

Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO CATALÍTICA DAS ZEÓLITAS HZSM-5 E HZSM-12 NA DESIDRATAÇÃO DE ETANOL

Stevie H. Lima^{1*}, Antonio O. S. Silva^{2*}, Marcelo J. B. Souza^{3*}, Antonio S. Araujo¹, Valter J. Fernandes Jr.¹, José Melo de Carvalho¹, Arilson José do Nascimento Silva¹.

¹Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Química, Natal, RN, 59078-970, CP 1662,
e-mail: stevie@geologia.ufrn.br

²Universidade Salvador, UNIFACS, Departamento de Engenharia Química, Salvador, BA, 59078-970, CP 1662,
e-mail: osimar@yahoo.com

³Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Eng. Química, Natal, RN, 59078-970, CP 1662.
e-mail: marcelojbs@yahoo.com.br

Resumo - Neste trabalho foram avaliadas as propriedades catalíticas das zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 na conversão seletiva de etanol em eteno. Os catalisadores zeolíticos foram sintetizados pelo método hidrotérmico partindo de hidrogéis com a seguinte composição molar: 20 MTEACl : 10 Na₂O : 1,25 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 2000 H₂O (ZSM-12) e 10,6 TPABr : 14,3 Na₂O : 2,0 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 2000 H₂O (ZSM-5). Os materiais obtidos foram caracterizados por: difração de raios X (DRX), adsorção de nitrogênio e composição química via absorção atômica (AA). As propriedades ácidas superficiais foram avaliadas por dessorção à temperatura programada de *n*-butilamina via TG. As reações de desidratação de etanol foram processadas em um micro reator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo, acoplado “on line” a um cromatógrafo a gás. Os principais produtos reacionais observados foram eteno, éter dietílico e água.

Palavras-Chave: desidratação de álcoois; zeólitas HZSM-12 e HZSM-5; eteno.

Abstract – In this work, were evaluated the catalytic properties of the zeolite HZSM-12 and HZSM-5 zeolites in the selective conversion of ethanol to ethene. The zeolitic catalysts were synthesized by the hydrothermal method starting from hydrogels with the following molar compositions: 20 MTEACl : 10 Na₂O : 1,25 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 2000 H₂O (ZSM-12) e 10,6 TPABr : 14,3 Na₂O : 2,0 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 2000 H₂O (ZSM-5). The obtained materials were characterized by x-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption and chemical composition way atomic absorption (AA). The acid properties were evaluated by temperature programmed desorption of *n*-butylamine by TG. The ethanol dehydration reactions were accomplished in a fixed bed continuous flow micro-reactor coupled “on line” to a gas chromatography. The main reaction products observed were: ethene, diethyl ether and water.

Keywords: alcohol dehydration, ZSM-12 and ZSM-5 zeolites, ethene.

1. Introdução

A conversão catalítica de álcoois sobre zeólitas ácidas é uma reação bastante importante na obtenção de hidrocarbonetos e compostos oxigenados (Chang, 1983 e Derouane et al., 1988). Pesquisas sobre a obtenção de hidrocarbonetos e compostos oxigenados a partir de álcoois vêm sendo estudadas desde a década de 70 em função da crise do petróleo ocorrida no período. Foi nesse período que pesquisadores da Mobil Oil desenvolveram um processo denominado de MTG (Methanol To Gasoline), no qual era obtida gasolina de alta octanagem a partir de metanol utilizando zeólitas HZSM-5. Este seria um processo alternativo, a partir de uma fonte renovável, pois o metanol pode ser obtido a partir de carvão vegetal. Similarmente o etanol pode ser obtido da cana-de-açúcar, pela fermentação de

frutas, misturas de grãos ou pela modificação química de hidrogênio e monóxido de carbono (metanol ou álcool de madeira). Assim outros processos alternativos como a transformação de outros álcoois sobre zeólitas abriu uma ampla faixa de oportunidades nesse campo. A zeólita HZSM-12 é uma zeólita sintetizada com altas razões Si/Al que apresenta uma estrutura formada por poros unidimensionais de abertura elíptica contendo 12 tetraedros TO₄ (T = Al ou Si), com diâmetro de 5,5 x 5,9 Å, sendo esta estrutura denominada MTW. Apesar da utilização como catalisador ácido em diversas reações de conversão de hidrocarbonetos, tais como reforma e hidrocrackeamento, a HZSM-12 ainda não foi muito utilizada em reações de desidratação de etanol. Neste trabalho foi realizado um estudo comparativo da desidratação catalítica de etanol sobre as zeólita HZSM-5 e HZSM-12.

