



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

AVALIAÇÃO ESTRUTURAL DO SUPORTE SILICOALUMINOFOSFÁTICO ATRAVÉS DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X OBTIDO COM DIFERENTES TEMPOS DE SÍNTESE

Henryli Alecrim Sobreira¹, Thaise Gomes Pereira¹, Pedro Augusto de Silva Freitas¹, Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho¹, Kleberon Ricardo de Oliveira Pereira¹

¹ Unidade Acadêmica de Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande-UEPG, Campus I, Campina Grande-PB. E-mail: henrylisobreira@hotmail.com. Telefone: (83)9655 4236

RESUMO

O SAPO-5 é um suporte ácido que, combinado com um componente hidrogenante, constitui um catalisador para o processo de Hidrocraqueamento Catalítico. Os catalisadores silicoaluminofosfáticos têm sido eficazes na isomerização de n-alcenos, na produção do p-xileno e na alquilação dos compostos aromáticos. Contudo, na preparação desses catalisadores, são utilizados longos tempos de síntese, de 18 horas e em alguns estudos relata-se até 6 dias. Devido a este fato, o objetivo deste trabalho foi obter suporte do tipo SAPO-5 e verificar o efeito da redução do tempo de síntese nas propriedades cristalinas do material. Para obtenção do material foi utilizado o método hidrotérmico e tempos de síntese de 18, 12, 6 e 2 horas. Observou-se que o suporte SAPO-5 foi obtido com características idênticas aos convencionalmente preparados, com exceção ao preparado com tempo de 2 horas.

PALAVRAS CHAVE: Catálise, SAPO-5, Preparação.

1 INTRODUÇÃO

Os silicoaluminofosfatos (SAPO's) expõem notáveis propriedades de uso potencial como catalisadores para o Hidrocraqueamento Catalítico (HCC). Nesse sentido, o SAPO-5 pode ser usado como suporte ácido, que impregnado com o componente hidrogenante, a combinação de metais, constitui um catalisador para o HCC (SHUFANG et. al., 2010; ELANGO VAN et. al., 2005).

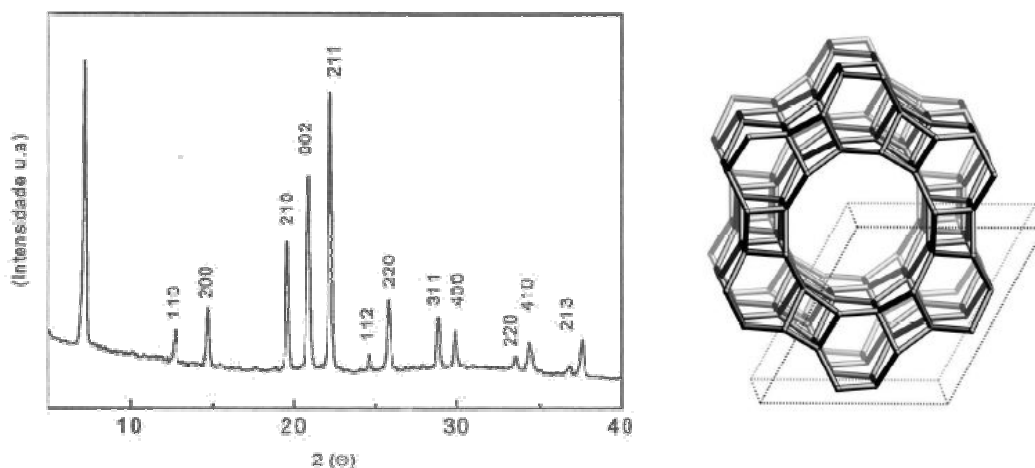
Os catalisadores, utilizados em processo de hidrocraqueamento, são bifuncionais, ou seja, apresentam dois tipos de sítios ativos. O suporte ácido tem a função de craquear a molécula, enquanto que, os metais tem a função de hidrogenar/desidrogenar a mesma. O Níquel e o Molibdênio são os metais com função hidrogenante/desidrogenante e o silicoaluminofosfato (SAPO-5) é o material de caráter ácido que quebra as moléculas no processo de hidrocraqueamento. Os materiais silicoaluminofosfáticos (SAPO's - difratograma padrão e estrutura



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

apresentado na Figura 1) são sintetizados sem cátions alcalinos presentes, usando-se aminas orgânicas e compostas de amônio quaternário como agentes direcionadores. Resultam em materiais com diferenças bastante acentuadas, levando-os a propriedades próprias (BRAGA e MORGON, 2007).

