

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E HIDROTÉRMICA DA ZEÓLITA ZSM-5.

AUTORES:

Agostinho Cavalcanti Bezerra Junior, Fabiana Medeiros do Nascimento Silva, Meiry Gláucia de Freire Rodrigues.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Campina Grande

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 8º PDPETRO.

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E HIDROTÉRMICA DA ZEÓLITA ZSM-5.

Abstract

The zeolitic structures define the possibilities of industrial applications both in physical processes of separation and purification as in chemical and petrochemical refining processes. For use in industrial processes these materials must have characteristics such as high mechanical, chemical, thermal and hydrothermal stability and both must lead to knowledge of the porous structures of these solids. Among the zeolites, zeolite ZSM-5 stands out due to its selective ability and its thermal and hydrothermal stability, as well as presenting a great potential as acid catalyst in diverse applications, such as the isomerization of aromatic hydrocarbons and alkylation of toluene. This study aimed to synthesize hydrothermally zeolite ZSM-5 keeping it at 150 ° C for 72 hours in the oven for the formation of crystals and performing a subsequent calcination at 500 ° C for 5 hours to remove the director of the structure used in the synthesis, as well as evaluating the thermal resistance of the zeolite at temperatures of 600, 700, 800, 900 and 1000 ° C at a heating rate of 10 °C/min for 1 hour. The formation of zeolite structure has been proved from the characterization by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and nitrogen adsorption of Physics (BET) and the analysis to check for the preservation of zeolite structure was evaluated by diffraction of x-rays to check the thermal stability of ZSM. It was possible to identify evidence that there were changes in crystallinity and size of crystallites.

Introdução

Com a descoberta da stilbita, as zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Frederick Consted. O termo zeólita (zéo e líthos) vem do grego e significa pedra que ferve. São aluminossilicatos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos. Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica. Em 1925, Weigel e Steinhof foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso muito grande. A partir de então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais. (LUZ, 1995).

Segundo a definição clássica, o termo zeólitas abrange somente aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio. A rigor, somente esses materiais podem ser chamados de zeólitas; no entanto, é razoável advogar que o uso desse termo seja estendido para designar estruturas análogas contendo também tetraedros de outros elementos (PO_4 , GaO_4 , etc.). Zeólitas têm sido utilizadas principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica, e na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å. (LUNA, 2001).

As zeólitas são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise. As motivações para a utilização de catalisadores de zeólita são principalmente de lucro e o cumprimento da regulamentação ambiental. As zeólitas podem ajudar a produzir produtos com temperaturas e

pressões mais amenas que reduzem os custos operacionais. Também são utilizados para o controle da seletividade da reação, que reduz os custos com suprimento das cargas e os fluxos de resíduos e custos do tratamento. (SILVESTRE et al., 2012)

A zeólita ZSM-5 pertence a uma família de zeólitas designadas com as iniciais de sua inventora ZSM ("Zeolite Socony Mobil"), também conhecida como pentasil. Estas zeólitas se caracterizam por apresentarem um alto grau percentual de silício (relação Si/Al compreendida entre 15 e infinito) (GIANETTO, 1990). Muitos estudos da síntese da zeólita ZSM-5 têm sido realizados nas mais diferentes condições. A ZSM-5 possui muitas aplicações industriais devido à sua alta seletividade em determinadas reações catalíticas e ao alto grau de estabilidade térmica e ácida. (FOLLETO et al. 2000).

Uma vez que as estabilidades: térmica, hidrotérmica e mecânica, assim como a acidez elevada, são parâmetros fundamentais para as aplicações catalíticas industriais, muitos esforços têm sido realizados com o intuito de obter novos materiais que combinem as vantagens das zeólitas e dos materiais mesoporosos, principalmente em relação à elevada acidez e mesoporosidade. Dessa forma, diversas metodologias de síntese têm sido desenvolvidas para aumentar a acessibilidade aos sítios ácidos das zeólitas (GRECCO et al., 2013). Este trabalho teve como objetivo sintetizar hidrotermicamente a zeólita ZSM-5 e avaliar a resistência térmica da zeólita, uma das características mais importantes para que essas estruturas estejam habilitadas para o emprego industrial, nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000 °C.

