

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Desidratação de etanol sobre material nanoestruturado do tipo LaSBA-15

AUTORES:

Geraldo E. Luz Jr., Stevie H. Lima, Ana C. R. Melo, Antônio S. Araújo, Valter J. Fernandes Jr.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências da Natureza, Departamento de Química, Laboratório de Catálise e Petroquímica, Natal-RN, 59078-970

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

DESIDRATAÇÃO DE ETANOL SOBRE MATERIAL NANOESTRUTURADO DO TIPO LaSBA-15

Abstract

La-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves were directly synthesized by adjusting of pH of the synthesis gel at 6 with n-buthylamine with aim to convert ethanol to ethylene. The samples were characterized by XRD, XRF, nitrogen sorption and acidity, by thermodesorption of n-buthylamine. The results of the characterization have indicated that all the samples have showed high ordered mesostructure with a large average pore size, and that the lanthanum was incorporated in SBA-15 within the mesopores like a thin metal oxide layer. This oxide layer has caused an increase in the acidity and in the catalytic activity of the SBA-15, providing a good conversion of the ethanol to water, ethylene, ether and acetaldehyde, and good ethylene selectivity.

Introdução

A conversão catalítica de alcoóis em hidrocarbonetos e em outros compostos oxigenados, como éteres, foi impulsionada na década de 1970 pela crise do petróleo. Atualmente, a crescente preocupação com as questões ambientais é a principal motivação para pesquisas nesta área. Desde a citada década, vários catalisadores foram estudados, como alumina, óxidos metálicos e zeólitas; indicando que tal desidratação pode ocorrer sobre sítios ácidos moderados e que a mesma pode ser intramolecular ou intermolecular (Ciola, 1981). A primeira leva à formação de olefinas, enquanto a segunda promove a formação de éter. Além disso, o álcool pode sofrer desidrogenação sobre sítios básicos com formação de aldeído ou cetona (Chimentão et al, 2007). Nos últimos anos, peneiras moleculares mesoporosas com excelentes propriedades texturais têm sido utilizadas no desenvolvimento de sistemas catalíticos com sítios ativos bem dispersos. Dentre estas, destaca-se a SBA-15, material nanoestruturado com poros unidirecionais organizados de forma hexagonal e que apresenta elevada área superficial e diâmetro médio de poros no intervalo de 2-30 nm (Zhao et al, 1998). A impregnação de metais, como alumínio e terras raras, é a técnica mais utilizada para conferir acidez a esta peneira molecular, embora tal incorporação não seja fácil em virtude da elevada solubilidade dos íons metálicos no gel de síntese ($\text{pH} < 1$) (Zang et al, 2008). Por conta disso, recentes trabalhos (Mu et al, 2008; Dai et al, 2007, Aguado et al, 2008) têm utilizado o ajuste do pH do gel de síntese a valores superiores a 2 como meio de facilitar a incorporação metálica na SBA-15. Baseado nestas informações, este trabalho teve como objetivo avaliar a ação catalítica de materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15 na desidratação de etanol.

Metodologia

As amostras de LaSBA-15 foram sintetizadas pelo método hidrotérmico com razões molares $\text{Si/La} = 75, 50$ e 25 . Em todas as amostras foi utilizada a razão molar $1,000 \text{ TEOS} : 0,015 \text{ P123} : 2,750 \text{ HCl} : 166,0 \text{ H}_2\text{O}$ e a quantidade de $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ necessária para obtenção de cada uma das razões molares Si/La citadas anteriormente. Inicialmente, o P123 foi misturado à solução aquosa de HCl, ficando sob agitação por 3 horas a 40°C . Em seguida, adicionou-se, a mesma, o TEOS e o $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A mistura resultante ficou sob agitação por 24 h a 40°C . O gel resultante foi transferido para um recipiente de teflon, onde foi mantido a 100°C por 24 h. Depois desse tempo, o recipiente foi resfriado a temperatura ambiente, quando, então, o gel teve seu pH ajustado a 6,0 com n-butilamina

anidra. Na sequência, o frasco contendo o gel ficou sob aquecimento a 100 °C por mais 24 h. O sólido obtido foi filtrado a temperatura ambiente, lavado com etanol anidro, seco por 48 h e finalmente calcinado a 450 °C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL.min⁻¹, 10 °C.min⁻¹) por 2 h e, por mais 2 h, a mesma temperatura, sob atmosfera de ar (100 mL.min⁻¹). As amostras assim sintetizadas foram denominadas de La_xSBA-15, onde “x” indica a razão molar Si/La no gel de síntese. Utilizando procedimento semelhante, foi sintetizada uma amostra de SBA-15 sem lantânio, que foi denominada SiSBA-15. Todas as amostras foram caracterizadas por difratometria de raio-X, fluorescência de raio-X, adsorção/dessorção de nitrogênio e acidez total, pelo método de termodessorção de n-butilamina (Araújo e Jaroniec, 1999).