2. Experimental

2.1. Síntese da zeólitas HZSM-5 e HZSM-12

A zeólita ZSM-5 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, usando sílica amorfa (93% SiO₂ e 7% H₂O, Merck) como fonte de Si, hidróxido de sódio (98%, Merck) como fonte de Na, sulfato de alumínio hexadecahidratado – Al₂(SO₄)₃.16H₂O (99%, Merck) como fonte de Al, brometo de tetrapropilamônio (TPABr) como direcionador estrutural (99%, Merck) e água destilada como solvente. Os materiais precursores foram misturados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com a seguinte composição molar: 10,6 TPABr : 14,3 Na₂O : 2,0 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 2000 H₂O, sendo a razão molar Si/Al do gel igual a 25. A zeólita ZSM-12 foi sintetizada pelo método hidrotérmico, usando sílica amorfa (93% SiO₂ e 7% H₂O, Merck) como fonte de Si, hidróxido de sódio (98%, Merck) como fonte de Na, pseudoboehmita Catapal B (Vista Chemical, 70% Al₂O₃ e 30% H₂O) como fonte de Al, como direcionador estrutural o cloreto de metiltriethylamônio - MTEACl (99%, Sigma) e água destilada como solvente. Os materiais precursores foram adicionados em proporções estequiométricas de modo a se obter um gel com a seguinte composição molar: 20 MTEACl : 10 Na₂O : 1,25 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 2000 H₂O, sendo a razão molar Si/Al do gel igual a 40 (Silva et al., 2003).

Após as sínteses, as zeólitas foram submetidas à calcinação visando à remoção do direcionador orgânico. Inicialmente, amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de 10°C min⁻¹ da temperatura ambiente até atingir 550°C em atmosfera inerte de nitrogênio (vazão de 100 mL min⁻¹). Após a temperatura atingir 550°C, mantém-se o sistema nestas condições por 1 hora. Em seguida, o fluxo de N₂ é substituído por ar sintético na vazão de 100 mL min⁻¹ e o sistema foi mantido nestas condições por 9 horas. Após a calcinação, as zeólitas na forma sódica foram submetidas à troca iônica com uma solução 1 M de cloreto de amônio. As amostras foram submetidas a três refluxos a 80°C até atingir o máximo grau de troca. Em seguida foram calcinadas partindo da temperatura ambiente até 400°C com uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ em atmosfera dinâmica de N₂ de 100 mL min⁻¹ visando à liberação de amônia.

2.2. Caracterização físico-química

As amostras das zeólitas HZSM-5 e HZSM-12 foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um equipamento da Shimadzu modelo XRD-6000 utilizando-se de uma fonte de radiação de CuKα com voltagem de 30 kV e corrente de 30mA, com filtro de Ni. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 3-80 graus com velocidade de goniômetro de 2°min⁻¹ com um passo de 0,02 graus. As isotermas de adsorção de N₂ a 77 K das zeólitas foram obtidas em um equipamento Quantachrome modelo NOVA-2000. Antes de cada análise cerca de 0,1g de amostra, previamente calcinada, foi pré-tratada a 200 °C sob vácuo por 3 horas. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção de N₂ para os suportes HZSM-12 e HZSM-5 foram obtidas na faixa de P/P₀ variando de 0,02 a 0,95. A composição química das amostras de HZSM-12 e HZSM-5 foi obtida através de análise química via absorção atômica em um equipamento da Varian modelo AA-10, onde foram determinadas as concentrações globais de Al e Na.

