

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



TÍTULO DO TRABALHO:

SÍNTESE DA MEMBRANA ZEOLÍTICA ZSM-5/ γ -ALUMINA POR PORE-PLUGGING

AUTORES:

Janaina Rafaella Scheibler, Meiry Gláucia 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.

SÍNTESE DA MEMBRANA ZEOLÍTICA ZSM-5/ γ -ALUMINA POR PORE-PLUGGING

Abstract

Zeolite membranes of the MFI type are materials made of a ceramic layer under a layer of zeolite ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-Five). The zeolite membranes are a promising technology, due to features such as hydrophobic properties, high thermal and mechanical stability, and therefore presents potential applications normally in: gas separation, pervaporation, in catalytic reactors, in the dehydration of alcohol, separation of gas molecules, separation of isomers or chemical processes, including esterification reactions. In this regard, it is essential to study the preparation of these materials routes in order to develop products with quality and low cost. Therefore, this study aims the synthesis of zeolitic membrane pore-plugging method means that it is a new technology for growing zeolite crystals within pores of an alumina substrate until complete blockage of the pore zeolitic material. This pore filling process leads to the formation of a continuous film of zeolite on alumina, yielding a thin, defect free layer of zeolite, on the porous support chosen. In this work the following materials were developed: ZSM-5, γ -alumina ceramic membrane and the zeolite membrane ZSM-5/ γ -alumina. The zeolite ZSM-5 was synthesized through hydrothermal method based on a patent (No. 8,506,248). The γ -alumina ceramic membrane was prepared from the ceramic powder forming technique, and subsequently subjected to a sintering temperature of 1000 °C/1h. The preparation of ZSM-5 zeolite membrane/ γ -alumina was made based on the pore-plugging method interruption 9 consecutive hours after the first 8 hours of synthesis. The samples were characterized with techniques of X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The experimental results allow several conclusions about the development of materials: zeolite ZSM-5, membrane γ -alumina and zeolite ZSM-5 ceramic membrane/ γ -alumina. The XRD pattern showed crystalline peaks characteristic of ZSM-5 compared to the standard. The result obtained by XRD to γ -alumina ceramic membrane showed the formation of peaks characteristic of aluminum oxide, relating to phase range. From the X-ray diffraction, it can be said that the employed synthesis method, the pore-plugging was effective in obtaining the membrane, as it showed a satisfactory formation of the zeolite layer on the result of the XRD of ZSM-5 zeolite membrane/ γ -alumina. The micrographs from the SEM analysis conducted on the obtained zeolite ZSM-5 membrane/ γ -alumina showed a surface crack-free, completely covered by the layer of zeolite ZSM-5.

Keywords: ZSM-5 zeolite membrane, γ -alumina.

Introdução

De acordo com Pierotti (2002), membranas zeolíticas são materiais compostos por um suporte poroso e um material cristalino (zeólitas) que é essencialmente contínuo sobre os poros do suporte, que pode ser meso ou macroporoso (γ -alumina, α -alumina, titânio ou aço inoxidável), de geometria plana ou tubular e proporciona resistência mecânica à membrana. O filme zeolítico, é que realiza a separação, enquanto o suporte utilizado oferece resistência mecânica, com pouco efeito sobre a separação (HUANG et al., 2013).

As membranas apresentam vantagens, tais como: seu baixo custo operacional à longo prazo; a sua estabilidade química e térmica; economia de energia e seletividade; entre outras (AGUADO et al., 2009). Os processos que utilizam membranas na separação são eficazes, em comparação com a destilação convencional e processos de adsorção (HUANG et al., 2012).

Membranas zeolíticas são aplicadas normalmente na desidratação do álcool, separação de moléculas de gás, separação de isômeros ou em processos químicos, incluindo reações de esterificação (DROBEK et al., 2012).

O principal objetivo na preparação de uma membrana zeolítica, é gerar uma camada zeolítica fina e livre de defeitos, sobre o suporte poroso escolhido. No entanto, nem sempre é possível conseguir um crescimento uniforme da zeólita sobre o suporte, e devido a isto, muitas vezes obtêm-se uma membrana com defeitos, ou fissuras, que poderão levar a um baixo desempenho em uma aplicação de separação (MIACHON et al., 2006).

Giroir-Fendler et al. (1996) e Uzio et al. (1994), informaram sobre uma nova idéia em crescer cristais de zeólitas dentro dos poros de um substrato de cerâmica de alumina, até bloqueio completo do poro pelo material zeolítico. O processo levou à formação de um filme contínuo da zeólita sobre a alumina, obtido através do método de “pore-plugging”.