Os ensaios catalíticos de desidratação de etanol foram realizados em uma unidade de avaliação catalítica, modelo TCAT-10, acoplado a um cromatógrafo a gás Varian CP3800, equipado com uma coluna de polidimetilsiloxano (60 m, 0,53 mm, 5 µm) e detector de condutividade térmica. Os testes foram realizados com 60 mg de amostra sob fluxo de H₂ de 37 mL.min⁻¹, a 500 °C. Antes de cada ensaio, os catalisadores foram ativados por 2 horas sob as mesmas condições de temperatura e fluxo dos testes catalíticos. 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, eteno e acetaldeído. Os testes foram conduzidos com todos os catalisadores na forma de pós de modo a minimizar os efeitos provenientes do transporte interno de massa.

Resultados e Discussão

As razões molares reais Si/La obtidas por fluorescência de raios-X, apresentadas na Tabela 1, indicam que o método de síntese com ajuste de pH possibilitou a incorporação de uma considerável quantidade de lantânio na peneira molecular do tipo SBA-15, especialmente na amostra La₂₅SBA-15. Além disso, observa-se que o aumento da concentração de lantânio no gel de síntese favorece a incorporação do mesmo.

Tabela 1. Porcentagem de lantânio incorporado às amostras sólidas de La_xSBA-15.

Amostra	Si/La no gel	Si/La no sólido	La incorporado (%)
La ₇₅ SBA-15	75	319,6	24,4
La ₅₀ SBA-15	50	143,9	34,5
La ₂₅ SBA-15	25	44,6	56,3

Os difratogramas de raios-X de todas as amostras estão apresentados na Figura 1 e demonstram que todas as amostras apresentam três picos de difração referentes aos planos de difração (100), (110) e (200), característicos de estrutura mesoporosa bidimensional com simetria P6mm, como aquela presente em materiais do tipo SBA-15 (Zhao et al, 1998). Além disso, houve um aumento da intensidade dos citados picos nas amostras LaSBA-15 em relação à amostra SiSBA-15, indicando que a incorporação do lantânio provocou significativo aumento da cristalinidade da peneira molecular em questão. Outra alteração significativa é o deslocamento do pico referente ao plano de difração (100) para menores valores de 2θ à medida que a concentração de lantânio aumenta nas amostras sólidas.

Tal deslocamento é decorrente de um aumento do parâmetro de rede e pode indicar um aumento do diâmetro médio de poros ou da espessura da parede dos poros.

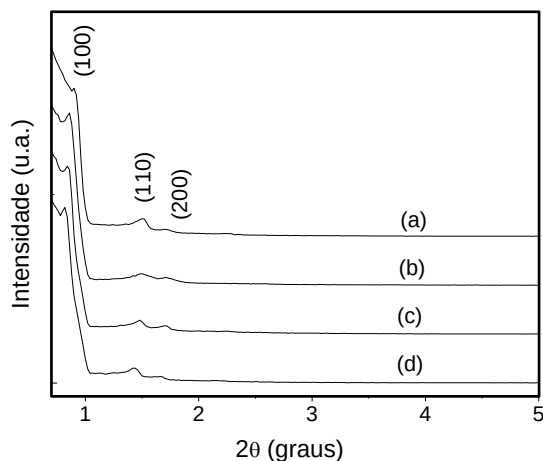


Figura 1: Difratogramas de raios-X em baixo ângulo da SiSBA-15 (a), La₇₅SBA-15 (b), La₅₀SBA-15 (c) e La₂₅SBA-15 (d).

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras, apresentadas na figura 3, indicam que todas as amostras apresentaram isotermas do tipo IV com histerese do tipo I, características de materiais mesoporosos com sistema cilíndrico de poros, como a SBA-15 (Zhao et al, 1998).

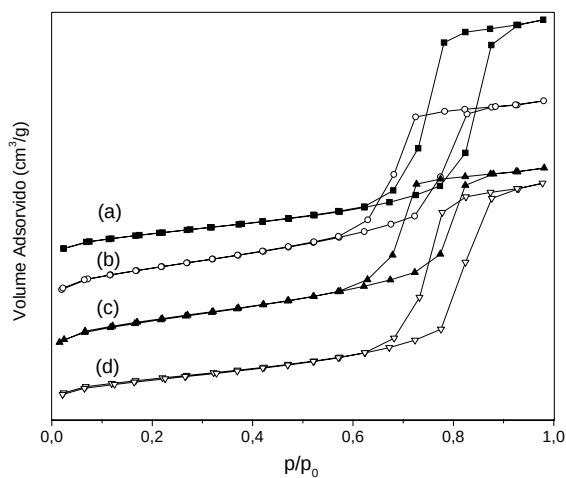


Figura 2: Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras SiSBA-15 (a), La₇₅SBA-15 (b), La₅₀SBA-15 (c) e La₂₅SBA-15 (d).

