

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Otimização do processo de síntese da estrutura TON

AUTORES:

Laryssa Plentz Gomes Vasconcelos¹; Maritza Montoya Urbina¹; Antônio Osimar Sousa da Silva¹;
Laís Renise Ávila Sarmiento². Amanda Adriane Tamarindo de Souza²

INSTITUIÇÃO:

¹Universidade Federal de Alagoas
Centro de Tecnologia
Engenharia Química
Programa de Pós-graduação em Engenharia Química

²Universidade Federal de Alagoas
Centro de Tecnologia
Engenharia Química
Laboratório de Sínteses de Catalisadores

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE SÍNTESE DA ESTRUTURA TON

Abstract

ZSM-22 is a high-silica zeolite with a one-dimensional microporous structure, which exhibits remarkable performance as a selective form catalyst in industrial reactions. Due to the fact that ZSM-22 is a metastable phase, the occurrence of contaminant phases or even the presence of amorphous material in its structure from syntheses performed in static systems is common. In this work it is proposed to develop a route of ZSM-22 synthesis from the dry gel method using a reaction mixture containing crystallization seeds, performing modifications in the diaminoethane / SiO_2 molar ratio (0.15, 0.3, and 0.6), in the molar ratio OH^- / SiO_2 (0.1 and 0.2) and time (12-72 h). The obtained material was characterized by X-ray diffraction (XRD), surface area analysis (BET), thermogravimetric analysis (TG-DTG) and desorption at programmed temperature (TPD- NH_3) methods.

Introdução

Os catalisadores zeolíticos são aluminossilicatos cristalinos que apresentam diferentes estruturas, com tamanhos de poros seletivos a reagentes, compostos intermediários e ainda a produtos, o que permite uma característica de propriedade de seletividade de forma. A estrutura desse material, sua acidez e ainda a capacidade de modificação, permitem que eles sejam bastante utilizados como catalisadores na indústria petroquímica, especificamente, no refino do petróleo (LUNA, 2001).

O método industrial que é utilizado para a produção de zeólitas é o método hidrotérmico, onde água é utilizada como o solvente da reação (VIEIRA, 2014). Porém, outro método de síntese que vem ganhando destaque é o método de transporte em fase vapor, também conhecido como método do gel seco, onde a solução aquosa do direcionador orgânico é depositada no fundo da autoclave e não adicionado diretamente na preparação do hidrogel.

A zeólita ZSM-22 é muito promissora como catalisador seletivo em refinarias de petróleo e indústrias petroquímicas, em processos como isomerização, e reações com olefinas leves (JAMIL, 2016). Essa zeólita apresenta uma estrutura que é codificada pela sigla TON, estrutura esta que apresenta um sistema de canais de poros unidimensional compostas por anéis de 10 membros apresentando diâmetros de poro elíptico de 0,46 x 0,57 nm e com o tamanho de cristais na gama de 0,5-2 μm (WEN, et. al., 2014).

A ZSM-22 apresenta uma estrutura metaestável, por isso é usualmente sintetizada em sistemas apresentando alta agitação para evitar a formação de fases concorrentes na estrutura formada, como é o caso da cristobalita e da ZSM-5, ou até mesmo evitar a formação de material amorfo (SOUZA, et. al., 2017). Outras rotas de síntese vêm sendo estudadas e se mostraram eficientes para a produção como é o caso da síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas (MURAZA, et. al., 2015), a utilização de líquidos iônicos na composição do gel precursor da ZSM-22 (LOPES, et. al., 2015) e a partir do método do gel seco, como estudado por Wen, et al., 2014.

Dentro deste contexto, esta pesquisa está direcionada na otimização da síntese da ZSM-22 a partir do método do gel seco, variando alguns parâmetros de síntese como a composição do gel utilizado e o tempo de cristalização. Os materiais obtidos foram submetidos a processos de caracterização a partir de análises de difração de raio-X (DRX), análise de área superficial (BET), análise termogravimétrica (TG -DTG) e dessorção à temperatura programada (TPD- NH_3).

Metodologia

Os reagentes utilizados para a síntese da ZSM-22 foram: sulfato de alumínio (Merck, 51-59%), sílica coloidal AS-40 (Aldrich, 40%), hidróxido de potássio (Sigma-Aldrich), diamino-hexano (Aldrich, 99%) e água destilada.