No método pore-plugging, há uma interrupção na síntese após as primeiras 8 horas, onde a autoclave contendo o material é retirada da fonte térmica, e posta à temperatura ambiente por 9 horas consecutivas, quando então retorna à temperatura de síntese. Essa interrupção da síntese hidrotérmica mostra um efeito positivo, de acordo com a literatura (UZIO et al., 1994; MIACHON et al., 2006; MIACHON et al., 2007; LI et al., 2008).

Assim, a presente pesquisa tem por objetivo, desenvolver um processo de síntese de membrana zeolítica do tipo MFI, através do uso do método de síntese pore-plugging para obtenção de membranas seletivas e livres de defeitos, para aplicação em permeação gasosa.

Metodologia

Síntese da zeólita ZSM-5

Materiais: Sílica Aerosil 380 (SiO_2 , Evonik); Aluminato de Sódio (NaAlO_2 , [Al: 50-56%], Fe máx. 0,05% e [Na: 40-45%], Aldrich); Hidróxido de Sódio (NaOH , 97% Vetec); Brometo de Tetrapropilamônio - TPABr ($(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{NBr}$, 99,9%, Aldrich); Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,8%, Vetec); Água Destilada; Ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 98%, Vetec).

Procedimento Experimental: Este procedimento está baseado em uma patente (nº 8506248) registrada por LAU, 1987 e em artigo de MIGNONI et al., 2007. Preparou-se uma solução contendo NaOH e aluminato de sódio. Em seguida foi TPABr e como co-direcionador de estrutura empregou-se $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, após a completa homogeneização do sistema adicionou-se SiO_2 e a mistura reacional formada foi mantida sob agitação por 30 min. O pH foi ajustado com H_2SO_4 para um valor de 11. A mistura reacional foi cristalizada a 150 °C por um período de 72h. O material obtido, foi lavado e seco. O produto final calcinado a 500 °C por 4 horas, com o objetivo de desobstruir os sistemas de canais da zeólita ZSM-5, uma vez que, no final da síntese o TPABr permanece na estrutura da zeólita.

Preparação da membrana cerâmica (γ -alumina)

Materiais: Sulfato de Alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16(\text{H}_2\text{O})$) PA (A 1000 5G (Almatis, Inc)); PABA (Ácido Para-Aminobenzoico); Álcool Etilico (Vetec, PA ACS (Etanol) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$); Agente lubrificante: Ácido Oleico; Água Deionizada.

Procedimento Experimental: A fase cristalina γ -alumina foi obtida pela decomposição térmica do sulfato de alumínio, em um forno mufla, a uma temperatura de 1000 °C, utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/ min durante 2 horas. Foi produzida uma dispersão de 200 mL contendo a seguinte composição: 40% de alumina; 0,2% de PABA (dissolvido em álcool); 0,5% de ácido oleico (lubrificante) e 59,3% de álcool etílico. A mistura passou por um processo de moagem e secagem. A conformação do suporte γ -alumina, foi obtida utilizando 3g do material. Esta quantidade foi prensada por 4 e sinterizada a uma temperatura de 600°C por 1 hora. Foi obtido então um disco da membrana cerâmica (γ -alumina), com 3,2 mm de espessura e 28 mm de diâmetro.

Preparação da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -ALUMINA e ZSM-5/ α -ALUMINA) por método pore-plugging

Procedimento Experimental: membranas cerâmicas γ -alumina e α -alumina, foram inseridas separadamente em autoclave com a mistura reacional de síntese para obtenção da zeólita ZSM-5 em estufa a uma temperatura de 150 °C à uma pressão autógena. A duração do tratamento foi de 76 horas com interrupção às 8 horas de síntese, quando a autoclave foi retirada da estufa por um período de 9 horas consecutivas. Após esse período a autoclave foi inserida novamente na estufa a uma temperatura de 150 °C, onde permaneceu por mais 59 horas. Após a síntese, o material foi lavado e seco.

Caracterização

Os materiais obtidos foram caracterizados através das técnicas de Difração de Raios X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Resultados e Discussão

Zeólita ZSM-5

Difração de raios X (DRX): Na Figura 1, é apresentado o difratograma da zeólita ZSM-5 calcinada.

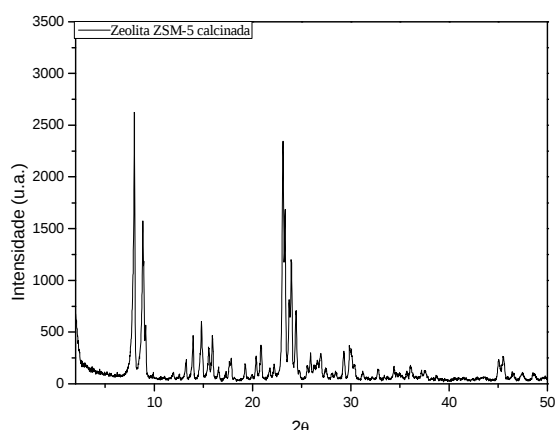


Figura 1: Difratograma da zeólita ZSM-5 calcinada.

