

DESIDRATAÇÃO DE ETANOL SOBRE MATERIAL NANOESTRUTURADO DO TIPO LaSBA-15

Geraldo E. Luz Jr.*

Coordenação de Química, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Estadual do Piauí, Campus Poeta Torquato Neto, 64002-150 Teresina - PI, Brasil

Ana C. R. Melo, Stevie H. Lima, Antônio S. Araujo e Valter J. Fernandes Jr.

Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970 Natal - RN, Brasil

Recebido em 6/10/09; aceito em 19/4/10; publicado na web em 20/7/10

ETHANOL DEHYDRATION OVER LaSBA-15 NANOSTRUCTURED MATERIAL. La-incorporated SBA-15 mesoporous molecular sieves (LaSBA-15) were directly synthesized with aim to convert ethanol to ethylene. The samples were characterized by XRD, XRF, nitrogen sorption and acidity, by thermodesorption of n-butylamine. The results have indicated that all the samples have showed high ordered mesostructure with a large average pore size, and that the lanthanum incorporation has caused an increase in the acidity of the SBA-15. The LaSBA-15 samples have improved, with low deactivation rate, the conversion of the ethanol to water, ether, acetaldehyde and ethylene. In addition, they have increased the ethylene selectivity.

Keywords: ethanol dehydration; LaSBA-15; ethylene.

INTRODUÇÃO

A conversão catalítica de alcoóis em hidrocarbonetos e em outros compostos oxigenados, como éteres, foi impulsionada na década de 1970 pela crise do petróleo. Atualmente, a crescente preocupação com as questões ambientais é a principal motivação para pesquisas nesta área. Desde a citada década, vários catalisadores foram estudados, como alumina¹ e a zeólita ZSM-5;² indicando que tal desidratação pode ocorrer sobre sítios ácidos moderados e que a mesma pode ser intramolecular ou intermolecular.¹ A primeira, leva à formação de olefinas;^{2,3} enquanto a segunda, promove a formação de éter.³ Além disso, o álcool pode sofrer desidrogenação sobre sítios básicos com formação de aldeído ou cetona.⁴ Nos últimos anos, peneiras moleculares mesoporosas com excelentes propriedades texturais têm sido utilizadas no desenvolvimento de sistemas catalíticos com sítios ativos bem dispersos.⁵ Estes materiais mesoporosos têm a vantagem de apresentarem uma baixa taxa de coqueamento em decorrência do elevado diâmetro médio de poros. Dentre estas peneiras moleculares, destaca-se a SBA-15, material nanoestruturado com mesoporos unidirecionais organizados de forma hexagonal e interligados por microporos, e que apresenta elevada área superficial e diâmetro médio de poros no intervalo de 2-30 nm.⁶ No entanto, este material não apresenta sítios ácidos na forma de sílica pura. Por conta disto, é comum a impregnação de metais, como as terras raras,^{7,8} como meio de conferir acidez a esta peneira molecular; embora tal processo não seja fácil em virtude da elevada solubilidade dos íons metálicos no gel de síntese (pH < 1).⁸ Baseado nestas informações, este trabalho teve como objetivo avaliar a ação catalítica de materiais nanoestruturados do tipo LaSBA-15 na desidratação de etanol.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese e caracterização dos catalisadores

As amostras de LaSBA-15, com diferentes razões molares Si/La (75, 50 e 25), foram sintetizadas pelo método hidrotérmico com ajuste do pH do gel de síntese a 6, após 24 h de tratamento hidrotérmico,