As sementes utilizadas para as sínteses posteriores da ZSM-22 foram sintetizadas através do método hidrotérmico, em reator Parr (modelo 4848 Reactor Controller) a 160°C, com a composição do gel: 27 HDMA : 12 K₂O: 1,00 Al₂O₃ : 90 SiO₂: 3600 H₂O.

As amostras de ZSM-22 foram sintetizadas a partir da variação da razão HDMA/SiO₂ (0,15; 0,3 e 0,6), razão Si/Al (SAR) (90 e 150), variação da temperatura (140 e 160 °C), sendo então gerado o planejamento experimental das sínteses realizadas conforme a Tabela 1.

Tabela 1. Planejamento experimental das sínteses

Código da Síntese	Composição do gel				Temp. (°C)	Sementes (%)
	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	OH-/SiO ₂	HDMA/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂		
Z1	90	0,1	0,15	40	160	10
Z2	90	0,1	0,3	40	160	10
Z3	90	0,1	0,6	40	160	10
Z4	90	0,1	0,15	40	140	10
Z5	90	0,1	0,3	40	140	10
Z6	90	0,1	0,6	40	140	10
Z7	150	0,2	0,3	40	140	10

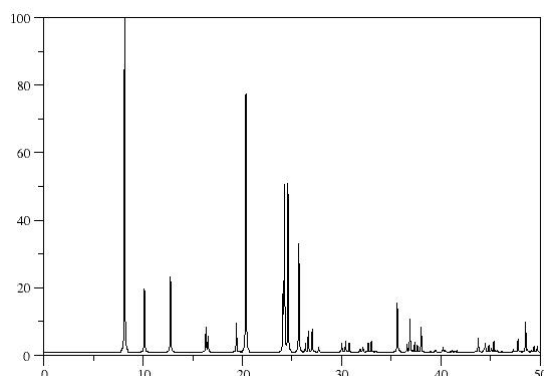
Foi necessário o preparo de quatro soluções para iniciar o procedimento para a preparação do gel precursor da ZSM-22: solução A (hidróxido de potássio em 30% da quantidade total de água); solução B (sulfato de alumínio em 30% da quantidade total de água); solução C (sílica sol em 10% da quantidade total de água) e a solução D (semente em 20% da quantidade total de água).

As soluções foram adicionadas a um béquer permanecendo em agitação até que a mistura estivesse homogênea por aproximadamente uma hora. O gel formado foi colocado a 80°C até a retirada da água superficial fisisorvida. O sólido formado foi então moído através de um moinho (modelo IKA A11 basic). Após o término da moagem do material, o sólido resultante foi então colocado em recipientes de teflon, suspenso em suportes e inseridos em copos de teflon contendo uma solução de direcionador com água destilada na razão de 1:1. Os copos de teflon foram inseridos em autoclaves e submetidos ao aquecimento em estufa com ventilação forçada. Após o tempo, predeterminado, o autoclave era retirado da estufa sendo o material resultante filtrado a vácuo com água destilada até a solução filtrada obter um pH neutro. A amostra, então, era seca em estufa a 100 °C.

AS caracterização das amostras foram realizadas utilizando análises de DRX (modelo XRD-6000), BET (Micromeritics ASAP 2020 com o software versão 3), TG-DTG (modelo DTG 60 da

SHIMADZU) e TPD-NH₃ (de fabricação nacional). Os difratogramas obtidos a partir das análises de DRX foram analisados em comparação com o difratograma padrão encontrado no banco de dados da International Zeolite Association (IZA) para a estrutura TON conforme a Figura 1.

Figura 1. Difratograma comparativo de uma amostra de estrutura TON apresentada pela IZA



Os principais picos analisados para a formação da estrutura TON referente à ZSM-22 estão compreendidos aproximadamente em 18,5-19,5°, 20-21°, 23-25° e 25,1-26,1° graus 2θ. Os cálculos da cristalinidade das amostras, foram realizados utilizando a equação (01):

$$C (\%) = \frac{\sum \text{áreas (amostra)} \times 100}{\sum \text{áreas (padrão)}} \quad (01)$$

Sendo C a cristalinidade da amostra em porcentagem, o numerador da equação é referente ao somatório das áreas dos picos da amostra analisada e o denominador é referente ao somatório das áreas dos picos da amostra padrão que será a amostra que apresente um maior somatório de áreas.