Na Figura 1 é possível perceber a formação da estrutura da zeólita ZSM-5, pela existência de cinco picos principais e mais intensos, onde dois picos localizam-se em $2\theta = 7-9^\circ$ (duplete) e três picos

em $2\theta = 23-25^\circ$ (triplete) (PERA-TITUS et al., 2008). Observa-se também que na estrutura analisada não há presença de fases secundárias, apenas picos característicos da fase zeolítica ZSM-5.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Nas Figuras 2 e 3 observam-se as imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura da zeólita ZSM-5 calcinada em magnitudes de 500x e 3000x respectivamente.

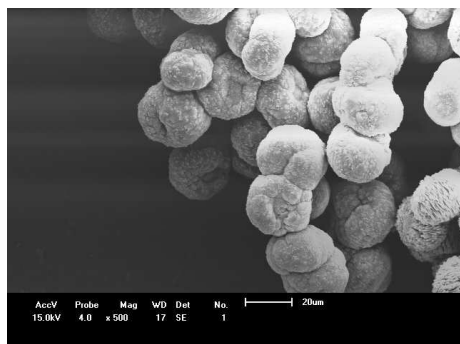


Figura 2: Imagem da zeólita ZSM-5 em magnitude 500x.

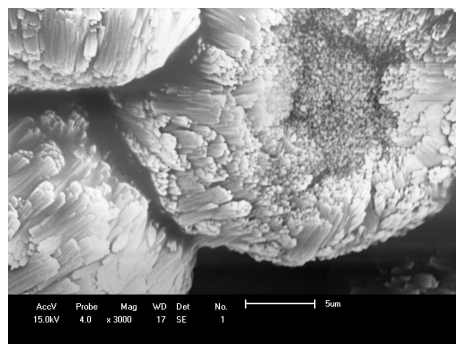


Figura 3: Imagem da zeólita ZSM-5 em magnitude 3000x.

Observa-se por meio das imagens da zeólita ZSM-5 (Figura 2 e 3) aglomerados e/ou agregados de pequenos cristais, de partículas com tamanho médio de 20 μm . Nota-se um crescimento e distribuição uniformes com aspecto morfológico regular, de formato aproximadamente esférico com algumas aglomerações de cristais em forma de placas. É possível perceber o fenômeno do intercrescimento de cristais, o qual é típico das zeólitas ZSM-5 (RAMYA et al., 2012).

Membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina) obtida pelo método pore-plugging

Difração de raios X (DRX): Na Figura 4, é apresentado o difratograma da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina) obtida por pore-plugging. Essa análise foi feita na parte superior da membrana, a fim de verificar se houve o crescimento efetivo da zeólita ZSM-5, sobre a superfície da membrana cerâmica (γ -alumina). Os picos característicos da zeólita ZSM-5 estão identificados com o símbolo (*), enquanto os picos com características da fase γ , estão simbolizados como (γ).

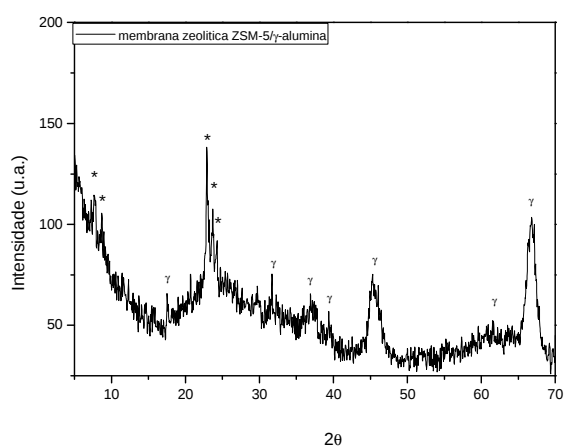


Figura 4: Difratograma da membrana (ZSM-5/ γ -alumina), obtida pelo método pore-plugging.

Na Figura 4, é possível verificar pequenos picos localizados em $2\theta = 7-9^\circ$, característicos do duplete da zeólita ZSM-5, e em $2\theta = 23-25^\circ$, onde geralmente é situado o triplete característico. Ao

comparar com o difratograma da Figura 1 para a zeólita ZSM-5 sintetizada, observa-se picos menos intensos, bem como a presença predominante de uma fase amorfa característica da fase gama. Fica evidente que o método por preenchimento de poros, é um método favorável à formação da estrutura MFI.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): Na Figura 5 é apresentada a imagem para a amostra da membrana zeolítica ZSM-5/ γ -alumina após a síntese pelo método pore-plugging.

