

ESTUDO DA SÍNTESE DE NANOCATALISADORES

Aluno: José Victor Torres de Azevedo
Orientadora: Maria Isabel Pais da Silva

Introdução

A nanotecnologia é a pesquisa e desenvolvimento da tecnologia na escala de tamanho entre 1 e 100 nm envolvendo a criação e utilização de estruturas, dispositivos e sistemas que possuem propriedades e características inovadoras devido ao seu tamanho.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos com unidades tetraédricas produzindo estruturas de redes abertas que geram um sistema de poros e cavidades com dimensões moleculares. Em geral, a eficiência das zeólitas como catalisadores é relacionada às suas propriedades físico-químicas como a estrutura cristalina, composição química, área específica, entre outras propriedades.[1].

As zeólitas são utilizadas em diversos processos industriais como estocagem de gás, catálise e troca iônica. A estrutura complexa de canais das zeólitas permite que as mesmas apresentem diferentes tipos de seletividade de forma, isto é, de produto, de reagente, e de estado de transição. Sendo assim, a zeólita escolhida corretamente para uma dada reação, pode ser usada diretamente com a finalidade de obter o produto desejado, evitando assim, reações secundárias indesejáveis [3]. A busca por novas propriedades de zeólitas conhecidas continua a ser objeto de pesquisa científica e a última tendência é a síntese de material zeolítico com baixa dimensionalidade (Tosheva e Valtchev, 2005) abrangendo a faixa de 5-100 nm.

Objetivos

O objetivo deste trabalho foi estudar a síntese de zeólitas do tipo ferrierita com tamanho de cristal na faixa nanométrica. Foi avaliada a influência do tempo de síntese na cristalização da zeólita, caracterizando-se as amostras obtidas por técnicas de adsorção física de nitrogênio e difração de raios-X, além do teste catalítico na reação de obtenção de DME e hidrocarbonetos a partir de metanol.

Metodologia experimental

1) Síntese das zeólitas:

ZSM-5

Foi utilizado o método padronizado pela IZA[2] porém com diferente o tempo de síntese:

Temperatura de cristalização: 80 °C

Tempo de cristalização: 48 horas

Ferrierita

Foi utilizado o método padronizado pela IZA[2] porém com diferente tempo de síntese:

Temperatura de cristalização: 180 °C

Tempo de cristalização: 72h.

2) Caracterização das zeólitas:

Propriedades texturais

Para avaliar as propriedades texturais da zeólita foi utilizado o equipamento ASAP 2000 da Micromeritics. A área específica e o volume de poros foram determinados pelos métodos BET e pela construção de um gráfico-t, respectivamente.

Difração de raios-X

A difração de raios-X foi realizada em um difratômetro Miniflex da Rigaku com anodo de Cu. A varredura foi realizada de 5 a 50° com velocidade de 2° min⁻¹.

Teste catalítico

Após ensaios foram fixadas as temperaturas e WSHV para o teste catalítico. O teste foi levado a cabo em um reator de aço com leito fixo utilizando em torno de 0,1g de catalisador. Os testes foram conduzidos a pressão atmosférica, usando N₂ como gás de arraste. A velocidade espacial (WSHV) foi de 156,6h⁻¹ e a temperatura de 350°C. O efluente do reator foi analisado num cromatógrafo gasoso (Varian CP3380) conectado em linha com o reator, tendo um detector de ionização de chama e 2 colunas: Petrocol e HYASED.

Resultados e discussão

Análise Textural

As propriedades texturais das zeólitas sintetizadas estão dispostas na tabela 1. No caso das zeólitas ZSM-5, a amostra FER1 (2 dias) mostrou o menor valor de área específica, 3m²g⁻¹. O valor de área específica destas zeólitas aumentou com o tempo de cristalização utilizado durante a síntese, sendo o maior valor encontrado para a amostra FER4 (10 dias), 336m²g⁻¹. Essa mesma tendência foi observada para as outras propriedades texturais das zeólitas, tais como, a área e o volume de poros. Portanto, a zeólita FER1 (2 dias) praticamente não apresentou porosidade, em detrimento da FER4 que apresentou os valores de 297m²g⁻¹ e 0,138cm³g⁻¹ de área e volume de microporos, respectivamente. Observa-se que as zeólitas FER2 (3 dias) e FER3 (5 dias) mostraram propriedades texturais muito semelhantes entre si e com valores numéricos entre os obtidos para a FER1 (2 dias) e para a FER4 (10 dias).

