

ANÁLISE PRELIMINAR DA ESTABILIDADE TÉRMICA DE ZEÓLITAS Y MODIFICADAS COM DIFERENTES ELEMENTOS DE TERRAS-RARAS PESADOS

Daniel Felipe Jimenez Monteiro
Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFF

Fátima Maria Zanon Zotin
Orientadora, Eng^a. Química, D. Sc.

Flávia Elias Trigueiro
Co-orientadora, Eng^a. Química

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar
Co-orientador, Eng. Químico, D. Sc.

RESUMO

*Este trabalho teve por meta estudar a influência de elementos de terras-raras (TR) pesados na estabilidade térmica de zeólitas tipo TRNaY, sendo uma complementação do estudo apresentado anteriormente ¹, cuja ênfase principal foi analisar o efeito de terras-raras leves na estabilidade térmica dessas zeólitas. Nesta etapa, foram estudadas zeólitas tipo NaY modificadas por troca iônica com os cátions **La, Ce, Tb, Er, Ho e Tm**. As análises foram efetuadas em um analisador diferencial de temperatura, DTA. Confirmando os resultados anteriores, observou-se que a introdução de cátions de TR nas zeólitas promove um aumento da*

temperatura de colapso cristalino. Mais uma vez constatou-se que o aumento na estabilidade térmica da zeólita é praticamente o mesmo, independe da natureza da TR. O teor de Tb só tem influência para teores baixos. Acima de aproximadamente 7% (p/p) não se observa um aumento significativo na temperatura de colapso da zeólita com o aumento do teor desse elemento. Enfim, os resultados do trabalho mostraram que o lantânio pode ser substituído por praticamente qualquer outro terra-rara em zeólita TRNaY, sem prejuízo para a estabilidade térmica da zeólita TRNaY.

1. INTRODUÇÃO

A grande maioria dos catalisadores empregados nas reações de craqueamento do petróleo são compostos por zeólitas tipo Y, trocadas com elementos de terras-raras (TR). Sabe-se que a presença de elementos de terras-raras leves como La, Ce e Nd em catalisadores zeolíticos são capazes de proporcionar uma maior atividade catalítica, bem como o aumento das estabilidades térmica e hidrotérmica ^{2, 3, 4, 5}.

Em um estudo anterior¹ foi analisado o efeito dos TR leves na estabilidade térmica das zeólitas. Concluiu-se que a introdução de um elemento de TR leve proporciona um aumento da estabilidade térmica, independente da sua natureza. Com relação ao teor de TR, verificou-se que, no caso das zeólitas trocadas com lantânio, a estabilidade térmica das zeólitas foi crescente com o aumento do teor de TR.

Como já mencionado¹, inúmeros fatores podem afetar a utilização de zeólitas Y em catalisadores de craqueamento, tais como o grau de troca catiônica, o tipo e valência dos cátions utilizados e, também, a sua distribuição pelos sítios zeolíticos. Entretanto, é de suma importância que o catalisador seja termicamente estável o suficiente para não perder as suas características no decorrer do processo, já que as reações de craqueamento são realizadas entre 500 e 600°C. Além disso, a regeneração do catalisador após a sua desativação, ocasionada pela deposição de coque durante o craqueamento, é realizada através da queima a temperaturas elevadas (cerca de 800°C) ^{6, 7, 8}.

Em vista disso, vários pesquisadores têm conduzido seus estudos no sentido de melhorar as propriedades das zeólitas Y através da introdução de terras-raras. Na literatura existem muitos trabalhos que tratam da influência dos TR leves nas propriedades térmicas das zeólitas. No trabalho anterior¹, ficou claro o efeito do La na estabilidade térmica da zeólita NaY; entretanto, os outros TR leves também apresentaram um grande potencial. No caso das terras-raras pesadas, pouco se sabe sobre sua influência nas propriedades de zeólitas TRY, o que precisa ser investigado, pois misturas tradicionais de terras-raras, ricas em La, Ce e Nd, utilizadas no preparo de catalisadores de craqueamento, podem vir a ser substituídas por misturas de mais baixo custo, contendo também elementos de TR pesados.

2. OBJETIVO

O objetivo do trabalho foi avaliar, de forma mais abrangente, o efeito dos diferentes elementos de terras-raras como lantânio (La), cério (Ce), térbio (Tb), érbio (Er), hólmio (Ho) e túlio (Tm), bem como, o efeito de seu teor, na estabilidade térmica de zeólitas NaY.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Como nos trabalhos anteriores sobre o assunto^{1,9}, foi utilizada uma zeólita tipo NaY; nesta etapa, trocada com soluções de nitrato dos elementos de terras-raras La, Ce, Tb, Er, Ho e Tm, com teores variando de 4 a 14%, seguindo a mesma metodologia de preparo⁹.