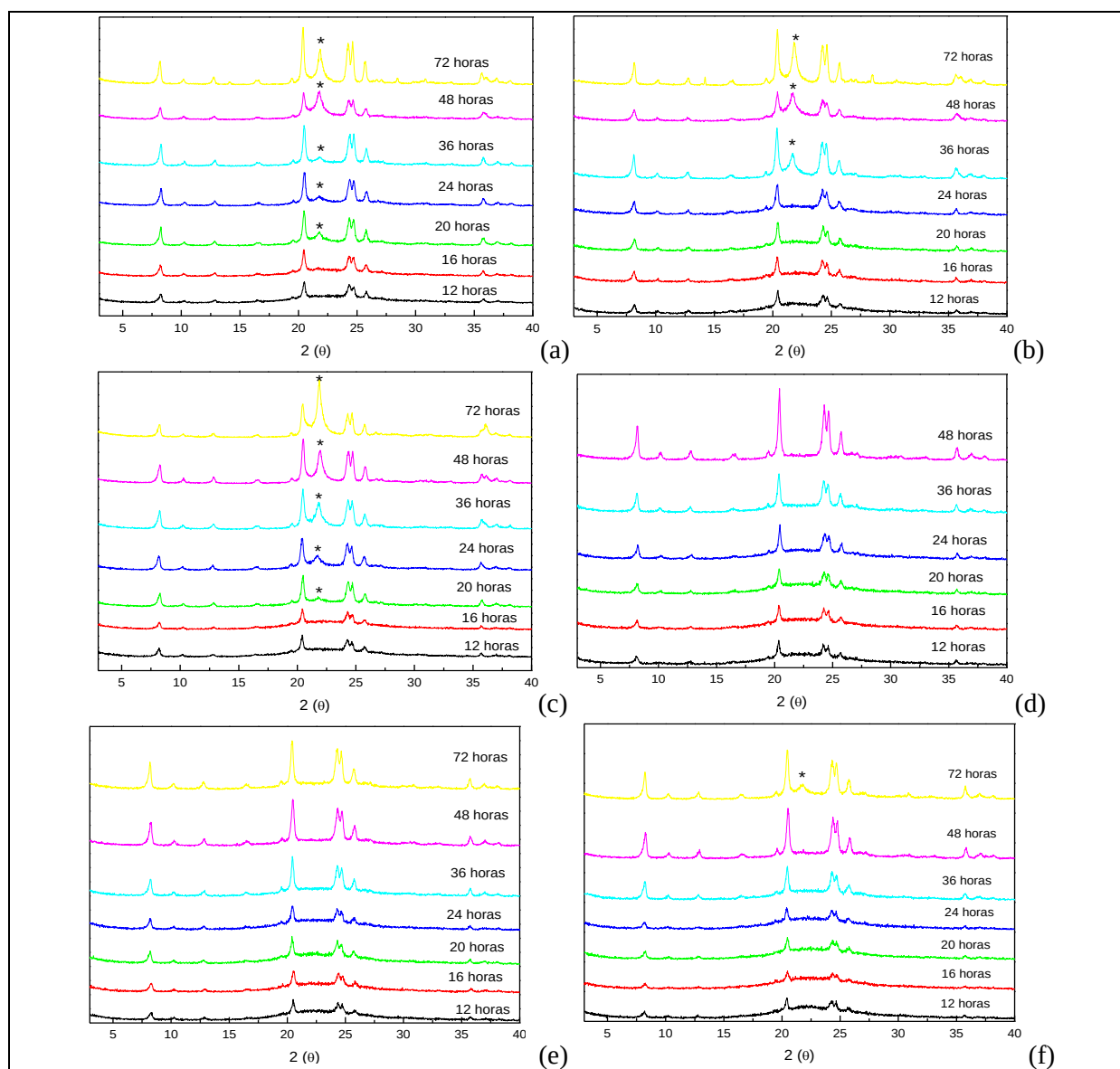
Resultados e Discussão

Na Figura 2, encontram-se apresentados os difratogramas comparativos de todas as sínteses realizadas. A partir dos difratogramas das sínteses realizadas a 160 °C (Z1, Z2 e Z3 respectivamente), pode-se observar que com 12 horas de cristalização as amostras ainda apresentam uma mistura de material amorfo e dos picos característicos da ZSM-22. Com o aumento do tempo de cristalização foi observado um aumento na intensidade dos picos característicos da ZSM-22 enquanto a presença de material amorfo vai diminuindo. Para as sínteses Z1 e Z3 ocorreu a formação de um pico contaminante pertencente à estrutura cristobalita, compreendido entre 21-22,25° a partir de 20 horas de cristalização, enquanto para a síntese Z2 só houve a formação do pico característico da cristobalita a partir de 36 horas.

Para as sínteses realizadas a 140 °C (Z4, Z5 e Z6 respectivamente), observou-se que com 12 horas de cristalização as amostras ainda apresentam uma mistura de material amorfo e dos picos característicos da ZSM-22. O aumento da intensidade dos picos da ZSM-22 aumentou lentamente com o passar do tempo de cristalização, obtendo-se assim uma amostra de ZSM-22 pura sem a presença de material amorfo a partir de 36 horas para as três sínteses. Com o aumento do tempo de cristalização a intensidade dos picos aumentou progressivamente. Nesta figura, pode-se observar, também, que a amostra da síntese Z6, maior razão HDMA/SiO₂, 140°C, 72 horas de cristalização apresentou a formação do pico característico da cristobalita.

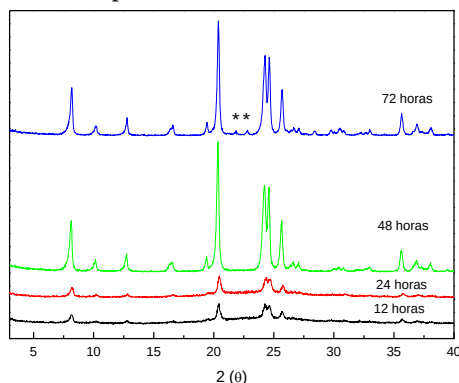