A avaliação das propriedades ácidas dos catalisadores foi realizada através da adsorção de *n*-butilamina. Nestas medidas, foram utilizados cerca de 0,1 g de amostra, a qual foi ativada a 400°C, sob vazão de nitrogênio de 100 mL min⁻¹ durante duas horas. Após esta etapa, a temperatura foi reduzida para 95°C e o nitrogênio foi desviado para um saturador contendo *n*-butilamina líquida, mantida a temperatura ambiente. A corrente de nitrogênio saturada com vapores de *n*-butilamina fluiu através do reator contendo a amostra por 40 minutos, de modo a assegurar uma completa saturação de todos os centros ácidos com as moléculas da amina. Em seguida, o catalisador saturado com *n*-butilamina foi purgado com nitrogênio, na mesma temperatura de saturação, por 1 hora para remover as moléculas de base fisicamente adsorvida. A determinação da acidez total foi realizada por termodesorção da *n*-butilamina quimissorvida num equipamento Mettler modelo TGA/SDTA 851 numa faixa de temperatura de 30 a 900°C em fluxo de nitrogênio de 25 mL min⁻¹ e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

2.3. Testes catalíticos

Os ensaios catalíticos de desidratação de etanol foram realizados em uma unidade de avaliação catalítica modelo TCAT-10 a pressão atmosférica. Para a realização dos testes cerca de 50 mg de amostra foi introduzida no reator em “U” de vidro pyrex e aquecida da temperatura ambiente até 300°C em atmosfera dinâmica de H₂ com fluxo de

30 mL min⁻¹. Em seguida etanol absoluto (99,5 %, QEEL) contido num saturador mantido a temperatura ambiente foi arrastado através de uma linha aquecida a 120°C até o leito catalítico com fluxo de 30 mL min⁻¹ de H₂. As reações foram conduzidas na temperatura de 300 °C. Durante as reações, o leito catalítico foi mantido a temperatura constante através de um controlador de temperatura COEL HW1500. Os produtos efluentes do reator foram sucessivamente injetados “on-line” por uma válvula de dez vias em um cromatógrafo a gás Varian CP3800 com detector de condutividade térmica em intervalos de 15 minutos até alcançar o estado pseudo-estacionário. Os produtos foram separados e analisados numa coluna de sílica fundida de 60 m. A identificação dos produtos foi realizada através da comparação dos tempos de retenção dos picos de cada cromatograma com os tempos de retenção de padrões de etanol, água, éter dietílico e eteno. Os testes foram conduzidos com todos os catalisadores na forma de pós (ca. 15 µm) de modo a minimizar os efeitos provenientes do transporte interno de massa. Foram também levados em consideração, os seguintes aspectos: reação isotérmica em leito fixo, fase vapor em estado de gás ideal, escoamento em fluxo pistonado, porosidade uniforme e queda de pressão no leito desprezível.

3. Resultados e Discussões

A composição química das amostras de HZSM-5 e HZSM-12 obtidas através de análises de absorção atômica foram: H_{3,5}Na_{0,4}[Al_{3,9}Si_{92,1}O₁₉₂] com Si/Al = 23,7 para a HZSM-5 e H_{1,4}Na_{0,2}[Al_{1,6}Si_{54,4}O₁₁₂] com Si/Al = 33,3 para HZSM-12. Estes dados evidenciam que a razão Si/Al da zeólita HZSM-12 é menor que a do gel de síntese. Este comportamento também foi observado para a zeólita ZSM-12 sintetizada utilizando-se o hidróxido de tetraetilamônio como direcionador orgânico sendo este fenômeno atribuído à diminuição da eficiência de cristalização (Gopal et al, 2001). As Figuras 1 e 2 mostram os difratogramas de raios X das zeólitas HZSM-12 e HZSM-5. Estas amostras foram submetidas a vários tratamentos (calcinação para remoção do direcionador orgânico, troca iônica seguida de uma nova calcinação), contudo elas ainda mantêm as suas estruturas cristalinas características, indicando que são materiais muito resistentes.