Figura 1 - Difratoograma de Raios-X da amostra padrão e estrutura do SAPO-5.



Fonte: Urbina (1997); IZA-SC (2012).

O SAPO-5 é um material cristalino e microporoso de poro grande, com excelente estabilidade térmica e hidrotérmica e a sua acidez alcança valores intermediários entre os da zeólita e dos AIPO's (aluminofosfatos) (URBINA, 1997).

Diversos trabalhos têm sido realizados (SHUFANG et. al., 2010; ELANGO VAN et. al., 2005; ESWARAMOORTHY; LINGAPPAN, 2004; URBINA, 1997) com objetivo de se obter este tipo de suporte, porém, verifica-se nestes, que foram utilizados longos tempos de síntese, de 18 horas a 6 dias.

Com isso, o objetivo deste trabalho foi obter suporte silicoaluminofosfático, do tipo SAPO-5, com tempo de síntese inferior aos empregados até o momento e avaliar o comportamento estrutural.

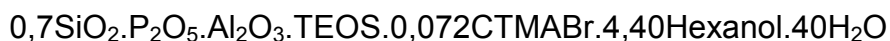


Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

2 METODOLOGIA

2.1 Síntese

A síntese do SAPO-5 foi realizada usando-se o meio-bifásico, baseado na metodologia de Urbina (1997) utilizando a seguinte composição química molar:



Inicialmente adicionou-se pseudoboemita a água deionizada e esta mistura foi posta em agitação até homogeneização em um Becker de teflon. Após a etapa de homogeneização da solução, adicionou-se ácido fosfórico e manteve-se a solução geral em agitação por duas horas. Em seguida foi adicionado trietilamina (direcionador responsável pela geometria do SAPO-5), deixando a solução por mais duas horas em agitação. Ao fim desse tempo, preparou-se uma nova solução composta por CTMABr, TEOS e N-hexanol, adicionando à solução inicial, deixando por mais duas horas em agitação. Concluído o tempo de agitação (total de 6 horas), o gel foi dividido em autoclaves e colocado em estufa a 170 °C, por 18, 12, 6 e 2 horas.

Após o tempo de síntese, as autoclaves foram retiradas da estufa e devidamente resfriadas, a mistura foi filtrada e recebeu lavagens sucessivas com água destilada, para retirada dos reagentes em excesso. O material lavado foi transferido para vidro de relógio e colocado em uma estufa a 70 °C por 24 horas para secagem.

A amostra passou pelo processo de calcinação, para se obter a forma ácida e eliminar o direcionador, este foi realizado em duas etapas:

-Etapa 1: Taxa de aquecimento de 10 °C/min, a partir da temperatura ambiente até 450 °C permanecendo sobre fluxo de nitrogênio com vazão de 100 ml/min durante o tempo de uma hora.



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

-Etapa 2: Após a primeira etapa de aquecimento, substituiu-se o gás nitrogênio por ar sintético à mesma vazão. Aumentou-se a temperatura, com a mesma taxa de aquecimento, até atingir 550 °C, e prosseguiu por 8 horas.

2.2 Caracterização

A análise por difração de raios-X, aplicada na caracterização de sólidos, cumpre o importante papel de informar qualitativa e quantitativamente sobre a estrutura e as fases cristalinas numa amostra. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Através desta técnica, tanto as amostras não calcinadas quanto calcinadas foram caracterizadas.