Os valores da área superficial, diâmetro médio de poros e volume poroso, obtidos a partir das isotermas apresentadas na Figura 2, estão apresentados na Tabela 2, juntamente com os dados do parâmetro de rede (a_0) e da espessura da parede dos poros (w). Os dados demonstraram que a incorporação do lantânio à SBA-15 provoca aumento do parâmetro de rede, como sugerido pelos difratogramas de raios-X, e da espessura da parede. Além disso, provoca aumento da área superficial e diminuição do diâmetro médio de poros e do volume poroso. Tais alterações são mais intensas à medida que a concentração de lantânio na peneira molecular diminui, e podem estar relacionadas à presença de uma fina camada de óxido de lantânio no interior dos mesoporos da peneira molecular. A forma como a intensidade das referidas alterações aumenta, associada ao comportamento da espessura da parede, indica que a espessura da camada de óxido de lantânio é maior na amostra La₇₅SBA-15 (menor teor de lantânio) e menor na La₂₅SBA-15 (maior teor de lantânio). A presença desta camada de óxido também pode ser a explicação para a maior acidez total das amostras de LaSBA-15 em relação a amostra SiSBA-15, conforme os dados apresentados na Tabela 3. Os dados desta tabela também demonstram que o aumento da acidez total das amostras LaSBA-15 é coerente com o comportamento da espessura da camada de óxido de lantânio nestas amostras.

Tabela 2. Propriedades texturais das amostras SiSBA-15 e LaSBA-15.

Amostra	S_{BET} (m ² /g)	Vp (cm ³ /g)	Dp (nm)	a_0 (nm)	w (nm)
SiSBA-15	589,8	1,46	7,21	11,33	4,12
La ₇₅ SBA-15	775,4	1,31	4,27	11,86	7,59
La ₅₀ SBA-15	720,2	1,18	5,35	12,14	6,79
La ₂₅ SBA-15	557,5	1,49	5,37	12,44	7,07

Tabela 3: Acidez total das amostras SiSBA-15 e LaSBA-15.

Amostra	Acidez (mmol n-but/g)
SiSBA-15	1,80
La ₇₅ SBA-15	3,49
La ₅₀ SBA-15	2,92
La ₂₅ SBA-15	2,09

Os testes catalíticos demonstraram que as amostras de LaSBA-15 foram capazes de converter o etanol a água, etileno, éter dietílico e acetaldeído. Além disso, a Figura 3, que apresenta a conversão do etanol sobre cada uma das amostras ao longo do tempo, demonstra que as amostras com lantânio incorporado apresentaram uma conversão bem maior que a observada sobre a amostra SiSBA-15, indicando que a incorporação do lantânio gerou sítios ativos na SBA-15. Outro fato observado na Figura 4 é a baixa perda de conversão ao longo do tempo sobre as amostras LaSBA-15, o que indica uma baixa taxa de coqueamento destas amostras. Este comportamento pode estar

relacionado à ausência de produtos de polimerização e ao elevado diâmetro médio de poros das amostras, que permite uma boa fluidez dos produtos.

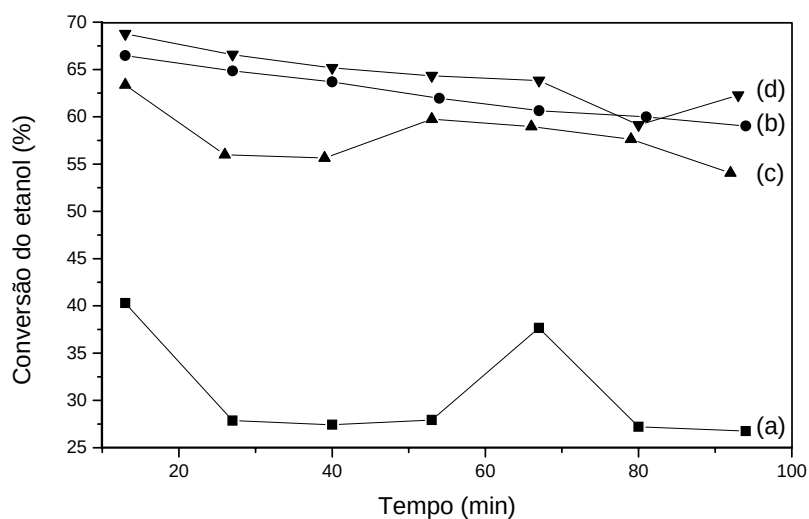


Figura 3: Conversão do etanol sobre as amostras SiSBA-15 (a), La₇₅SBA-15 (b), La₅₀SBA-15 (c) e La₂₅SBA-15 (d).