Metodologia

Síntese da zeólita ZSM-5

Inicialmente preparou-se uma solução contendo 10g de H₂O e 2,064g de NaOH. Adicionou-se a essa solução 0,455g de aluminato de sódio. Em seguida foi adicionado 54,8g de H₂O e 0,24 g de TPABr. Empregou-se também 13,8g de álcool etílico como co-direcionador de estrutura. Após a completa homogeneização do sistema, adicionou-se 9,0 g de SiO₂, a mistura reacional formada foi mantida sob agitação por 30 minutos. O pH foi ajustado para 11, adicionando algumas gotas de H₂SO₄.

Após a preparação, o gel foi colocado em autoclave de aço inoxidável com cadinho de teflon (80 mL de capacidade), a quantidade de gel utilizada correspondeu a 70% da capacidade do recipiente. Foi então empregada uma temperatura de 150° C por um período de 72 horas.

Após as etapa de cristalização e resfriamento das autoclaves, o material obtido foi lavado com água destilada até se alcançar um pH neutro. Em seguida o material foi transferido para um vidro relógio que permaneceu a uma temperatura de 60°C por 24 horas, afim de que fosse possível desaglomerar o material.

Para finalizar a obtenção da zeólita, foi necessário um tratamento térmico em mufla a 500°C por 5 horas, a fim de desobstruir os sistemas de canais da zeólita ZSM-5, uma vez que no final da síntese o TPABr permanece na estrutura.

Tratamento térmico da zeólita

O tratamento térmico da zeólita foi realizado nas temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1000 °C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min durante 1 hora com o objetivo de investigar o comportamento da estrutura quando submetida a essas temperaturas.

Resultados e Discussão

A Zeólita ZSM-5 obtida inicialmente foi caracterizada através das análises de Difração de raios X (DRX) (Figura 1), Adsorção Física de Nitrogênio pelo método BET (Figura 2) e Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 3) para comprovar sua formação.

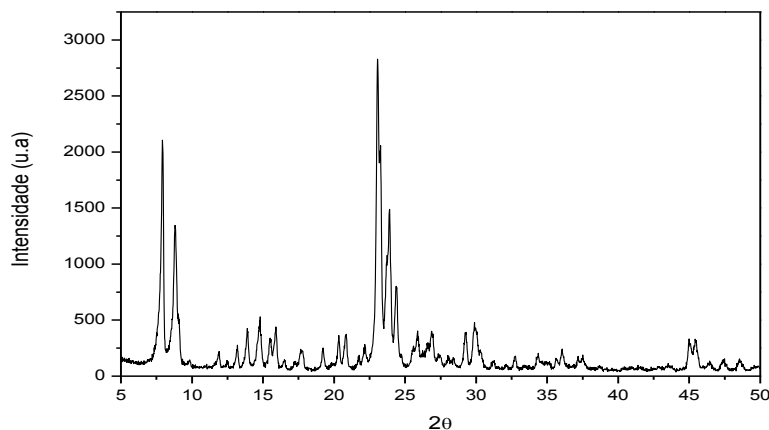


Figura 1 – Difratoograma da Zeólita ZSM-5 sintetizada e calcinada.

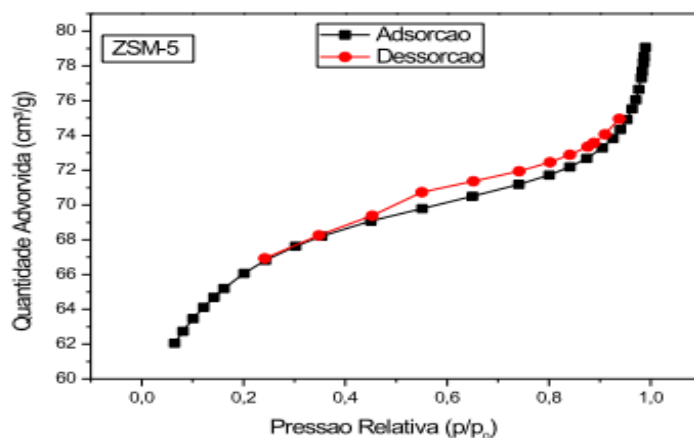


Figura 2 – Isotermas de Adsorção-Dessorção do Nitrogênio para a Zeólita ZSM-5 Calcinada.