Tabela 1 Propriedades texturais das amostras das amostras sintetizadas

Amostra	Tempo de síntese (dias)	Área específica (BET) (m ² g ⁻¹)	Área de microporos (m ² g ⁻¹)	Volume de microporos (cm ³ g ⁻¹)
ZSM-5	48	257	217	0,101
FER2	3	190	171	0,080

DRX

Na figura 1 são apresentados os difratogramas de raios-x das zeólitas preparadas. Observa-se que de acordo com a literatura[1] ambos os difratogramas estão condizentes com o que se esperava para cada material.

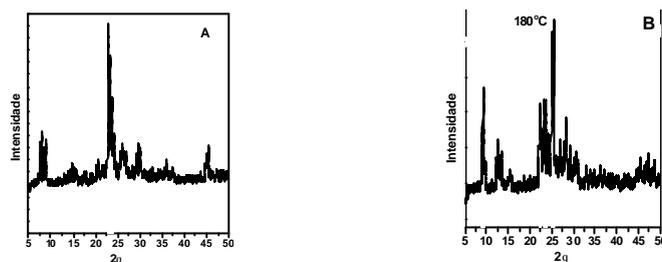


Figura 1 Difratoograma de raios-X da ZSM-5 (A) FER2 (B)

Teste Catalítico

Para o teste catalítico foram realizados experimentos fixando a temperatura e o WHSV, para que assim pudéssemos ter uma medida comparativa entre cada material para a reação de síntese do dimetileter (DME). Como parâmetro também para a comparação foi realizado um teste com a zeólita ZSM-5 comercial (sintetizada do modo convencional). Na figura 1 pode-se observar que a amostra comercial apresentou conversões muito superiores as das amostras sintetizadas, entretanto para as amostras sintetizadas observou-se uma grande seletividade ao DME.

Um provável motivo para a baixa conversão se dá pela formação de coque que se deposita sobre o catalisador, levando à sua desativação [4]. Essa rápida desativação pode ser devida ao fato do catalisador apresentar uma acidez elevada.

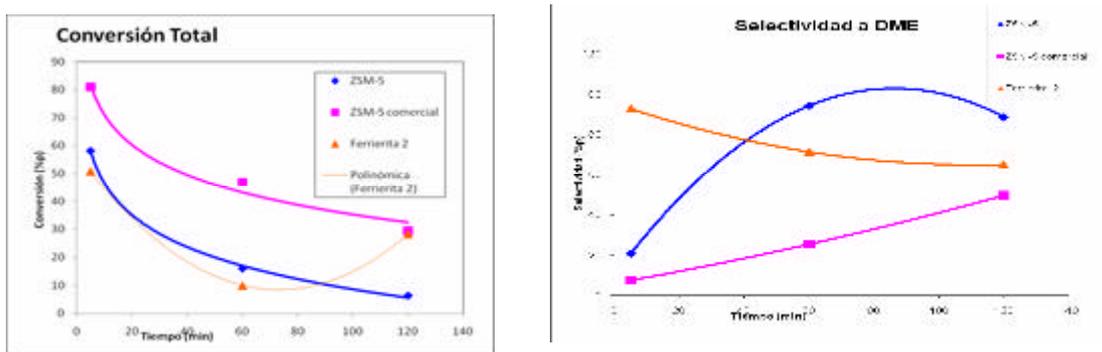


Figura 2 Resultados dos testes catalíticos. Gráfico 1 mostra a conversão total (esq.) e no Gráfico 2 mostra a seletividade ao Dimetil Éter.

Conclusões

Observa-se que as amostras sintetizadas com a variação do método padronizado apresentam uma menor conversão total que a amostra comercial no caso da ZSM-5, entretanto quando analisada a seletividade ao DME verifica-se que as amostras sintetizadas apresentam maior seletividade que a comercial. Uma possibilidade para os diferentes níveis de conversão pode ser relacionada às diferentes propriedades de acidez além das dimensões de canais e cavidades das zeólitas testadas.

Referências

- [1] – Manual CETEM
- [2] – International Zeolite Association - www.iza-online.org
- [3] – CORMA, A. **Chem. Rev.** 97, p. 2373, 1997.
- [4] – LI J., XIONG G., FENG Z., LIU Z., XIN Q., LI C., *Microporous and Mesoporous Materials* 39 (2000) 275 - 280