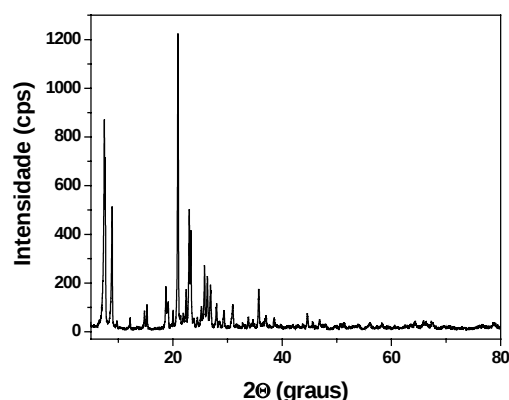


Figura 1. Análise de DRX da zeólita HZSM-12.

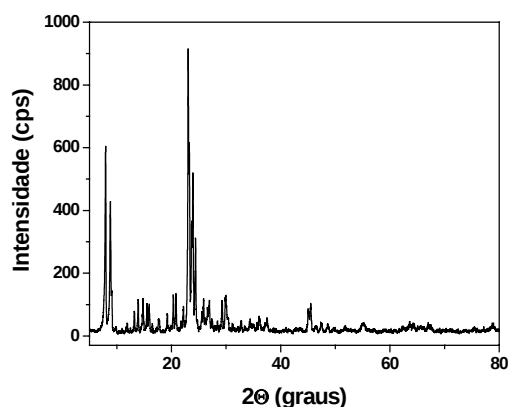


Figura 2. Análise de DRX da zeólita HZSM-5.

Os difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-12 e ZSM-5 foram similares aos publicados na literatura (Ballmoos et al., 1996; Giordano et al., 2001). Estes dados indicaram que os métodos de síntese empregados neste trabalho foram efetivos para a produção das duas zeólitas na forma pura. As isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K das zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 são mostradas nas Figuras 3 e 4. A partir destas análises, foram determinadas a área superficial total (S_{BET}) dos suportes utilizando-se o método de BET (Brunauer et al., 1938) na faixa de P/P_0 de 0,01 a 0,30, conforme indicado na Tabela 1. O valor da área superficial da zeólita HZSM-12 sintetizada neste trabalho está muito próximo ao relatado na literatura para uma zeólita ZSM-12 de composição similar (Gopal et al, 2000). No caso da zeólita HZSM-5, a área superficial foi similar à relatada por Kinger e colaboradores (2000) para uma zeólita HZSM-5 com razão Si/Al = 26. Os dados de adsorção de N₂ foram tratados de acordo com o método t-plot (De Boer et al., 1966) obtendo assim os valores estimados para volume microporoso (V_{mic}) e a área externa (S_{ext}) das zeólitas (Tabela 1). Através das análises de dessorção por temperatura programada de *n*-butilmina foi determinado que as zeólitas HZSM-5 e HZSM-12 apresentam acidez total de 0,43 e 0,63 mmol g⁻¹, respectivamente.

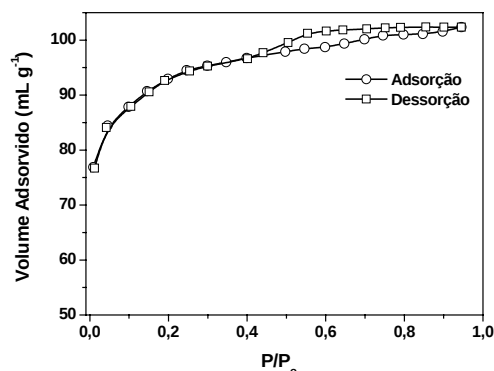


Figura 3. Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K do suporte HZSM-12.

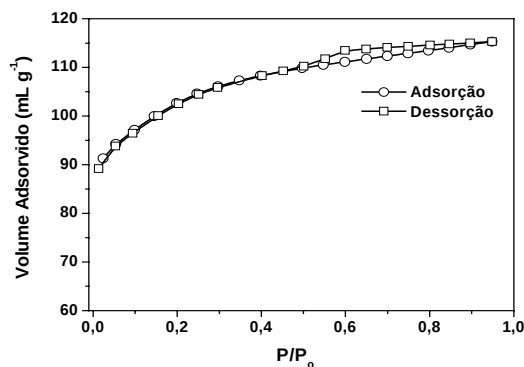
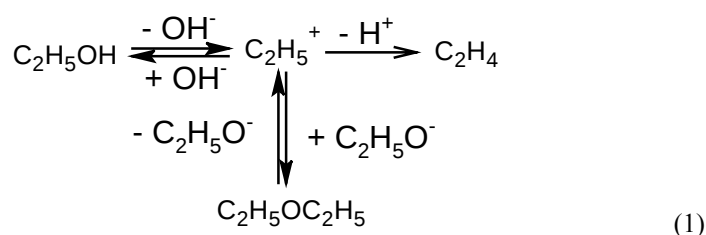


