

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES FÉRRICOS SUPORTADOS EM ZEÓLITA BETA

Rucilana Patrícia Bezerra Cabral¹, Cassandra Lucia Queiroz da Silva¹, Aroldo Félix de Azevedo Júnior¹, Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho²

1 – Rua: Manoel Guimarães de Morais – Nº. 882 – Bodocongó – 58109 - 250 – Campina Grande – PB – Brasil. rucilana@hotmail.com

2 - Universidade Federal de Campina Grande – Centro de Ciências e Tecnologia - Departamento de Engenharia Química - Av. Aprígio Veloso – 882 – Bodocongó – 58109-970 – Campina Grande – PB – Brasil. wilma@deq.ufpb.br

Palavras-chave: Zeólita Beta, Ferro, Troca Iônica

Área do Conhecimento: III - Engenharias

RESUMO

Os catalisadores à base de zeólitas sintéticas são bastante utilizados no refino de petróleo e na indústria petroquímica. A zeólita Beta (BEA), assim como as zeólitas com alto teor de silício, é um catalisador importante devido à sua estabilidade térmica e ao tratamento ácido, pela sua elevada força ácida e hidrofobicidade. Tem sido usada como catalisador no craqueamento e isomerização de frações de petróleo. Atualmente estão sendo usadas zeólitas, como suporte de catalisadores da indústria do petróleo, considerando que estas apresentam acidez mais elevada. Uma possível alternativa para a reduzir o preço do catalisador utilizado na isomerização de parafinas, é obtê-lo com metais a baixo custo, como o Fe. Foram realizadas sínteses do suporte de zeólita Beta com uma razão molar $TEA_2O/Al_2O_3=12,5$, onde a fonte direcionadora foi o hidróxido de tetraetilamônio. Para a troca iônica do sódio por ferro foram utilizadas inicialmente, três soluções trocadoras de $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ com concentrações de 1,0M; 0,1M e 0,01M. Foram realizadas análises de DRX e MEV, as quais confirmaram a cristalinidade e o tamanho de partícula. Foram realizadas

análises por fotometria de chama onde se verificou a troca do sódio por ferro na BEA.

ABSTRACT

Synthetic zeolites based catalysts have been quite used in the petroleum refining and petrochemical industry. The zeolite Beta (BEA), as well as zeolite with high silicon tenor, is an important catalyst due its thermal stability and acid treatment, because of its high acidity and hydrophobic. It has been used as catalysts in cracking and isomerization of petroleum fractions. Now zeolites are being used, as support of catalysts of the elaborates of the petroleum, considering that these present higher acidity. A possible alternative to reduce the price of the catalyst used in paraffin isomerization is to get it with low cost metals, as the Fe. Synthesis on zeolite Beta support were done at $TEA_2O/Al_2O_3=12,5$ where the directions source was the tetraethylammonium hydroxide. For the ioning change on the sodium into Fe, was used at first, three fluids which change $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ with concentrations of 1,0M; 0,1M and 0,01M. Analysis of XRD and SEM were done which confirmed how crystal clear it is and the size of its particle. Analyses of flame photometric were also done with the objective of verifying in changing sodium into Fe in BEA.

INTRODUÇÃO

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos (principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio), estruturadas em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($T=Si, Al, B, Ge, Fe, etc.$) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio. Sua estrutura [1] apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorbatos e sais.

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais. Zeólitas possuem: (a) alta área superficial e capacidade de adsorção; (b) propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas; (c) uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; (d) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e (e) uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma [2].

As zeólitas sintéticas tiveram o seu primeiro uso comercial nos processos catalíticos de craqueamento de petróleo, em substituição aos catalisadores amorfos de sílica-alumina.

Quando os metais são suportados em zeólitas, pode-se obter o metal altamente disperso e ter-se um melhor controle na seletividade dos produtos na reação.

Além das propriedades de seletividade de forma, as zeólitas possuem alta capacidade de troca iônica, a qual pode ser usada não só para introduzir o metal ativo, mas também para gerar um catalisador bifuncional. As principais propriedades das zeólitas são: alto grau de desativação, canais de tamanho uniforme, adsorção de gases e vapores, baixa densidade, grande volume poroso e atividade catalítica. [3]

O uso da zeólita Beta vem adquirindo atualmente grande interesse, uma vez que já

foi observado [4] que esta zeólita produz mais olefinas na conversão de frações de GLP e um maior rendimento relativo de isobutano que as zeólitas convencionais. Durante trinta anos, a zeólita Beta [5] vem sendo a única zeólita conhecida que contém um sistema tridimensional de canais de poros grandes, circunscrito por anéis de 12 tetraedros, que pode ser sintetizada diretamente com uma relação Si/Al consideravelmente alta.