A partir dos difratogramas das amostras, foram então calculadas as cristalinidades relativas das amostras sintetizadas com SAR igual a 90, sendo a amostra da síntese Z4 com 48 horas de cristalização considerada a amostra padrão, tendo em vista que esta apresentou uma maior área dos picos em relação às outras amostras. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 2.

Figura 2. Difratogramas comparativos das sínteses (a) Z1, (b) Z2 ,(c) Z3, (d) Z4, (e) Z5 e (f) Z6 (*: cristobalita).



A partir dos resultados obtidos observou-se que para as sínteses com a mesma temperatura de cristalização, a cristalinidade das amostras foram diminuindo com o aumento da razão HDMA/SiO₂.

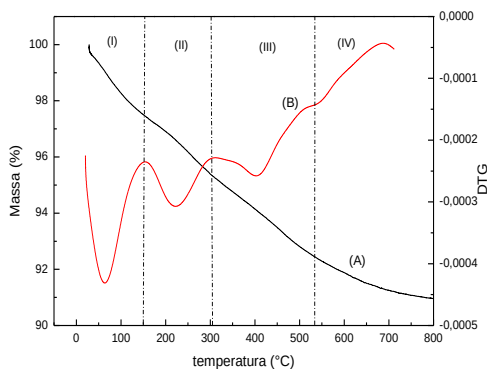
A síntese (Z7) foi realizada modificando a razão silício/ alumínio (SAR) para 150, a razão OH⁻/SiO₂ para 0,2. O gel seco foi colocado em contato direto com a solução de direcionador à 140 °C por 48 horas, obtendo-se assim a amostra com difratograma apresentado na Figura 4. Nesta figura é possível observar que as amostras com tempos de 12 e 24 horas de cristalização apresentaram picos com baixa cristalinidade e ainda em formação, mas é possível observar que os principais picos característicos da ZSM-22 se encontravam presentes no material. A amostra com 48 horas de cristalização apresentou-se com alta cristalinidade e homogeneidade, enquanto a amostra de 72 horas apresentou a formação da contaminação do pico característico da cristobalita, além de ser observado que a intensidade dos picos da ZSM-22 começaram a perder intensidade comparando com a amostra de 48 h.