A caracterização dos catalisadores consistiu em um estudo envolvendo análises texturais e físico-químicas das zeólitas modificadas. A área específica BET foi determinada por um analisador Gemini 2375, sendo a área microporosa obtida pelo método t, empregando-se a equação de Harkins & Jura¹⁰. A estabilidade térmica das zeólitas foi avaliada por análise térmica diferencial (DTA) utilizando o aparelho STD 2960 *TA Instruments*, em atmosfera de N₂. Os termogramas foram obtidos na faixa de temperatura de 25°C a 1050°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Cerca de 20 mg de amostra foram colocados em um cadinho de platina para a análise. O material empregado como referência foi a α -alumina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Áreas BET e Microporosa

Os dados de áreas específicas BET para as diferentes zeólitas são exibidos na Figura 1. Observa-se que, com a introdução de cátions de TR, ocorre uma diminuição principalmente da área microporosa e, conseqüentemente, uma diminuição da área BET (soma das áreas superficial externa e microporosa). A área superficial externa praticamente não tem seu valor alterado após a introdução de terras-raras.

A área microporosa da zeólita NaY possui um valor próximo a 690 m²/g, enquanto que as zeólitas contendo TR pesados apresentaram valores de

área microporosa na faixa de 585 m²/g, indicando uma diminuição de cerca de 105 m²/g de área com a adição de aproximadamente 10% de TR à zeólita. Tal fato foi mais pronunciado na zeólita contendo túlio, que apresentou uma área BET de, aproximadamente, 520 m²/g, o que corresponde a uma diminuição de 170 m²/g em relação à zeólita inicial.

Da mesma forma que no trabalho anterior ¹, justifica-se a diminuição da área microporosa, provavelmente, devido à tendência dos cátions hidratados de terras-raras ([TR(H₂O)_n]³⁺) ocuparem os canais e microporos da zeólita, por isso a área microporosa é mais influenciada, sendo a área superficial externa pouco alterada.

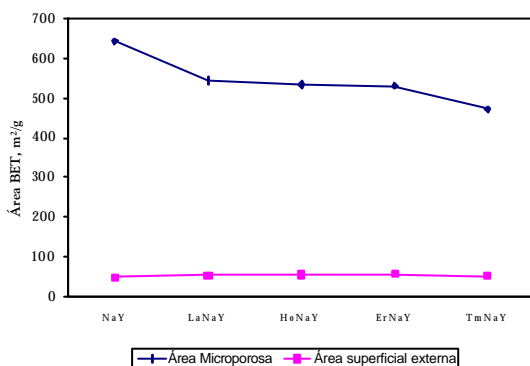


Figura 1 – Influência da introdução de terras-raras, na faixa de 9–11%, nas áreas BET e microporosa das zeólitas.

Um aspecto interessante é que apesar da introdução dos cátions de TR ocasionar uma diminuição de alguns sítios ativos da zeólita devido ao bloqueio parcial dos microporos, os pesquisadores têm observado que a atividade catalítica dessas zeólitas é maior, o que pode estar relacionado à geração de novos sítios ácidos por parte das terras-raras e tem sido objeto de muitos estudos ¹¹.

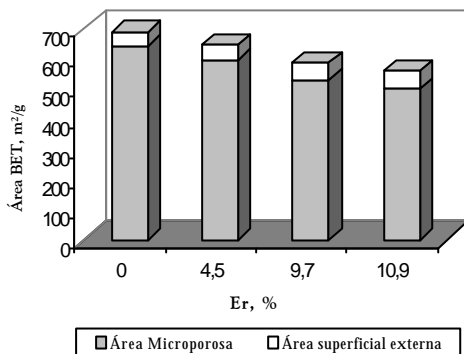


Figura 2 – Influência do teor de Er nas áreas BET e microporosa das zeólitas.

Através da Figura 2, observa-se que, também para terras-raras pesados, conforme o teor de TR aumenta, a diminuição da área microporosa é mais nítida, já que os cátions de TR possuem uma certa preferência em ocupar os canais e microporos da zeólita. Então, a introdução de 4,5% de Er resulta em uma diminuição de cerca de 45 m²/g da área BET, enquanto que com a introdução de 10,9% de Er a diminuição da área BET é mais significativa, atingindo 140 m²/g.