como proposto por Luz Jr. *et al.*⁹ Para isto, foram utilizados o copolímero tribloco Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) da BASF Co., ácido clorídrico da Vetec, 37%, água destilada, tetraetilortossilicato (TEOS) da Aldrich, como fonte de sílica, e cloreto de lantânio hepta-hidratado (LaCl₃·7H₂O) da AnalaR (BDH), a 99%, como fonte de lantânio. Em todas as amostras foi utilizada a razão molar 1,000 TEOS: 0,015 P123: 2,750 HCl: 166,0 H₂O e a quantidade de LaCl₃·7H₂O necessária para obtenção de cada uma das razões molares Si/La citadas anteriormente. Inicialmente, o P123 foi misturado à solução aquosa de HCl, ficando sob agitação por 3 h a 40 °C. Em seguida, adicionaram-se o TEOS e o LaCl₃·7H₂O. A mistura resultante ficou sob agitação por 24 h a 40 °C. O gel resultante foi transferido para um recipiente de teflon, onde foi mantido em repouso a 100 °C por 24 h. Depois desse tempo, o recipiente foi resfriado à temperatura ambiente, quando, então, o gel teve seu pH ajustado a 6,0 com n-butilamina anidra com o objetivo de facilitar a impregnação do metal, como reportado por Luz Jr *et al.*⁹ Em seguida, foi novamente aquecido a 100 °C e mantido nesta temperatura por mais 24 h, em repouso. O sólido obtido foi filtrado, à temperatura ambiente, lavado com etanol anidro, seco por 48 h e, finalmente, calcinado a 550 °C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL min⁻¹, 10 °C min⁻¹) por 2 h e, por mais 2 h, à mesma temperatura, sob atmosfera de ar (100 mL min⁻¹).¹⁰ As amostras, assim sintetizadas, foram denominadas de La_xSBA-15, onde "x" indica a razão molar Si/La no gel de síntese. Utilizando procedimento semelhante, foi sintetizada uma amostra de SBA-15 sem lantânio, que foi denominada SiSBA-15. Todas as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios-X, fluorescência de raios-X, adsorção/dessorção de nitrogênio e acidez total, pelo método de termodesorção de n-butilamina.¹¹

Desidratação de etanol

Os ensaios de desidratação de etanol foram realizados em uma unidade de avaliação catalítica, modelo TCAT-10, acoplado a um cromatógrafo a gás Varian CP3800, equipado com uma coluna de polidimetilsiloxano (60 m, 0,53 mm, 5 µm) e detector de condutividade térmica. Os testes foram realizados com 60 mg de amostra sob fluxo de H₂ de 37 mL min⁻¹, a 500 °C. Antes de cada ensaio, os catalisadores foram ativados por 2 h sob as mesmas condições de temperatura e fluxo dos testes catalíticos. A identificação dos produtos foi realizada

*e-mail: geraldoeduardo@gmail.com

através da comparação dos tempos de retenção dos picos de cada cromatograma com os tempos de retenção de padrões de etanol, água, éter dietílico, eteno e acetaldeído. Os testes foram conduzidos com todos os catalisadores na forma de pós, com o objetivo de minimizar os efeitos provenientes do transporte interno de massa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos catalisadores

As razões molares reais Si/La obtidas por fluorescência de raios-X, apresentadas na Tabela 1, indicam que o método de síntese com ajuste de pH possibilitou a incorporação de uma considerável quantidade de lantânio na peneira molecular do tipo SBA-15, especialmente na amostra La₂₅SBA-15. Além disso, observa-se que o aumento da concentração de lantânio no gel de síntese favoreceu a incorporação do mesmo.

Tabela 1. Razão molar Si/La nas amostras sólidas LaSBA-15

Amostra	Si/La no gel	Si/La no sólido
La ₇₅ SBA-15	75	319,6
La ₅₀ SBA-15	50	143,9
La ₂₅ SBA-15	25	44,6

Os difratogramas de raios-X de todas as amostras estão apresentados na Figura 1 e demonstram que todas elas apresentam três picos de difração referentes aos planos de difração (100), (110) e (200), característicos da estrutura mesoporosa bidimensional com simetria P6mm, como aquela presente em materiais do tipo SBA-15.⁶ Além disso, houve um aumento da intensidade dos citados picos nas amostras LaSBA-15 em relação à amostra SiSBA-15, indicando que a incorporação do lantânio provocou um aumento da cristalinidade da peneira molecular em questão. Também foi observado o deslocamento do pico referente ao plano de difração (100) para valores menores de 2θ, à medida que a concentração de lantânio nas amostras sólidas aumentou. Tal deslocamento é decorrente do aumento do parâmetro de rede, e pode indicar um aumento do diâmetro médio de poros ou da espessura da parede dos poros.