A análise foi realizada utilizando-se um difratômetro Shimadzu, modelo XRD 600, com fonte de radiação $\text{CuK}\alpha$. Os dados foram coletados na faixa de ângulo 2θ de 5 a 40 graus com velocidade de goniômetro de $2^\circ/\text{min}$.

O percentual de cristalinidade foi calculado através da Equação 1, proposta por Miotto e Machado (2006).

$$\%Cris = \left[\frac{\sum I_a}{\sum I_p} \right] \cdot 100, \text{ onde:} \quad (1)$$

$\% Cris$ – Percentual de cristalinidade.

I_a – intensidade dos picos da amostra.

I_p – intensidade dos picos da amostra tida como padrão.



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas Figuras 2, 3, 4 e 5 são apresentados os difratogramas de raios-X dos suportes não calcinados e calcinados obtidos com tempo de síntese de 18, 12, 6 e 2 horas, respectivamente.

Figura 2 - Difratogramas de Raios-X das amostras SAPO-5 não calcinada e calcinada com tempo de síntese de 18 horas.

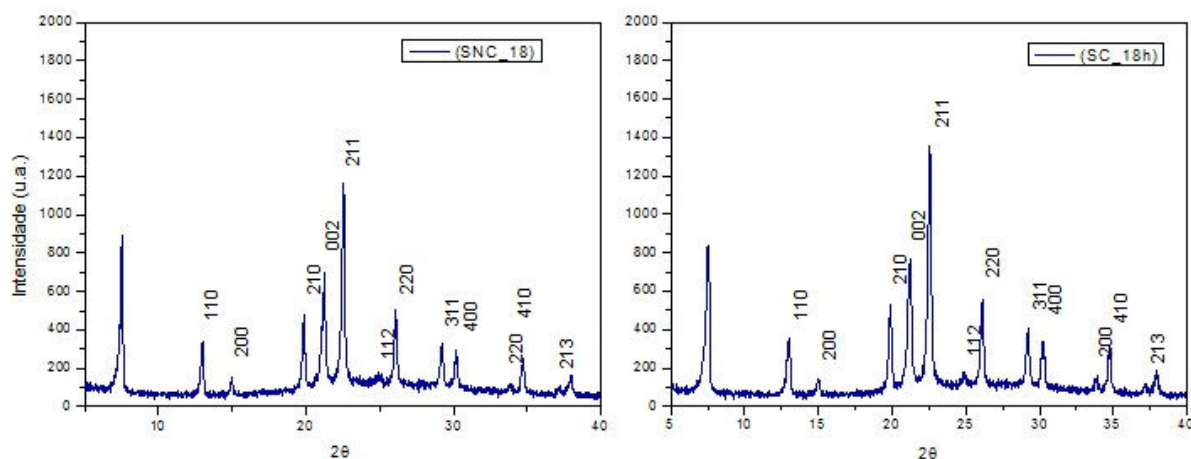
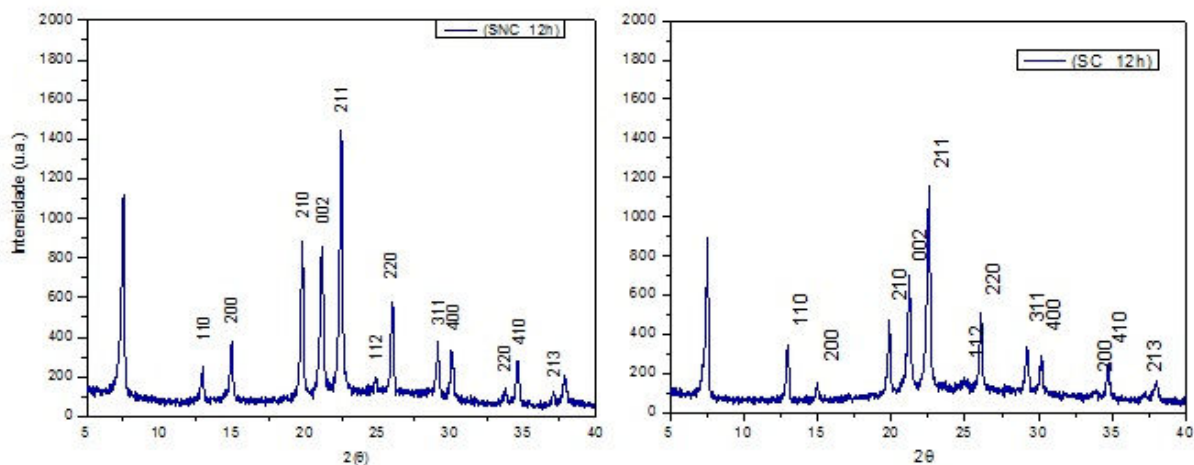