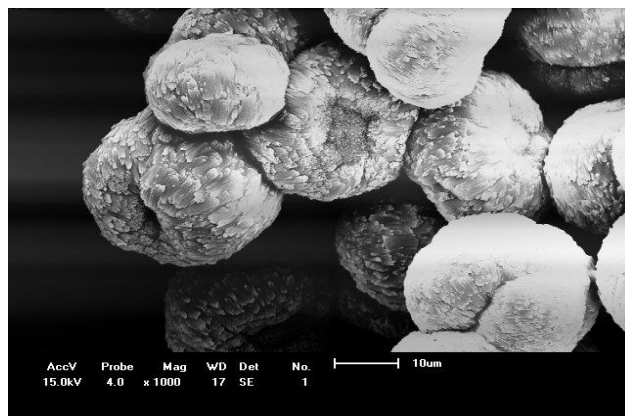


Figura 3 – Microscopia Eletrônica de Varredura da Zeólita ZSM-5.

Na Figura 1 é possível observar as características predominantes da zeólita ZSM-5. Esta apresenta cinco picos bem definidos: um duplete que se localiza em $2\theta = 7-9^\circ$ e um triplete em $2\theta = 23-25^\circ$. Não há presença de fases secundárias na estrutura comprovando que a mesma apresenta somente picos característicos da zeólita ZSM-5. (SILVA, 2012)

Nas isotermas de Adsorção-dessorção do Nitrogênio para a zeólita ZSM-5 calcinada, conforme mostrado na Figura 2, é possível verificar que a forma da curva de adsorção pode ser considerada uma combinação do tipo I e tipo IV de acordo com a classificação da IUPAC, isto indica que a estrutura é microporosa.

A Tabela 1 apresenta os dados de análise textural e parâmetros cristalográficos da zeólita ZSM-5 calcinada que estão em concordância com o IZA (International Zeolite Association).

Tabela 1 – Parâmetros Cristalográficos da Zeólita ZSM-5 Calcinada.

Zeólita ZSM-5 Calcinada				
S_{BET} (m²/g)	Volume de Microporos (cm³/g)	Dimensão de cela unitária (Å)		
		a	b	c
224	0,12	22,439	20,258	13,434

A morfologia característica da zeólita ZSM-5 é evidenciada na figura 3, onde é possível observar um aglomerado de partículas com crescimento uniforme e formatos esféricos aproximados, conforme descrito por Ramya et al., 2012.

