfo (5). Por esta razão, a troca do sódio por prótons é executada indiretamente. Num primeiro passo, os íons Na^+ são trocados pelos íons NH_4^+ , que se decompõem em temperaturas superiores a 300°C, gerando a forma ácida do zeolito, HY (1).

A acidez também pode ser criada pela troca do Na^+ por cations metálicos plurivalentes, como as terras raras RE^{3+} . Estes, além de conferirem atividade ao zeolito, aumentam sua estabilidade hidrotérmica. O catalisador assim produzido é conhecido como REY (6).

O zeolito é raramente utilizado diretamente na forma HY, em virtude da baixa estabilidade hidrotérmica. Uma modificação importante, conhecida por estabilização ou desaluminização, consiste em uma calcinação em atmosfera de vapor, entre 450 e 850°C, durante algumas dezenas de minutos a algumas horas (5). Nesse processo, parte do alumínio deixa a rede cristalina e é substituído por silício proveniente de pequenas zonas onde, localmente, a estrutura foi destruída. O alumínio assim deslocado não é retirado do cristal, permanecendo no espaço intracristalino sob a forma de cátions ou de espécies de hidroxialumínios, mais ou menos polimerizados, neutras ou pouco carregadas (1). Em consequência do enriquecimento em Si da estrutura cristalina (a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ aumenta na rede cristalina) esta modificação aumenta a estabilidade hidrotérmica e a resistência ao ataque ácido (5, 6). Os zeolitos correspondentes são ditos ultraestáveis, e notados USY (7).

A FCC S/A produzirá tanto zeolitos do tipo REY, com teores variáveis de terras raras, de modo a otimizar a estabilidade hidrotérmica e a atividade do zeolito, quanto os do tipo USY, contendo ou não terras raras.

Nos últimos anos, um outro componente ativo vem sendo associado aos zeolitos Y, como promotor de octanagem. Trata-se de zeolitos do ti-

po pentasil. Zeolitos deste tipo estão sendo pesquisados pelo Cenpes para uma eventual incorporação ao catalisador (8).

Matriz Ativa

O zeolito é o componente ativo mas, em virtude do diâmetro dos poros ser limitado a 7,4Å, muitas moléculas são incapazes de penetrar no espaço intracristalino para interagir com os sítios ácidos do zeolito. As aluminas de porosidade controlada executam a importante função de pré-craquear as moléculas mais pesadas da carga, tornando possível o acesso desses produtos ao espaço intracristalino, e o conseqüente craqueamento (9). Por essa propriedade os catalisadores contendo aluminas especiais como matriz ativa são adequados ao craqueamento de resíduos.

O Cenpes/Petrobrás está aperfeiçoando essas aluminas, visando reduzir a formação de coque e hidrogênio, aumentar a conversão de fundo e a resistência ao atrito. Estes tipos de alumina poderão vir a ser produzidas pela FCC S/A.

Matriz Inerte

Argilas inertes, como o caulim, são utilizadas como matriz que, apesar de não apresentar atividade catalítica, conferem propriedades físicas importantes ao catalisador final. Para que essa interação seja ótima, os diferentes componentes devem ter granulometria adequada e máxima dispersão.

Matriz Sintética

Hidrossóis de sílica agem como ligante dos diferentes componentes do catalisador de modo a formar partículas de formato e granulometria desejados para uma boa fluidização, além de minimizar as perdas de catalisador por baixa resistência ao atrito.

Ingredientes Funcionais

Algumas substâncias podem ser adicionadas em pequenas quantidades ao catalisador para executarem funções particulares, geralmente associadas ao tipo de carga processada. Por exemplo, quando cargas pesadas são craqueadas encontramos o problema de compostos organometálicos contendo metais pesados como Ni, V e Fe que tendem a depositar rapidamente na superfície do catalisador. Globalmente, esses depósitos conduzem a um aumento significativo na quantidade de coque formado e no rendimento de gases leves, ao mesmo tempo que diminui o rendimento de gasolina (10). Esse problema pode ser minorado com a adição de compostos a base de antimônio, bismuto, fósforo e estanho. Tais aditivos são acrescentados na carga (11). Outra solução consiste no uso de ingredientes funcionais na composição do catalisador como certos argilominerais (sepiolita e atapulgita) (2, 12). Alguns ingredientes mais competitivos integram certas séries de catalisadores a serem fabricados pela FCC S/A, a exemplo do tipo KMR.