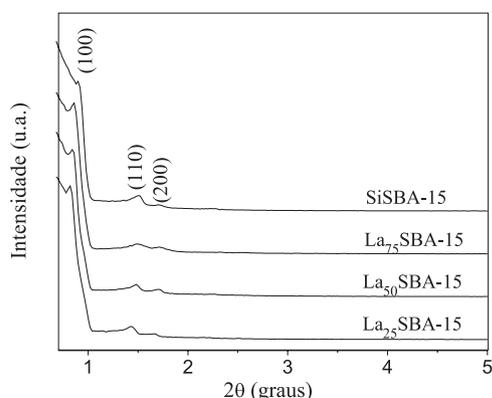


Figura 1. Difratogramas de raios-X das amostras SiSBA-15 e LaSBA-15

As isotermas de adsorção/dessorção de N₂, apresentadas na Figura 2, indicam que todas as amostras apresentaram isotermas do tipo IV com histerese do tipo I, características de materiais mesoporosos com sistema cilíndrico de poros, como a SBA-15.⁶

Os valores da área superficial, diâmetro médio de poros e volume poroso, obtidos a partir das isotermas apresentadas na Figura 2, estão apresentados na Tabela 2, juntamente com os dados do parâmetro de

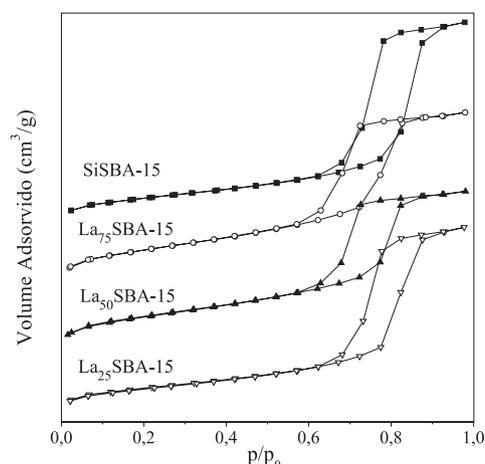


Figura 2. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ das amostras SiSBA-15 e LaSBA-15

rede (a_0) e da espessura da parede dos poros (w). Os dados demonstraram que a incorporação do lantânio à SBA-15 provocou aumento do parâmetro de rede, como sugerido pelos difratogramas de raios-X, e da espessura da parede. Além disso, causou aumento da área superficial e diminuição do diâmetro médio de poros e do volume poroso. Tais alterações foram mais intensas à medida que a concentração de lantânio na peneira molecular diminuiu, podendo estar relacionadas à presença de uma fina camada de óxido de lantânio no interior dos mesoporos da peneira molecular, a qual pode bloquear parcialmente os poros, aumentando a espessura da parede, além de aumentar a área superficial da peneira molecular, por elevar a rugosidade superficial. A forma como a intensidade das referidas alterações aumenta, associada ao comportamento da espessura da parede, indica que a camada de óxido de lantânio está mais presente na amostra La₇₅SBA-15 (menor teor de lantânio) do que na La₂₅SBA-15 (maior teor de lantânio). A presença desta camada de óxido também pode ser a explicação para a maior acidez total das amostras de LaSBA-15 em relação à amostra SiSBA-15, conforme os dados apresentados na Tabela 3. Os dados desta tabela também demonstram que o aumento da acidez total das amostras LaSBA-15 é coerente com o aumento da presença desta camada de óxido de lantânio.

Tabela 2. Propriedades texturais das amostras SiSBA-15 e LaSBA-15

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	D _p (nm)	a ₀ ^a (nm)	w ^b (nm)
SiSBA-15	589,8	1,46	7,21	11,33	4,12
La ₇₅ SBA-15	775,4	1,31	4,27	11,86	7,59
La ₅₀ SBA-15	720,2	1,18	5,35	12,14	6,79
La ₂₅ SBA-15	557,5	1,49	5,37	12,44	7,07

$$^a a_0 = 2 d_{(100)} / \sqrt{3}; \quad ^b w = a_0 - D_p$$

Tabela 3. Acidez total das amostras SiSBA-15 e LaSBA-15

Amostra	Acidez (mmol n-but/g)
SiSBA-15	1,80
La ₇₅ SBA-15	3,49
La ₅₀ SBA-15	2,92
La ₂₅ SBA-15	2,09

Desidratação de etanol

Os ensaios de desidratação de etanol demonstraram que as amostras de LaSBA-15 foram capazes de converter o etanol a água, etileno, éter dietílico e acetaldeído. Além disso, a Figura 3, que apresenta a

conversão do etanol sobre cada uma das amostras ao longo do tempo, demonstra que as amostras com lantânio incorporado apresentaram uma conversão bem maior que a observada sobre a amostra SiSBA-15, indicando que sítios ácidos gerados pela incorporação do lantânio aumentaram a atividade catalítica da peneira molecular em questão. Outro fato observado na Figura 3 é a baixa perda de conversão ao longo do tempo sobre as amostras LaSBA-15, o que indica uma baixa taxa de coqueamento destas amostras. Tal comportamento pode estar relacionado à ausência de produtos de polimerização, evidência da moderada acidez das amostras catalíticas, e ao elevado diâmetro médio de poros destas amostras, que permite uma boa fluidez dos produtos.