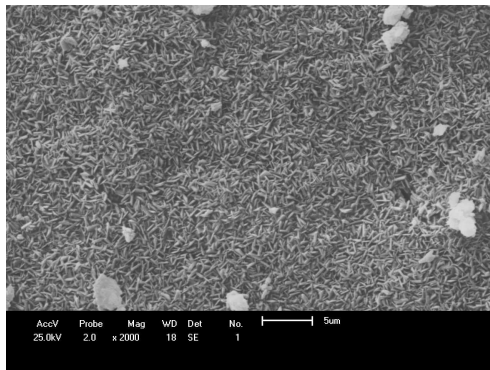


Figura 5: Imagem da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina) produzida pelo método pore-plugging.

A partir da micrografia, nota-se a presença predominante da camada zeolítica, sendo possível observar apenas a presença de cristais de zeólita ZSM-5 em grande quantidade. Isto demonstra que a síntese foi suficiente para a formação significativa de uma camada zeolítica sobre a superfície da membrana cerâmica por ter havido a formação de muitos cristais.

Conclusões

A partir da difração de raios X, foi possível verificar que o método de síntese empregado, foi efetivo na obtenção da zeólita ZSM-5. O difratograma apresentou picos característicos de uma zeólita ZSM-5 quando comparada ao padrão.

Para o método pore-plugging, utilizado como técnica para obtenção das membranas zeolíticas, pode se dizer que é um método promissor, pois mostrou uma formação satisfatória da camada zeolítica no resultado do DRX da membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina). A análise por MEV realizado na membrana zeolítica (ZSM-5/ γ -alumina), demonstrou uma superfície sem fissuras.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao PRH-25/ANP/UFCG, Petrobras.

Referências Bibliográficas

AGUADO, S.; GASCÓN, J.; JANSEN, J. C.; KAPTEIJN, F. Continuous synthesis of NaA zeolite membranes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 120, p. 170 - 176, 2009.

DROBEK, M.; MOTUZASA, J.; LOONB, M. V.; DIRRIX, R. W. J.; TERPSTRA, R. A.; JULBEA, A. Coupling microwave-assisted and classical heating methods for scaling-up MFI zeolite membrane synthesis. **Journal of Membrane Science**, v. 401, p. 144–151, 2012.

GIROIR-FENDLER, A.; PEUREUX, J.; MOZZANEGA, H.; DALMON, J.-A. Characterisation of a zeolite membrane for catalytic membrane reactor application. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 101, p. 127-136, 1996.

HUANG, A.; WANG, N.; CARO, J. Seeding-free synthesis of dense zeolite FAU membranes on 3-aminopropyltriethoxysilane-functionalized alumina supports. **Journal of Membrane Science**, v. 389, p. 272–279, 2012.

HUANG, A.; LIU, Q.; WANG, N.; TONG, X.; HUANG, B.; WANG, M.; CARO, J. Covalent synthesis of dense zeolite LTA membranes on various 3-chloropropyltrimethoxysilane functionalized supports. **Journal of Membrane Science**, v. 437, p. 57–64, 2013.

LAU, L. Y.; BR PI 8506248, 1987.

LI, Y.; PERA-TITUS, M.; XIONG, G.; YANG, W.; LANDRIVONA, E.; MIACHON, S.; DALMON, J.-A. Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Genesis of the zeolite material. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 973–981, 2008.

MIACHON, S.; CIAVARELLA, P.; DYKA, L. V.; KUMAKIRI, I.; FIATY, K.; SCHUURMAN, Y.; DALMON, J.-A. Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Specific transport and separation properties. **Journal of Membrane Science**, v. 298, p. 71–79, 2007.

MIACHON, S.; LANDRIVON, E.; AOUINE, M.; SUN, Y.; KUMAKIRI, I.; LI, Y.; LI, O. Y.; PACHTOVÁ PROKOPOVÁ, O.; GUILHAUME, N.; GIROIR-FENDLER, A.; MOZZANEGA, H.; DALMON, J.-A. Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Preparation and morphological characterization. **Journal of Membrane Science**, v. 281, p. 228–238, 2006.

MIGNONI, M. L.; DETONI, C.; PERGHER, S. B. C. Estudo da síntese da Zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, p. 45-48, 2007.

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

PERA-TITUS, Y. L. M.; XIONG, G.; YANG, W.; LANDRIVONA, E.; MIACHON, S.; DALMON, J.-A. Nanocomposite MFI-alumina membranes via pore-plugging synthesis: Genesis of the zeolite material. **Journal of Membrane Science**, v. 325, p. 973–981, 2008.

PIEROTTI, K. D.; JULIEN, D. J. ST. Zeolite membrane and a process for the production thereof. U.S. Patent 6.440.885 B1, 2002.

UZIO, D.; PEUREUX, J.; GIROIR-FENDLER, A.; DALMON, J.-A.; RAMSAY, J.D.F. Formation and pore structure of zeolite membranes, **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 87, p. 411-418, 1994.