A EVOLUÇÃO DA TECNOLOGIA AKZO DE PREPARO DE CATALISADORES DE CRAQUEAMENTO

A tradição da Akzo Chemie na produção de catalisadores de craqueamento data de 1953. Naquela época os melhores catalisadores de FCC eram sílica-aluminas amorfas, do tipo alta e baixa alumina.

Em 1975 iniciou-se a fabricação de zeólitos, sendo constantemente aperfeiçoada e diversificada desde então. Progressos notáveis foram o desenvolvimento em 1982 dos catalisadores de alta densidade MZ-7 e MZ-11. Como pode ser observada no gráfico-1, a série MZ-11 aumentou consideravelmente o volume de vendas, em virtude do seu excelente desempenho: elevado índice de octana, melhor diesel e maior conversão de fundos.

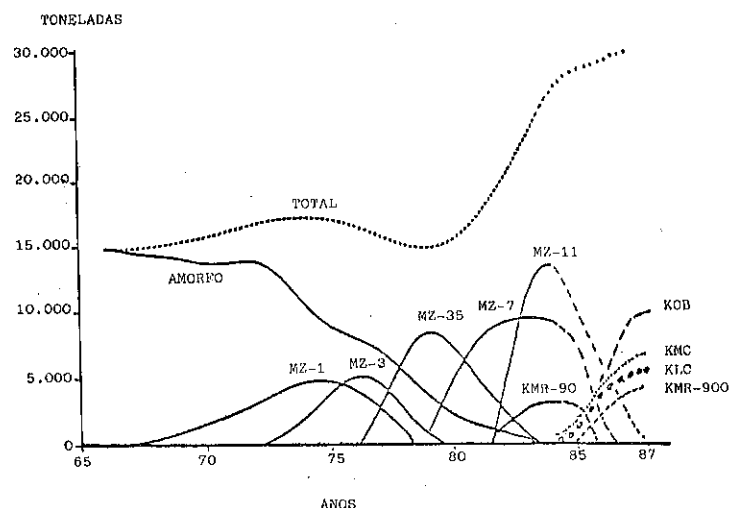


Gráfico 1 - Quantidade dos diferentes tipos de catalisadores de FCC produzidos pela Akzo Chemie ao longo do tempo.

O gráfico 1 também apresenta os tipos recentes de catalisadores, formulados para atender necessidades específicas do mercado. Por exemplo, a série KMR-90 é altamente recomendada para craqueamento de cargas pesadas, em virtude da presença de ingredientes funcionais particularmente adequados a elevar a resistência ao envenenamento metálico. Outro exemplo de destaque foi o desenvolvimento em 1985 da série KOB, baseada em zeólitos ultraestabilizados, que apresentam notável estabilidade hidrotérmica e elevam a octanagem da gasolina.

Em conclusão, a tecnologia da Akzo Chemie está em contínuo aprimoramento, não apenas para reduzir custos, como também para adaptar o desempenho de seus catalisadores às necessidades dinâmicas do mercado. Essa flexibilidade será importante no caso brasileiro, onde o perfil de consumo de combustíveis tem sido diferente do resto do mundo. Por exemplo, hoje as grandes necessidades das refinarias são: elevado índice de octana (MON), máximo rendimento de GLP e diesel.

INTERAÇÃO DA FCC S/A COM A PETROBRÁS NA AVALIAÇÃO DE CATALISADORES

A FCC S/A, através de seu Serviço Técnico, e a Petrobrás, através do seu Departamento Industrial, selecionarão cuidadosamente os catalisadores a serem produzidos em função do tipo de UFCC na qual ele irá operar, o tipo de carga a ser processada e a necessidade de derivados de petróleo da região a que essa unidade atende.