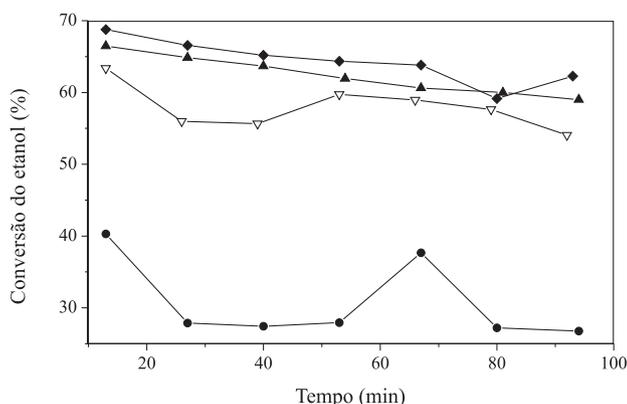


Figura 3. Conversão do etanol sobre as amostras SiSBA-15 (●), La₇₅SBA-15 (▲), La₅₀SBA-15 (▽) e La₂₅SBA-15 (◆)

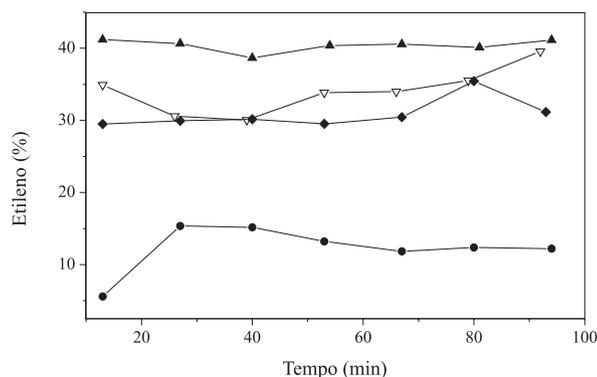


Figura 4. Seletividade para etileno sobre as amostras SiSBA-15 (●), La₇₅SBA-15 (▲), La₅₀SBA-15 (▽) e La₂₅SBA-15 (◆)

Em relação à seletividade, todas as amostras impregnadas com lantânio mostraram-se mais seletivas para etileno. Sendo esta seletividade praticamente constante ao longo do tempo e crescente com a diminuição do teor de lantânio impregnado nas amostras, como apresentado na Figura 4. Este comportamento reflete o comportamento da acidez total das amostras, mencionado anteriormente. Houve uma baixa seletividade para éter dietílico sobre todas as amostras, que pode estar relacionada à elevada temperatura reacional, que não é favorável à desidratação intermolecular (fenômeno exotérmico). A amostra SiSBA-15 mostrou-se mais seletiva para acetaldeído, indicando o predomínio da desidrogenação do etanol sobre os grupos Si-O-Si desta amostra. Este produto também foi obtido, embora em baixas concentrações, nos testes realizados sobre as amostras LaSBA-15, o que indica o caráter anfótero destas, já que a desidrogenação de álcool é um processo reconhecidamente catalisado por base.⁴ Neste caso, os átomos de oxigênio adjacentes a um átomo de lantânio, na fina camada do óxido deste metal, podem ter atuado como sítios básicos.

CONCLUSÃO

Os resultados de caracterização das amostras de LaSBA-15 e SBA-15 demonstraram que o ajuste de pH do gel de síntese a 6 com n-butilamina possibilitou a incorporação de lantânio à peneira molecular em questão sob a forma de óxido de lantânio e que tal incorporação proporcionou um aumento de cristalinidade, acidez e da área superficial das amostras. Estas alterações, especialmente o aumento da acidez, proporcionaram uma boa conversão do etanol sobre as amostras LaSBA-15, sendo estas bem seletivas para etileno. Além disso, o elevado diâmetro médio de poros, aliado à acidez moderada das amostras, proporcionou uma baixa taxa de coqueamento e a não diminuição da seletividade para etileno ao longo do tempo.

MATERIAL SUPLEMENTAR

Neste material, disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo .PDF, com acesso livre, há uma ilustração da estrutura de poros da peneira molecular do tipo SBA-15.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à CAPES, FAPEPI, UESPI, Petrobras e ANP.