Figura 4. Isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77 K do suporte HZSM-5.

Tabela 1. Propriedades superficiais das zeólitas HZSM-5 e HZSM-12.

Amostra	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Área (m ² g ⁻¹)		V _{mic} (cm ³ g ⁻¹)
		S _{ext}	S _{int}	
HZSM-12	297	26	271	0,13
HZSM-5	343	13	330	0,16

Através dos testes catalíticos foi observado que as zeólitas HZSM-5 e HZSM-12 apresentaram alta atividade catalítica para a desidratação de etanol com a produção de água, eteno e éter dietílico. A Figura 5 mostra as curvas de conversão em função do tempo para as zeólitas HZSM-5 e HZSM-12. Pode-se observar que a zeólita HZSM-5 apresentou um melhor desempenho catalítico, alcançando altas conversões na faixa de 99 %. Os valores de conversão também se mantiveram ao longo do tempo, indicando provavelmente que o sistema de poros tridimensionais da HZSM-5 inibiu a desativação por formação de coque. No caso da zeólita HZSM-12 foram alcançados conversão de 70 % nos 15 primeiros minutos de reação e a atividade catalítica foi decrescendo um pouco ao longo do tempo até alcançar valores em torno de 60%. Este fenômeno pode estar associado a uma desativação catalítica mais acentuada que a HZSM-5, já que a zeólita HZSM-12 apresenta poros unidimensionais e, portanto mais facilmente predispostos a desativação por coque. A Figura 6 mostra a distribuição de produtos obtidos durante a desidratação de etanol sobre as zeólitas HZSM-5 e HZSM-12. Foram obtidos como principais produtos eteno, éter dietílico e água. No caso da zeólita HZSM-5 foi observada uma alta seletividade a eteno na faixa de 80%. No caso da zeólita HZSM-12 foram produzidos eteno e éter dietílico em proporções similares de 30 – 40 % e 20 - 40 %, respectivamente. Na desidratação de etanol temos que a seletividade a éter dietílico e eteno são função da temperatura, tempo de contato, natureza dos centros ácidos e geometria de poros do catalisador. Brey e Krieger (1949) estudaram a desidratação de etanol sobre aluminas propuseram que água e etanol são adsorvidos fortemente nos catalisadores e que a velocidade de reação é determinada pela velocidade de conversão química do complexo intermediário adsorvido em eteno. Eles assumiram que o complexo intermediário formado na superfície do catalisador é um íon carbônio. A concentração do íon carbônio é proporcional à concentração superficial de etanol, e sua formação condicionada pelas interações de centros ativos do catalisador, onde forças de valência não saturadas existem, com moléculas de etanol. Segundo este mecanismo, a reação ocorreria segundo o mecanismo da equação (1):



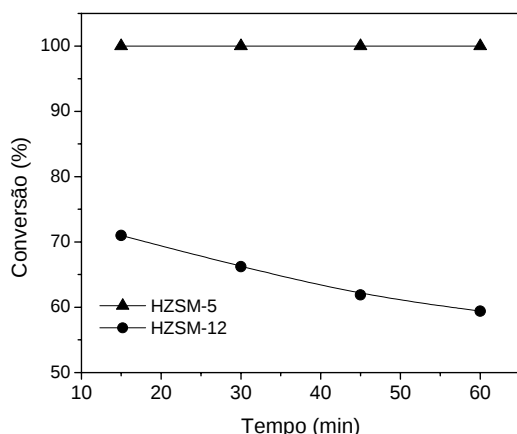


Figura 5. Conversão de etanol em função do tempo de reação sobre a zeólita HZSM-5 e HZSM-12