O trabalho visa preparar a zeólita Beta com relações molares $TEA_2O/Al_2O_3=12,5$, utilizando hidróxido de tetraetilamônio, como direcionador e realizar a troca do cátion de compensação, sódio, por ferro, utilizando o Nitrato de Ferro como solução trocadora. Com o intuito de reduzir mais, os custos da zeólita Beta na sua forma.

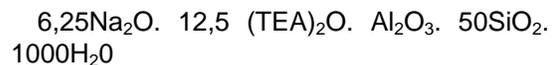
METODOLOGIA

Preparação do catalisador.

Foram realizadas sínteses com relações molares $TEA_2O/Al_2O_3=12,5$, utilizando hidróxido de tetraetilamônio, como direcionador, com 4 dias de cristalização e temperatura de cristalização constante de $130^\circ C$

A síntese, na forma sódica da zeólita Beta, foi realizada baseada no procedimento utilizado por CARVALHO [6], efetuando-se porém, sem agitação das autoclaves, durante o período de cristalização.

Foram utilizados os seguintes reagentes: Sílica amorfa aerogel, marca AEROSIL 200 (Degussa); Aluminato de sódio, 54% Al_2O_3 , 41% Na_2O em peso, fórmula: $NaAlO_2 \cdot 0,125 Na_2O \cdot 0,025H_2O$ (Riedel-de-Haen); Hidróxido tetraetilamônio (TEAOH) 20% aquoso (Sigma). As quantidades de reagentes foram adicionadas de tal forma a se obter, após a síntese, cristais de zeólita com a relação molar TEA_2O/Al_2O_3 e Na^+/SiO_2 de 12,5 e 3,1 respectivamente. A composição molar da mistura reacional utilizada na síntese da zeólita Beta, está representada na seguinte equação:



O gel reacional foi preparado a partir de quantidades determinadas dos reagentes: 8,4702g de H₂O, 1,5144g de NaCl, 0,4884g de NaAlO₂, 47,7428g de TEOAH, 7,7844 de SiO₂, obedecendo-se à seguinte metodologia: inicialmente, dissolveu-se o cloreto de sódio em toda a água empregada, na mistura reacional. Em seguida, foi dissolvido o aluminato de sódio na solução anterior. Posteriormente, adicionou-se o direcionador (TEAOH) e, por último, foi adicionada, lentamente, a sílica sob agitação cuidadosa com um bastão de vidro, obtendo-se ao final 66g de gel. Este gel foi colocado em dois autoclaves e cada um foi colocado em torno de 33g do gel, em seguida foram colocados na estufa a 130° C para a cristalização. Ao término do tempo pré-estabelecido, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriados em água corrente. As amostras foram colocadas em cubetas para serem centrifugadas e foi adicionado solução saturada de NaNO₃ quente para auxiliar a precipitação. Em seguida os sólidos foram lavados com álcool e água e centrifugados até obter-se o pH da solução sobrenadante em torno de 8,0. Os sólidos foram secos em estufa a 110°C por um período de, aproximadamente, 3 horas. Após secagem a zeólita encontrava-se na sua forma sódica com o direcionador ocluído em seus poros.

Troca iônica

Para a troca iônica do sódio por ferro, utilizou-se as amostras na forma sódica e não calcinadas (com o direcionador ocluído em seus poros), foi adicionado à 2g da zeólita Beta, 20ml de soluções de Nitrato de Ferro [Fe(NO₃)₃·9H₂O] a 0,1 e 1M, e sob agitação constante, foram realizadas trocas a 25°C por um período de 4 horas, conforme procedimento adotado por RIBEIRO [7].

Após a troca de cada material ser efetuada, este foi centrifugado, lavado com água deionizada e novamente centrifugado, e o material resultante (zeólita β) foi acondicionado para análise.

Difração de raios-X (DRX).

O equipamento utilizado para análises quantitativas foi o difratômetro RIGAKU – Rotaflex RU – 200 B, com

radiação CuKα (λ=1,5418nm) gerada a 40KV e 40mA.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura – PHILIPS, modelo XL. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador.