Figura 3 - Difratogramas de Raios-X das amostras SAPO-5 não calcinada e calcinada com tempo de síntese de 12 horas.





Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

Figura 4 - Difratomogramas de Raios-X das amostras SAPO-5 não calcinada e calcinada com tempo de síntese de 6 horas.

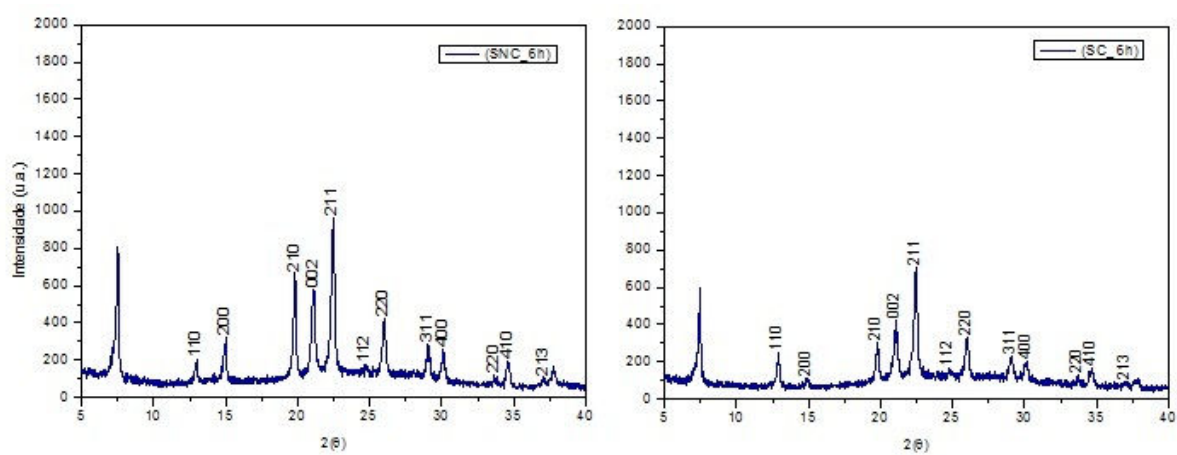
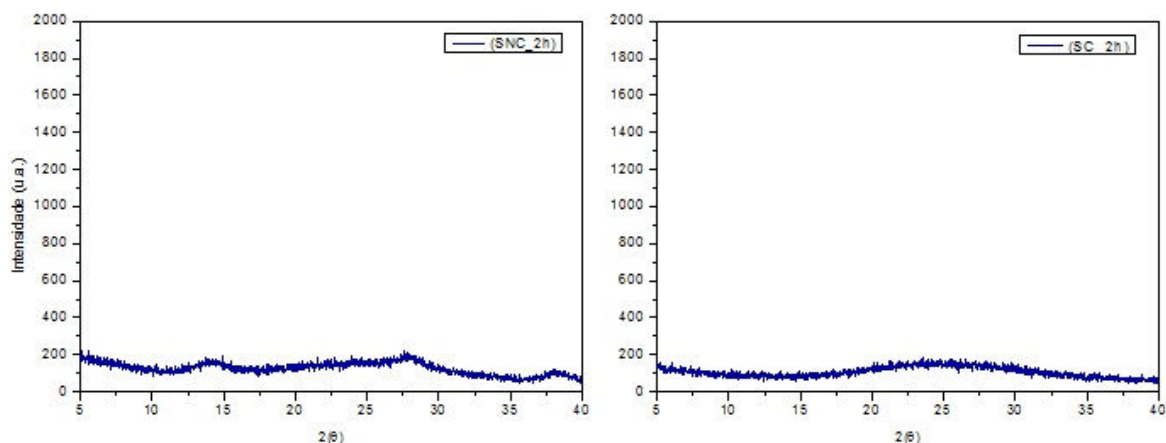