A avaliação do desempenho dos catalisadores selecionados obedecerá a seguinte estratégia:

- escala de laboratório, através do teste de microatividade (MAT), que permite fazer uma primeira avaliação de várias formulações de catalisadores, tanto dos de equilíbrio quanto dos virgens. A medida de atividade é a conversão, e o perfil dos vários produtos também pode ser uma informação valiosa para uma comparação de vários catalisadores. A nível de laboratório pode-se também avaliar a estabilidade hidrotérmica, a resistência ao atrito, granulometria, área específica, volume dos poros, dentre outros.
- escala piloto, cujos resultados permitem uma correlação mais segura com as unidades industriais. A utilização da unidade piloto de craqueamento permite uma previsão de rendimentos, o estudo de efeitos de contaminação de catalisador, perda de seletividade e atividade, e uma avaliação de cargas e catalisador. Esse teste em unidade piloto é executado pelos pesquisadores do Cenpes/Petrobrás.
- escala industrial - consolidação dos dados para análise. A utilização das refinarias para teste de catalisadores segue determinados critérios em função da sua capacidade, complexidade e influência no mercado.

Os resultados da avaliação dos catalisadores produzidos pela FCC S/A permitirão melhorias no processo e alimentarão o grupo de pesquisa e desenvolvimento ligado à fábrica, o Cenpes notadamente.

PESQUISA E DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DE FCC

Considerando a grande velocidade de aparecimento no mercado de novos e melhores catalisadores, e levando em conta que o perfil de consumo de combustíveis no país pode ser diferente do resto do mundo, é considerado da mais alta importância para a competitividade da FCC S/A a interação eficaz com a pesquisa e o desenvolvimento.

INTERAÇÃO DA FCC S/A COM O CENTRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO LEOPOLDO A. MIGUEZ DE MELLO (CENPES/PETROBRÁS)

Considerando o estreito relacionamento da FCC S/A com a Petrobrás, e os excepcionais recursos e tradição do Cenpes, foram estabelecidos acordos envolvendo o CENPES, a Akzo Chemie e a FCC S/A. Tais acordos prevêem, numa primeira etapa, a transferência de tecnologia da AKZO para o Cenpes na área de desenvolvimento de novos catalisadores para FCC. Numa segunda etapa, prevê-se um nível de intensa cooperação de todas as partes envolvidas no processo.

A primeira etapa do acordo está praticamente concluída, e a segunda já está em andamento. Alguns exemplos de assuntos de pesquisa e desenvolvimento abordados atualmente pelo Cenpes são:

- A - Preparação de zeólito do tipo pentasil
O zeólito de tipo pentasil tem recebido atenção especial por parte dos principais fabricantes de catalisadores de FCC, em virtude da capacidade deste zeólito de elevar a octanagem da gasoli-

na. No caso brasileiro, outra vantagem desse zeolito reside em sua atividade direcionada ao sobre craqueamento, elevando o rendimento em GLP (8).

Os poros médios ($\approx 5,5 \text{ \AA}$) desse zeolito e a estrutura de tubos cruzados dos seus poros implicam numa seletividade especial, a seletividade de forma. Por outro lado, por causa da elevada relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 (>20)$, este zeolito possui centros ácidos extremamente fortes e alta estabilidade a tratamento hidrotérmico (13). Essas propriedades combinadas implicam na capacidade de promover o aumento da octanagem da gasolina e o rendimento de GLP.

O Cenpes decidiu explorar esse material, começando por examinar rotas alternativas de síntese. Espera-se desse estudo não somente gerar conhecimentos sobre o preparo desse zeólito, mas também dominar rotas que normalmente utilizam agentes direcionadores de estrutura, tais como a síntese de SAPO, MAPO, etc.

B - Desaluminização ácida de zeolito Y ultraestáveis em reatores contínuos

O Cenpes estuda a obtenção de zeolitos Y desaluminizados para futura incorporação em catalisadores de FCC. O uso de zeolitos ultraestáveis como matéria-prima visa a possibilidade de emprego de pH mais baixo. Pretende-se determinar parâmetros que influenciam o grau de desaluminização de zeolito.