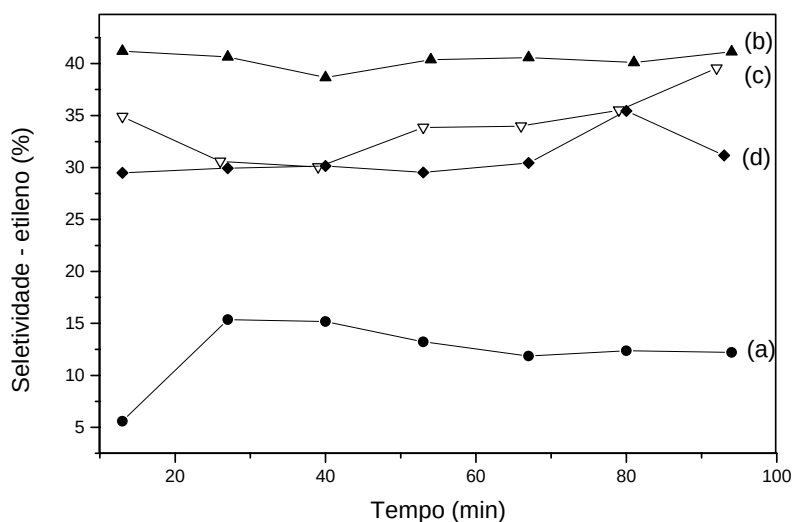


Figura 4: Seletividade do etileno sobre as amostras SiSBA-15 (a), La₇₅SBA-15 (b), La₅₀SBA-15 (c) e La₂₅SBA-15 (d).

Em relação à seletividade, todas as amostras impregnadas com lantânio mostraram-se mais seletivas para etileno. Sendo esta seletividade praticamente constante ao longo do tempo e crescente com a diminuição do teor de lantânio impregnado nas amostras, como apresentado na Figura 4. Este

comportamento reflete o comportamento da acidez total das amostras, mencionado anteriormente, e indica a prevalência da desidratação intramolecular do etanol sobre as amostras LaSBA-15. Houve uma baixa seletividade para éter dietílico sobre todas as amostras, o que pode estar relacionada à elevada temperatura reacional, que não é favorável à desidratação intermolecular (fenômeno exotérmico). A amostra SiSBA-15 mostrou-se mais seletiva para acetaldeído, indicando o predomínio da desidrogenação do etanol sobre os grupos Si-O-Si desta amostra. Este produto também foi obtido, embora em baixas concentrações, nos testes realizados sobre as amostras LaSBA-15, o que indica o caráter anfótero destas, já que a desidrogenação de álcool é um processo reconhecidamente catalisado por base (Chimentão et al, 2007).

Conclusões

Os resultados de caracterização das amostras de LaSBA-15 e SBA-15 demonstraram que o ajuste de pH do gel de síntese a 6 com n-butilamina possibilitou a incorporação de lantânio à peneira molecular em questão sob a forma de óxido de lantânio e que tal incorporação proporcionou um aumento de cristalinidade, acidez e área superficial das amostras. Estas alterações, especialmente o aumento da acidez, proporcionaram uma boa conversão do etanol sobre as amostras LaSBA-15, sendo estas bem seletivas para etileno. Além disso, o elevado diâmetro médio de poros, aliado à acidez moderada das amostras, proporcionou uma baixa taxa de coqueamento e a não diminuição da seletividade para etileno ao longo do tempo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FAPEPI/UESPI e à Petrobras.

Referências Bibliográficas

- AGUADO, J; CALLEJA, G; CARRERO, A; MORENO, J. Chem. Eng. Journal, v. 137, p 443, 2008.
- ARAÚJO, A. S; JARONIEC, M., Journal Colloid Interface Sci., v. 218, p 462, 1999.
- CHIMENTÃO, R; HERRERA, J. E; KWAK, J. H; MEDINA, F; WANG, Y; PEDEN, C. H. F., Appl. Catalysis A: General, v. 332, p 263, 2007.
- CIOLA, R. Fundamentos de Catálise. Ed. Moderna, São Paulo, 1981.
- DAI, Q; WANG, X; CHEN, G; ZHENG, Y; LU, G., Micropor. Mesopor. Mater., v.100, p 268, 2007.
- MU, Z; LI, J.J; HAO, Z. P; QIAO, S. Z., Micropor. Mesopor. Mater., v. 113, p 72, 2008.
- ZHANG, Y; GAO, F; WAN, H; WU, C; KONG, Y; WU, X; ZHAO, B; DONG, L; CHEN, Y., Micropor. Mesopor. Mater., v. 113, p 393, 2008.
- ZHAO, D; FENG, J; HUO, Q; MELOSH, N; FREDRICKSON, G. H; CHMELKA, B. F; STUCKY, G. D., Science, v. 279, p 548, 1998.