Análise química por fotometria de chama

Para a abertura das amostras, a massa seca foi dispersa em 2ml de água destilada, adicionando-se 2ml de ácido fluorídrico 40% (HF) e posteriormente, 2 a 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado (H₂SO₄) e em seguida foi posto em um banho de areia por 24 horas a 90°C. Após a digestão total em torno de 24 horas, foi efetuada a transferência da solução para um balão de 25ml. Com esta solução foi realizada análise de Na, por fotometria de chama. Para a análise de sódio foi utilizado o fotômetro de chama que operou com comprimento de onda de 589,6nm, com pressão entre 12,5-13,0 lb/pol², usando Butano como combustível e como oxidante o ar.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Difração de raios-X (DRX).

A partir dos difratogramas da Figura 1 observa-se que o material apresenta uma única fase cristalina corresponde a zeólita Beta.

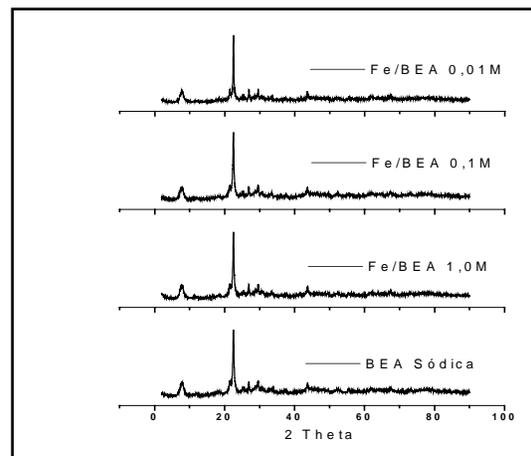


Figura 1: Difratogramas de raios-X da zeólita Beta sódica e trocada.

Foram realizadas análises de DRX antes e após as trocas iônicas, observou-se que não houve alteração na cristalinidade após a troca iônica, bem como não houve presença de outra fase cristalina diferente da zeólita Beta. Isto comprova que, provavelmente, todo o ferro trocado está compensando a carga deixada pelo sódio. Resultados equivalentes foram encontrados por Silva et al. [8].

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Através das micrografias das zeólitas Beta (BEA) original (Figura 2) e trocadas (Figuras 3, 4 e 5) obtida a partir da análise de MEV foi observado que esta zeólita é formada por partículas, com tamanhos médios da ordem de 0,5µm aproximadamente.

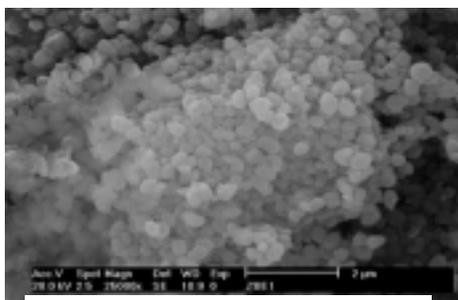


Figura 2 – MEV da BEA Sódica

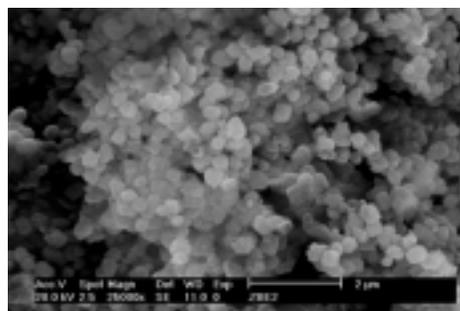


Figura 3 – MEV da BEA trocada a 1,0M

Observou-se também que não houve alteração no tamanho das partículas, após o processo de troca iônica.

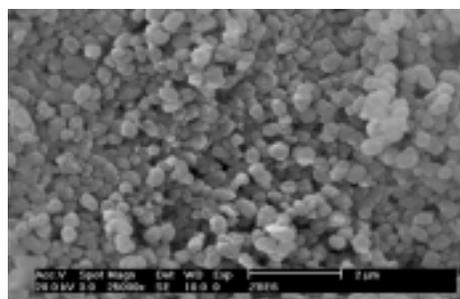
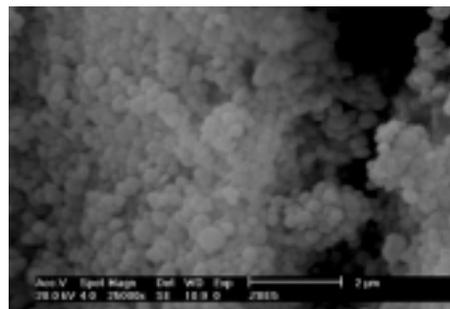


Figura 4 – MEV da BEA trocada a



Análise química por fotometria de chama

As análises por fotometria de chama tiveram o objetivo de verificar a eficiência de troca do sódio por ferro na zeólita. Na Tabela I é possível verificar que, a quantidade de sódio que se encontrava na amostra original foi bruscamente reduzida, quando comparada com as amostras que foram trocadas com as soluções de nitrato de ferro (1,0M; 0,1M e 0,01M). O sódio, antes presente na amostra original, provavelmente migrou para a solução sobrenadante.