4.2. Estabilidade Térmica

Na Figura 3 exibe-se uma curva obtida através da análise de TG-DTA. Conforme descrito anteriormente¹, o primeiro pico corresponde à perda de moléculas de água das cavidades zeolíticas, é um pico endotérmico. Um segundo pico, também endotérmico, muito largo e fraco, também pode ser visto na faixa de 550-600°C e é atribuído à perda das hidroxilas estruturais das zeólitas. O terceiro pico de alta temperatura, exotérmico, está relacionado ao colapso estrutural da rede zeolítica e foi usado como uma medida da estabilidade térmica das zeólitas.

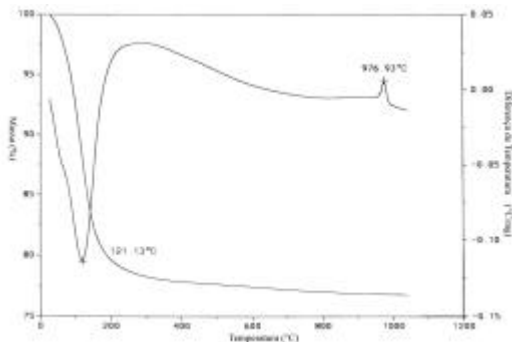


Figura 3 – Curvas típicas de TG/DTA para a zeólita TmNaY 0,5M (8,7%).

Na figura 4 são apresentados os resultados de análise térmica para zeólitas contendo 9–11% de TR, incluindo também os valores obtidos para as terras-raras leves ¹. Verifica-se que a introdução de cátions de TR promoveu um aumento na temperatura de colapso cristalino, ou seja, na estabilidade térmica das zeólitas. Os colapsos estruturais das zeólitas modificadas ocorreram em temperaturas próximas a 980°C, cerca de 95°C acima da temperatura de colapso da NaY (884°C). O efeito dos diferentes elementos de TR foi bastante similar, indicando que praticamente não há influência da natureza dos elementos de TR na estabilidade térmica. Isso significa que, em termos de estabilidade térmica, os elementos TR normalmente utilizados (La, Ce e Nd) podem ser substituídos por outros, inclusive os da fração pesada.

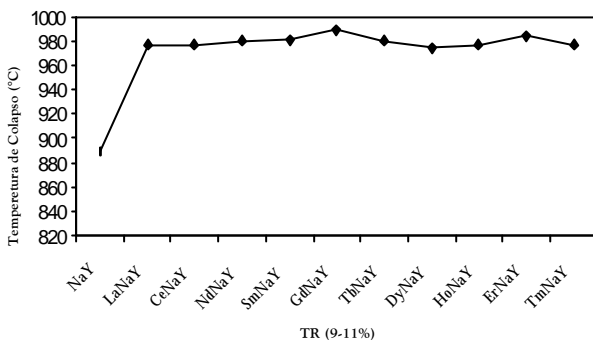


Figura 4 – Temperatura de colapso cristalino das zeólitas TRNaY (9-11%).

Uma possível explicação para esse aumento da estabilidade provocado pela adição de TR à zeólita seria a formação de ligações tipo TR-O-TR no interior das cavidades sodalíticas, as quais estabilizariam a estrutura cristalina ao formar pontes com seus tetraedros estruturais, seguindo o esquema proposto por vários pesquisadores para o La^{10, 12, 13}. O mecanismo proposto para demonstrar a formação de tais ligações foi descrito em trabalho anterior¹. Essas ligações são muito resistentes a tratamentos térmicos a altas temperaturas, e a ruptura das mesmas leva ao colapso da rede cristalina.

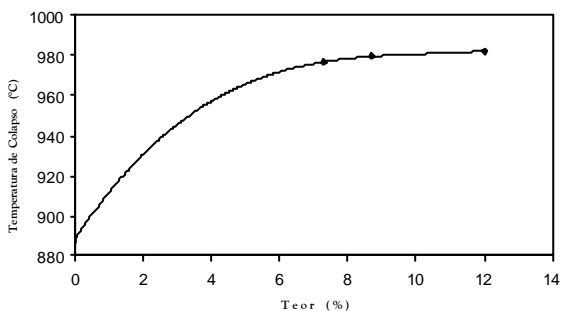


Figura 5 –Influência teor de Tb na temperatura de colapso cristalino das zeólitas.

Na Figura 5 são apresentados os resultados obtidos com zeólitas contendo teores diversificados de térbio. Observa-se a ocorrência de um aumento bastante significativo na estabilidade térmica da zeólita, quando se introduz aproximadamente 7% (p/p) de Tb. A partir daí, um aumento no teor de térbio não representa uma melhora considerável na estabilidade térmica da zeólita TbNaY. Esses resultados são diferentes dos observados para um estudo semelhante envolvendo zeólitas LaNaY ¹. Nesse caso, notou-se um aumento linear da temperatura de colapso da zeólita com o aumento do teor de lantânio. Um estudo mais minucioso sobre o assunto deverá ser realizado antes de se tirar conclusões sobre as diferenças observadas.