Figura 4. Difratoograma de raios-x para as amostras sintetizadas com SAR 150, síntese Z7.

Na Figura 5 encontra-se o gráfico referente à análise termogravimétrica da amostra padrão (síntese Z4 com 48 de cristalização), observando-se através da curva (A) que a amostra sofreu uma perda de massa de aproximadamente 9% com o aumento gradual da temperatura até 800 °C. A partir da curva (B) pode-se observar a presença de 4 eventos. O evento I, que ocorre no intervalo de 30-150 °C refere-se à dessorção de água que estava fracamente ligada à superfície da ZSM-22; o evento II ocorrido entre 150-305 °C é referente à dessorção do direcionador orgânico que se encontrava fracamente ligado à superfície da ZSM-22. O evento III, compreendido entre 305-540 °C é referente à decomposição térmica do direcionador orgânico fortemente ligado à superfície e também nos poros da ZSM-22. Já o evento IV que está representado no intervalo de 540-800 °C se refere à perda de água estrutural por condensação dos grupos silanol e à remoção de fragmentos formados a partir do modelo orgânico (SOUSA, et. al., 2017; DEREWINSKI, et. al., 2006).

Tabela 2. Cristalinidade das amostras

Tempo (h)	Z1 (%)	Z2 (%)	Z3 (%)	Z4 (%)	Z5 (%)	Z6 (%)
12	62	63	66	64	52	63
16	72	76	69	63	63	55
20	76	73	73	67	62	62
24	76	79	74	76	64	66
36	83	85	78	80	78	72
48	62	60	77	100	78	80
72	96	83	70		88	77

Figura 5. Curvas de ATG/DTG da amostra padrão.

Na Figura 6 encontra-se o gráfico referente a análise de BET da amostra padrão, observando que a amostra apresentou uma curva de adsorção do tipo (I), que é característica de materiais microporosos. A partir dos dados fornecidos pela análise foi então construída a Tabela 3, obtendo valores aproximados aos encontrados na literatura (DEL CAMPO, et. al., 2017).

Figura 6. Curva de (A) adsorção, (B) Dessorção da amostra padrão.

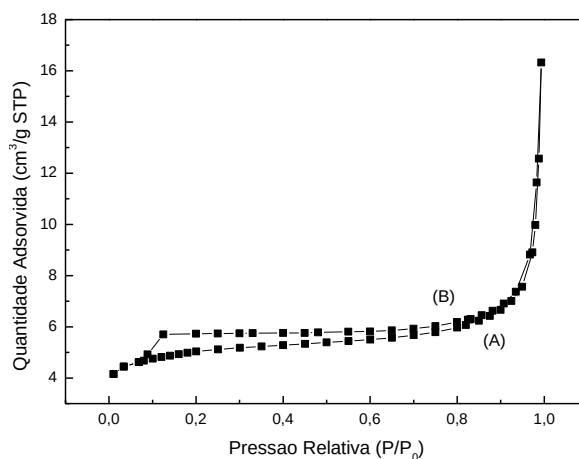
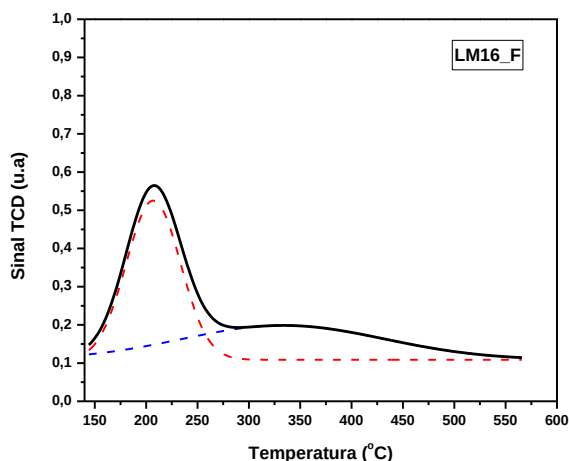


Tabela 4. Dados da análise de BET da amostra padrão

Amostra	Área Superficial m²/g	Área da Superfície Externa m²/g	Área de Microporos m²/g	Volume de Microporos cm³/g
Z6 (72 horas)	47.7247	5.2392	42.4856	0.019800

A Figura 7 apresenta o gráfico referente à análise de TPD-NH₃, podendo-se observar que a amostra apresenta dois picos de acidez. O primeiro pico está compreendido entre 140 e 250 °C representa a presença de sítios fracos no interior dos poros do material enquanto o segundo pico está entre 250 e 500 °C e representa a presença de sítios médios e fortes no material, observando-se assim que a amostra apresenta uma maior intensidade de sítios fracos do que médios e fortes, sendo este resultado coerente com os resultados reportados na literatura (JAMIL, 2016).