Figura 5 - Difratomogramas de Raios-X das amostras SAPO-5 não calcinada e calcinada com tempo de síntese de 2 horas.



Observa-se através dos difratogramas que os materiais sintetizados apresentaram os picos característicos da estrutura AFI, estando de acordo com o padrão apresentado por Urbina (1997), contudo o suporte com tempo de síntese de 2 horas não apresenta estrutura afim ao padrão adotado, o que comprova que não foi obtido o material esperado.



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

Verifica-se que as intensidades dos picos de difração foram relativamente diminuindo à medida que reduziu-se o tempo de síntese.

Observaram-se ainda picos mais acentuados nas amostras, não calcinadas, com tempo de síntese entre 18 e 12 horas.

Na Tabela 1 são apresentadas as cristalinidades relativas das amostras, onde o somatório dos principais picos de cristalinidade do suporte foi calculado através da equação 1.

Tabela 1 - Cristalinidade relativa das amostras.

Amostra	Σ Intensidade	Cristalinidade (%)
SNC18h	5918,00	100,00
SNC12h	5414,00	91,48
SNC06h	4296,00	72,59
SC18h	3658,00	100,00
SC12h	3314,00	90,60
SC06h	3126,00	85,46

O material obtido com tempo de síntese de 18 horas possui a maior intensidade, e decorrente disso é considerado como sendo 100%. Os restantes dos materiais são de acordo com o valor do SAPO-5 de 18 horas. Observa-se que, com a diminuição do tempo de síntese a cristalinidade do material sofreu uma redução, porém, os picos característicos foram mantidos, com exceção a síntese por 2 horas.



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

4 CONCLUSÃO

Verificou-se que os suportes apresentaram concordância com as fases cristalinas encontradas na literatura, porém foi constatado redução na intensidade dos picos de difração.

Através deste estudo demonstrou-se que foi possível reduzir o tempo de síntese do suporte do tipo SAPO-5, com exceção ao tempo de 2 horas, não sendo este tempo suficiente para formação da estrutura característica ao material silicoaluminofosfático número 5.

REFERÊNCIAS

BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, 2007, p. 178-188.

ELANGOVAN, S. P.; OGURA, O. M.; ZHANG, Y.; CHINO, N.; OKUBO, T. Silicoaluminophosphate molecular sieves as a hydrocarbon trap. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 57, 2005, p. 31-36.

ESWARAMOORTHY, I.; LINGAPPAN, N. Ni–Pt loaded silicoaluminophosphate molecular sieves for hydroisomerisation of n-heptane. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 218, 2004, p. 229-239.

IZA-SC – **IZA Structure Commission**. Acesso em: 15 out. 2012. Disponível em: http://topaz.ethz.ch/IZASC/Atlas_pdf/AFI.pdf

SHUFANG, W.; YANJI, W.; YANG, G.; XINQIANG, Z. Preparation of SAPO-5 and Its Catalytic Synthesis of *p*-Aminophenol. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 31, p. 637-644, 2010.

MIOTTO, D. M. M.; MACHADO, N. R. C. F. Utilização de xisto retornado como matéria prima em síntese de zeólitas. **Acta Science Technology**, v. 28, n.1, 2006, p. 39-45.



Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia/UEPB

URBINA, M. M. **Síntese do silico-alumino-fosfato SAPO-5 em meio aquoso e bifásico, sua caracterização e avaliação catalítica.** Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos. 1997.