Tabela I - Eficiência de troca iônica em função da concentração utilizando-se solução de nitrato de ferro.

Zeólita Beta	Amostra sódica	Amostra trocada com 1,0M nitrato de ferro.	Amostra trocada com 0,1M nitrato de ferro.	Amostra trocada com 0,01M nitrato de ferro.
Concentrado de Sódio (meq-g)	6,6	0,69	0,52	0,31

Observou-se que para as trocas a 1,0M; 0,1M e 0,01M, houve troca do sódio por ferro. Entretanto a troca a 0,01M mostrou-se mais eficiente, considerando que a quantidade de sódio em meq-g foi menor.

O que mostra, ser mais viável trabalhar com concentrações baixas, conforme diz a literatura [9], que afirma que para evitar a hidrólise dos íons do metal, causada por um pH básico da suspensão aquosa da zeólita, deve-se realizar a troca sob diversas condições, dentre elas, trabalhar com soluções muito diluídas (<0,05M). Favorecendo, desta forma, a redução de custos nas reações dos catalisadores suportados

CONCLUSÕES

As amostras sintetizadas em laboratório apresentaram uma única fase cristalina corresponde a zeólita Beta. Não houve alteração na cristalinidade da amostra após a troca do sódio por ferro, bem como não houve presença de outra fase cristalina diferente da zeólita Beta. Isto comprova, que todo o ferro trocado está compensando a carga deixada pelo sódio. Constatou-se ainda, que não houve alteração no grau de cristalinidade das amostras, pois não houve mudança nas intensidades dos picos.

Constatou-se por MEV, que a morfologia das partículas da zeólita Beta apresentou-se de forma ovalada e uniforme, com partículas de tamanho médio de 0,5µm.

Nas análises por fotometria de chama foi possível verificar que, a quantidade de sódio que se encontrava na amostra original foi bruscamente reduzida, quando comparada com as amostras que foram trocadas com as soluções de nitrato de ferro (1,0M; 0,1M e 0,01M). O sódio, antes presente na amostra original, provavelmente migrou para a solução sobrenadante.

AGRADECIMENTOS

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao CT-PETRO, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] P. Gianneto, "Zeólitas: características, propriedades y aplicaciones industriales". *In:*

Síntese de Zeólitas; Editorial Inovación Tecnológica, 1989. cap. 2 e 4.

[2] F. J. Luna e U. Schuchardt, "Modificação de zeólitas para o uso em catálise", Química Nova, Vol. 24, Nº 6, 885-892, 2001.

[3] Araújo, A. S., "Desativação por depósito de coque em catalisadores de craqueamento", Dissertação de Mestrado, UFPB, Campina Grande, 2002.

[4] A. Corma, V. Fornés, J. B. Montón e A. V. Orchillés, "Catalytic Activity of Large-Pore High Si/Al Zeolites: Cracking of Heptane on H-Beta and Dealuminated H-Y Zeolites", Journal of Catalysis, 1987, 107, 288 – 295.

[5] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr and Rosinski "Catalytic Composition of a crystalline zeolite", US Pat. 3308069, 1967; and reissued US Pat. Re 28 341' 1975.

[6] M.W.N.C, Carvalho, "Efeito do teor de direcionador TEA+ nas propriedades da zeólita Beta", Tese de doutorado, São Carlos, UFSCar, 1996.

[7] M. B, Ribeiro, M.W.N.C., Carvalho, "Síntese e Troca Iônica da Zeólita Beta", Campina Grande, UFPB, 1999 (Relatório Final do Projeto de Iniciação Científica – PIBIC/UFPB).

[8] M. A. Silva, , F. Passos e M. Schmal, in Anais do, 11º Congresso Brasileiro de Catálise & 1º Congresso de Catálise do Mercosul – A Catálise no Novo Milênio, 2001, 911 - 915.

[9] R. L. Cordero, "Metales Soportados en Tamices Moleculares", 2º Curso Iberoamericano Sobre Peneiras Moleculares, 91; 93; 95, Maio, 1995.