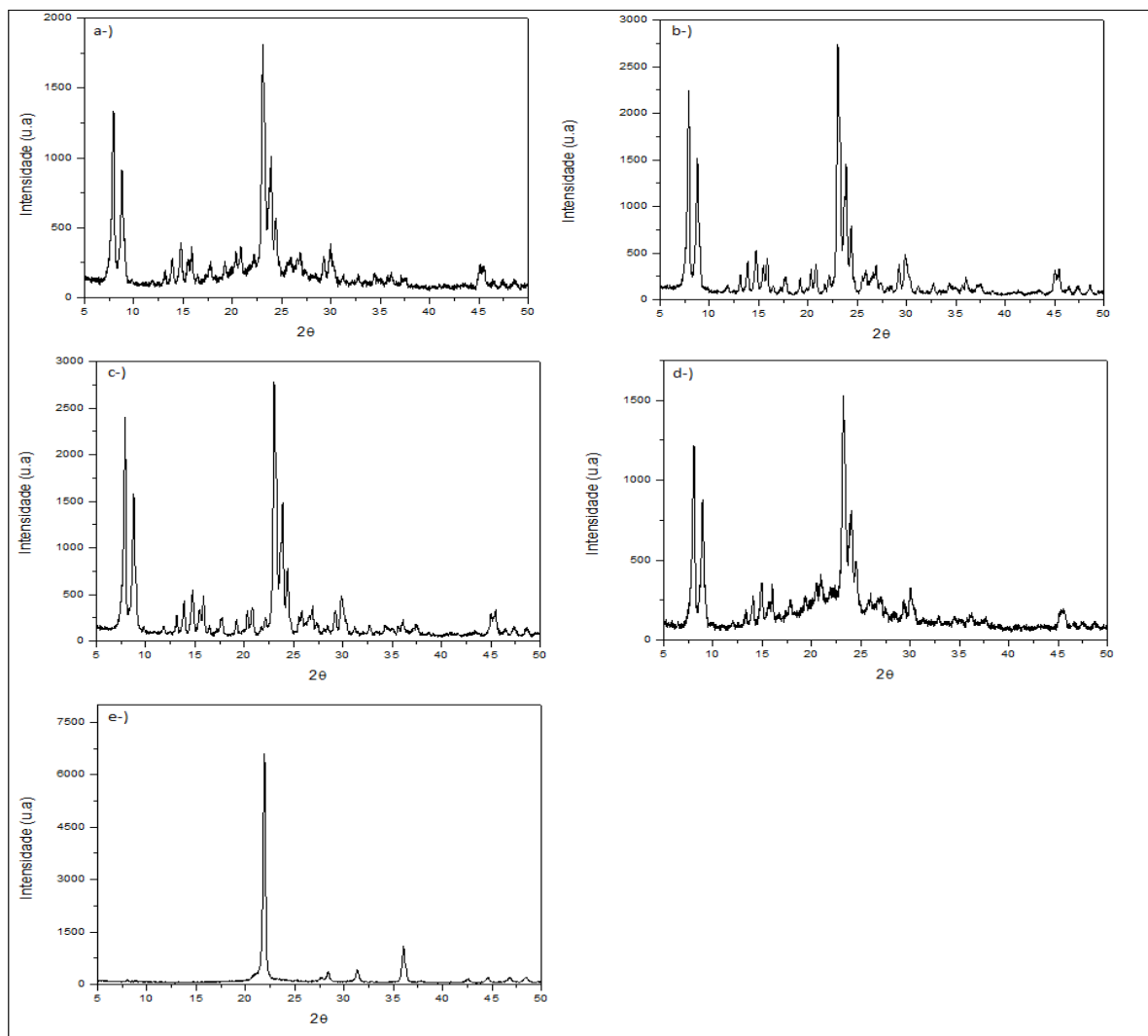


Figura 4 – Difratoogramas de raios X para o tratamento térmico da Zeólita ZSM-5 a-) 600°C b-) 700°C c-) 800°C d-) 900°C e-) 1000°C

Na Figura 4 é possível observar o comportamento e evolução após os tratamentos para a zeólita ZSM-5 em diferentes temperaturas. Verifica-se a partir da Figura 4 (a), (b) e (c), que ocorre um aumento significativo nas intensidades dos picos característicos da zeólita ZSM-5, característico após o tratamento térmico. Na Figura 4 (d) na qual a zeólita foi submetida à temperatura de 900°C ocorre uma modificação mais significativa e uma redução na intensidade, podendo então perceber que houve uma diminuição em sua cristalinidade. Na Figura 4 (e) verificou-se o desaparecimento da fase característica da zeólita ZSM-5, não sendo possível identificar seus picos característicos, evidenciando então que esta foi comprometida, formando fases distintas com picos relacionados à fase de quartzo, conforme verificado na carta PCPDFWIN 03-0420.

Conclusões

As análises de Difração de raios X, Microscopia Eletrônica de Varredura e Adsorção Física do Nitrogênio pelo método BET, comprovaram a formação da estrutura cristalina da zeólita ZSM-5.

As análises de Difração de raios X realizados na zeólita após cada tratamento térmico evidenciou um aumento de cristalinidade até 800°C, diminuindo então a partir dessa temperatura até não ser possível mais identificar a zeólita ZSM-5 à 1000 °C.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH-25/ANP/Petrobras e a CAPES pelas bolsas concedidas e o apoio financeiro da PETROBRAS.

Referências Bibliográficas

E. L. Foletto, N. C. Kuhnen, H. J. José, **Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre**. Cerâmica v. 46, p. 300, 2000.

GIANETTO, G; **Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**, Ed. Caracas, 1990.

GRECCO, Saulo de Tarso Figueiredo; RANGEL, Maria do Carmo; GONZÁLEZ, Antonio Urquieta; **Zeólitas hierarquicamente estruturadas**. Quim. Nova v.36. n. 1, 2013.

LUNA, Fernando. **Modificação de zeólita para uso em catálise**. Química Nova, Campos dos Goytacazes, v. 24, n. 6, p.885-892, 2001.

LUZ, Adão Benvindo Da. **Zeólitas: propriedades e usos industriais** – Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

RAMYA, G.; SUDHAKAR, R; AMALA INFANT JOICE, J.; RAMAKRISHNAN, R.; SIVAKUMAR, T. **Liquid hydrocarbon fuels from jatropha oil through catalytic cracking technology using AIMCM-41/ZSM-5 composite catalysts**. Applied Catalysis A: General, v 433-434, p.170-178, 2012.

SILVA, E. D. **Formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5 – Avaliação do método de preparação e do potencial como catalisador ácido através do craqueamento de cicloexano**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade de São Carlos – UFSCAR, São Carlos – SP, 2012.

SILVESTRE, A. H. O. , VIEIRA, E. B. , BARRETO, L. S. **Importância das Zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leite fluidizado (fcc)**. Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense v. 2, n. 1, p. 63-75, 2012.