C - Aluminas para catalisadores de craqueamento

O Cenpes procura desenvolver uma alumina especial para catalisador de craqueamento de modo a aumentar a resistência ao níquel, a capacidade ligante e a resistência ao atrito. Objetiva-se igualmente aumentar a conversão de fundos, diminuir a formação de coque e hidrogênio.

D - Desenvolvimento de métodos de caracterização de zeolito Y

Duas questões interligadas são freqüentemente levantadas sobre o desempenho do zeolito nos catalisadores de FCC:

- estabilidade do zeolito
- distribuição dos vários tipos de alumina no espaço intra-cristalino de zeolitos-Y ultraestabilizado, e seu papel no craqueamento.

As diferenças entre catalisadores de vários fabricantes podem ser interpretadas visualizando processos de migração e redistribuição de alumina a partir do zeolito, processos estes que podem ser controlados em várias etapas de produção do catalisador:

- preparo (maior relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ implica em maior estabilidade)
- pós-tratamento (tratamento hidrotérmico ou químico)

A obtenção de um zeolito final ótimo requer um balanço muito delicado entre as condições empregadas em cada etapa acima citada. O Cenpes estuda o desenvolvimento de métodos sensíveis de caracterização, com a finalidade de acompanhar amostras típicas obtidas após o preparo bem como após cada etapa do processamento.

E - Instalação de uma unidade piloto de fabricação de catalisadores de FCC, com o intuito de desenvolver e otimizar os processos, baseados nos resultados gerados pelos programas de pesquisa e desenvolvimento, fazendo-se a escalada necessária.

Os temas abordados acima são apenas exemplos de estudos desenvolvidos atualmente. Na verdade, vários outros tópicos estão merecendo atenção por parte dos pesquisadores do Cenpes.

CONCLUSÃO

A associação da Petrobrás, Petroquisa, Oxiteno e Akzo Chemie possibilitou a criação da primeira fábrica de catalisadores de craqueamento no Brasil, a transferência de uma tecnologia de ponta e a capacitação para aperfeiçoamento desta tecnologia por equipes de pesquisadores nacionais.

Desta forma, a FCC S/A, sendo uma empresa nacional, que se alimentará de tecnologia de ponta para servir ao setor estratégico da Indústria de Refino de Petróleo, considera fundamental a existência no país de núcleos capazes de alimentar a demanda tecnológica neste importante ramo da catálise heterogênea.



BIBLIOGRAFIA

- 1 - B.C.Gates, J.R.Katzer e G.C.A.Schuit
Chemistry of Catalytic Processes
Mc Graw-Hill, New York, 1979
- 2 - B.W.Wojciechowski e A.Corma, Catalytic Cracking - Catalysts,
Chemistry and Kinetics; Marcel Dekker,
New York, 1986
- 3 - R.M.Barrer, Zeolites, 1, 130 (1981)
- 4 - H.Robson, Chemtech, 176, (1976)
- 5 - C.Marcilly, Pétrole et Techniques 328, novembro 1986
- 6 - D.W.Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons,
New York, 1974
- 7 - B. de Kroes, C.J.Groenenboom e P.O'Connor, "New Zeolites in FCC",
Ketjen Catalysts Symposium, 1986
- 8 - N.C.Kuhnen, Y.L.Lam e J.M.Fusco, Anais do 4º Seminário Brasileiro
de Catálise, Canela, 1987
- 9 - J.M.Maselli e A.W.Peters, Catal. Rev. - Sci. Eng.,
26 (3 & 4), 525 (1984)
- 10 - J.E.Otterstedt, S.B.Gevert, S.G.Jaras e P.G.Menon,
Applied Catalysis, 22, 159 (1986)
- 11 - E.A.Karakhanov, A.I.Kontsevaya e S.V.Lysenko,
Neftekhimiya, 25, 435 (1985)
- 12 - J.I. de Jong, U.S. Pat 4519897 (1984)
- 13 - K.Foger, J.V.Sanders e D.Seddon, Zeolites, 4, 337 (1984)