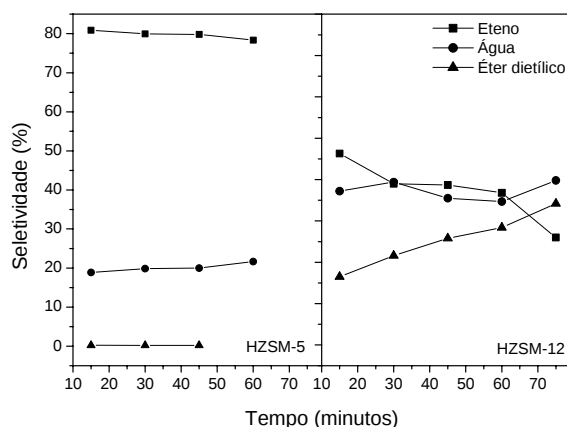


Figura 6. Seletividade dos produtos da desidratação de etanol sob as zeólitas HZSM-5 e HZSM-12.

4. Conclusões

Através das análises de DRX foi observado que as zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 foram sintetizadas com sucesso através do método hidrotérmico. As análises por adsorção de nitrogênio revelaram que os materiais obtidos apresentavam isotermas de adsorção do tipo I, características a materiais microporosos e foram obtidos valores de área superficial e volume de poros compatíveis com os normalmente observados para zeólitas. Através dos testes catalíticos de desidratação de etanol foi observado que a zeólita HZSM-5 apresentou um maior grau de conversão a 300°C da faixa de 99 % e com a produção seletiva de eteno (aproximadamente 80 %). A zeólita HZSM-12 apresentou conversões um pouco menores que a HZSM-5 na faixa de 65 % sendo obtido como principais produtos eteno e éter dietílico em quantidades relativas aproximadas e na faixa de 30 a 60 %.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FINEP/CT – INFRA/LIEM e a Agência Nacional do Petróleo – ANP através do Programa de Recursos Humanos de N° 14 e N° 30 (PRH-14 e PRH-30) pelo apoio financeiro e bolsas concedidas.

6. Referências

- BREY, W., KRIEGER, K. A., The surface area and activity of aluminum oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, v.71, p. 3637-3641, 1949.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, v 60, p. 309, 1938.
- CHANG, C. D. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. 25, p. 1, 1983
- DEROUANE, E. G., NAGY, J. B., DEJAIFVE, P., VAN HOOFF, J. H. C., SPEKMAN, B. P., VEDRINE, J. C. e DE BOER, J. H., LIPPENS, B. C., LINSEN, B. G., BROEKHOFF, J. C. P., VAN DEN HEUVEL, A., OSINGA, T. V., T-curve of multimolecular N₂-adsorption. *J. Colloid. Interface Sci.*, v. 21, p. 405, 1966.
- GIORDANO, G., ROBSON, H., LILLERUD, K. P., *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, 2º Ed., Elsevier, Amsterdam, 551, 2001,
- GOPAL, S., YOO, K., SMIRNIOTIS, P. G., Synthesis of Al-rich ZSM-12 using TEOAH as template. *Microp. Mesop. Mat.*, 49, p. 149-156, 2001.
- KINGER, G.; LUGSTEIN, A.; SWAGERA, R.; EBEL, M.; JENTYS, A.; VINEK, H., Comparison of impregnation, liquid- and solid-state ion exchange procedures for the incorporation of nickel in HMFI, HMOR and HBEA - activity and selectivity in n-nonane hydroconversion. *Microp. Mesop. Mater.*, v. 39, p. 307-317, 2000.
- SILVA, A. O. S., SOUZA, M. J. B., AQUINO, J. M. F. B., ARAÚJO, A. S., Estudo da síntese da zeólita ZSM-12 com diferentes razões Si/Al, In: 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Trabalhos Técnicos, Rio de Janeiro: IBP, v. 1, p. 63-68, 2003.
- VON BALLMOOS, R.; TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B., *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, 3º Ed., New York: Elsevier, 1996.