5. CONCLUSÕES

Foi observado uma tendência de diminuição da área BET ao introduzir cerca de 10% de cátions de TR pesados nas zeólitas Y, sendo que a área microporosa é mais influenciada do que a área superficial externa. Este efeito é bastante similar ao provocado pela introdução de TR leves realizado no trabalho anterior. Tal fato deve-se à formação de complexos hidratados de TR nos poros e canais das zeólitas. Naturalmente, observa-se uma maior diminuição da área microporosa com o incremento do teor de TR, os quais ocuparão e poderão bloquear uma maior área de poros e canais da zeólita.

Os resultados obtidos através da análise térmica diferencial (DTA) demonstraram a nítida influência da presença dos elementos de TR pesados na temperatura de colapso estrutural das zeólitas. Um aumento da estabilidade térmica foi proporcionado pela troca iônica das zeólitas Y com cátions de TR pesados, tal incremento mostrou-se independente da natureza de TR introduzido. A influência do teor de térbio na zeólita mostrou que para teores acima de 7% (p/p) não se observa um aumento significativo da estabilidade térmica.

Apesar da importância do lantânio em catalisadores de craqueamento já levantada em trabalho anterior ¹⁴, os resultados da análise térmica dos elementos de TR pesados analisados são indicativos de que os elementos Tb, Ho, Er e Tm possuem potencial para proporcionar uma estabilidade térmica, para tais catalisadores, semelhante a dos elementos TR da fração leve como o La, Ce e o Nd.

BIBLIOGRAFIA

1. Monteiro, D. F. J.; Trigueiro, F. E.; Zotin, F. M. Z. & Sousa-Aguiar, E. F. (1999). "Análise Preliminar da Estabilidade Térmica de Zeólitas Y Modificadas com Diferentes Elementos de Terras-Raras", VII Jornada Interna do CETEM, Rio de Janeiro.
2. Trif, E.; Strugaru, D.; Ivan, I.; Russu, R.; Gheorghe, G. & Nicula, A. (1994), "Thermal properties of Y-type zeolites", *Journal of Thermal Analysis*, vol. 41, p. 871-880.
3. Li, C. & Rees, L. V. C. (1986), "The thermal stability of faujasites with different Si/Al ratios". *Zeolites*, vol. 6, p. 60-65.
4. McDaniel, C. V. & Maher, P. K. (1976), "Zeolite Chemistry and Catalysis", Rabo, J. A. Ed., ACS Monograph 171, capítulo 4, p. 285.
5. Rabo, J. A.; Angell, C. L. & Schomaker, V. (1968), Proc. 4th Int. Congress on Catalysis, Moscow.
6. Scherzer, J.; Edwards, G. C.; Baker, R. W.; Albers, E. A. & Maher, P. K. (1971) German Patent 2 125 980.
7. Venuto, P. B. & Landis, P. S. (1968). "Advan. Catal. and Related Subjects", vol. 18, Eley, D. D.; Pines, H. & Weisz, P. B., Academic Press, New York, p. 284.
8. Bremer, H.; Wörke, W.; Schödel, R. & Vogt, F. (1973), "Molecular Sieves", *Adv. Chem. Ser.*, vol. 121, (Meier, W. H. & Uytterhoeven, J. B.), Amer. Chem. Soc., Washington D. C., p. 249.
9. Scheidegger, C. R. T.; Zotin, F. M. Z.; Santos, R. L. C. & Sousa-Aguiar, E. F. (1996). "Estudos Preliminares sobre Propriedades Estruturais de Zeólitas NaY trocadas com Terras-raras", *Anais da IV Jornada Interna do CETEM*, Rio de Janeiro, p. 53-61.
10. Barret, E. P. et al. (1951), *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, p. 373.
11. LEMOS, F.; LOPES, J.M., RAMÔA RIBEIRO, F. e GUISET (1990), M.; *Reactions Kinetics Catalysis Letters*, v. 41, p. 351.
12. Mauge, F. (1984) "Tesis doctoral", Universidad Claude Bernard Lion I, Francia.
13. Ward, J. W. (1976) "Zeolite Chemistry and Catalysis", ACS Monograph 171 (Rabo, J. Ed.), Washington D.C., p. 118.
14. Shiralkar, V. P. & Kulkarni, S. B. (1982) "Thermal and structural properties of rare earth exchanged zeolites", *Journal of Thermal Analysis*, vol. 25, p. 399-407.