Figura 7. Curva de TPD-NH₃ da amostra padrão.



Conclusões

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a síntese da ZSM-22 a partir do método do gel seco apresenta um tempo de cristalização ótimo para a obtenção de uma amostra em sua forma homogênea. Observou-se que para uma mesma temperatura, a cristalinidade das amostras aumenta com o tempo com a diminuição da razão HDMA/SiO₂. Observou-se também que para as sínteses realizadas a 160 °C, com o passar do tempo de cristalização ocorre a formação do pico característico da cristobalita a partir de 20 horas de cristalização, enquanto que para as sínteses realizadas a 140 °C a formação do pico da cristobalita só ocorreu para a amostra com 72 horas com a razão HDMA/SiO₂ de 0,6. Pode-se concluir também que a formação da ZSM-22 em sua forma pura e cristalina foi favorecida com a utilização da temperatura de 140°C e com a razão HDMA/SiO₂ de 0,15, ou seja, os valores mais baixos utilizados para cada parâmetro.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPQE), à CAPES e ao Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat/CTEC/UFAL) pelo auxílio prestado para o desenvolvimento do trabalho.

Referências Bibliográficas

- DEL CAMPO, P., BEATOB, P., REYC, F., NAVARROC, M. T., OLSBYEA, U., LILLERUDA, K. P., SVELLEA, S.; **Influence of post-synthetic modifications on the composition, acidity and textural properties of ZSM-22 zeolite**; Catalysis Today; v. 114; p. 197-204; 2006.
- DEREWINSKI, M., SARV, P., MIFSUD, A.; **Thermal stability and siting of aluminum in isostructural ZSM-22 and Theta-1 zeolites**; Catalysis Today; v. xxx; p. xxx-xxx; 2017.
- JAMIL, A. K., MURAZA, O.; **Facile Control of Nanosized ZSM-22 Crystals Using Dynamic Crystallization Technique**; Microporous and Mesoporous Materials, v. 227; p. 16-22; 2016.
- LOPES, C. W., FINGER, P. H., MIGNONI, M. L., EMMERICH, D. J., MENDES, F. M. T., AMORIM, S., PERGHER, S. B.C.; **TiO₂-TON Zeolite Synthesis Using an Ionic Liquid as a Structure-Directing Agent**; Microporous and Mesoporous Materials; v. 213; p. 78-84; 2015.
- LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U.; **Modificação de Zeólitas para uso em Catálise**; Química Nova; v. 24, p. 885-892; 2001.
- MURAZA, O., LATEEF, A. A., TAGO, T., NANDIYANTO, A. B. D., KONNO, H., NAKASAKA, Y., YAMANI, Z. H., MASUDA, T.; **Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis of Submicron ZSM-22 Zeolites and their Applications in Light Olefin Production**; Microporous and Mesoporous Materials; v. 206; p. 136-143; 2015.
- SOUSA, L. V., SILVA, A. O. S., SILVA, B. J. B., TEIXEIRA, C. M., ARCANJO, A. P., FRET, R., PACHECO, J. G. A.; **Fast synthesis of ZSM-22 zeolite by the seed-assisted method of crystallization with methanol**; Microporous and Mesoporous Materials; v. xxx; p. 1-9; 2017.
- VIEIRA, L. H., RODRIGUES, M. V., MARTINS, L.; **Cristalização Convencional de Zeólitas e Induzida por Sementes**; Química Nova; v. 37; p. 1515-1524; 2014.
- WEN, H., ZHOU, Y., XIE, J., LONG, Z., ZHANG, W., WANG, J.; **Pure-silica ZSM-22 Zeolite Rapidly Synthesized by Novel Ionic Liquid-Directed dry-gel Conversion**; Royal Society of Chemistry; v. 4; p. 49647-49654; 2014.