REFERÊNCIAS

- Ciola, R.; *Fundamentos de Catálise*, Moderna: São Paulo, 1981.
- Machado, N. R. C. F.; Calsavara, V.; Astrath, N. G. C.; Matsuda, C. K.; Paesano Jr., A.; *Fuel* **2005**, *84*, 2064; Lima, S. H.; Silva, A. O. S.; Souza, M. J. H.; Araujo, A. S.; Fernandes Jr., V. J.; Carvalho, J. M.; Silva, A. J. N.; *Resumos do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Salvador, Brasil, 2005; Machado, N. R. C. F.; Calsavara, V.; Astrath, N. G. C.; Medina Neto, A.; Baesso, M. L.; *Appl. Catal., A* **2006**, *311*, 193; Calsavara, V.; Baesso, M. L.; Machado, N. R. C. F.; *Fuel* **2008**, *87*, 1628; Ramesh, K.; Hui, L. M.; Han, Y.; Borgna, A.; *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 567.
- Varisli, D.; Dogu, T.; Dogu, G.; *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 5349.
- Chimentão, R.; Herrera, J. E.; Kwak, J. H.; Medina, F.; Wang, Y.; Peden, C. H. F.; *Appl. Catal., A* **2007**, *332*, 263.
- Mu, Z.; Li, J. J.; Hao, Z. P.; Qiao, S. Z.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 72; Selvaraj, M.; Kawi, S.; *Catal. Today* **2008**, *131*, 82; Aguado, J.; Calleja, G.; Carrero, A.; Moreno, J.; *Chem. Eng. J.* **2008**, *137*, 443.
- Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D.; *Science* **1998**, *279*, 548.
- Gu, C.; Chia, P. A.; Zhao, X. S.; *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *237*, 387; Laha, S. C.; Mukherjee, P.; Sainkar, S. R.; Kumar, R.; *J. Catal.* **2002**, *207*, 213; Dai, Q.; Wang, X.; Chen, G.; Zheng, Y.; Lu, G.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 268.
- Zhang, Y.; Gao, F.; Wan, H.; Wu, C.; Kong, Y.; Wu, X.; Zhao, B.; Dong, L.; Chen, Y.; *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *113*, 393.
- Luz Jr., G. E.; Quintella, S. A.; Araujo, A. S.; Fernandes Jr., V. J.; *Resumos do VII Encontro Norte, Nordeste e Centro-Oeste de Catálise*, Salvador, Brasil, 2008.
- Coutinho, A. C. S. L. S.; Quintella, S. A.; Araujo, A. S.; Barros, J. M.; Pedrosa, A. M. G.; Fernandes Jr., V. J.; Souza, M. J. B.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2007**, *87*, 457.
- Araujo, A. S.; Jaroniec, M.; *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *218*, 462.

DESIDRATAÇÃO DE ETANOL SOBRE MATERIAL NANOESTRUTURADO DO TIPO LaSBA-15

Geraldo E. Luz Jr.*

Coordenação de Química, Centro de Ciências da Natureza, Universidade Estadual do Piauí, Campus Poeta Torquato Neto, 64002-150 Teresina - PI, Brasil

Ana C. R. Melo, Stevie H. Lima, Antônio S. Araujo e Valter J. Fernandes Jr.

Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59072-970 Natal - RN, Brasil

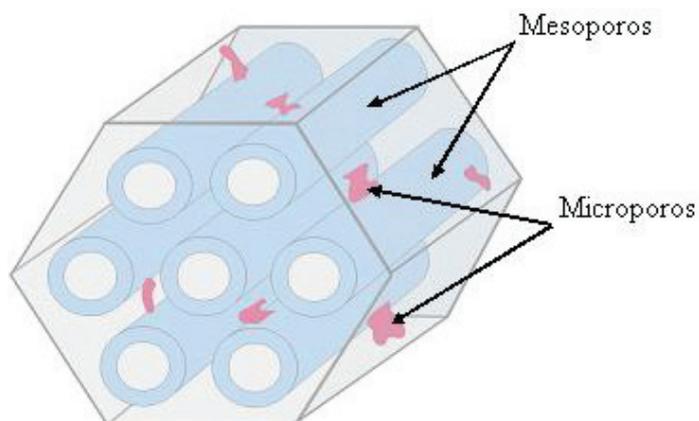


Figura 1S. Estrutura de poros da SBA-15