Modificações na zeólita FER: influência das propriedades ácidas e texturais na oligomerização de eteno

Débora da Silva Fernandes1, Daiane Oliveira de Santana1, Cláudia de Oliveira Veloso1, Vicente Juan Margarit2, Avelino Corma2, Cristiane Assumpção Henriques1\*

1UERJ – Instituto de Química – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Rua São Francisco Xavier, 524 – Maracanã – Rio de Janeiro – Brasil – CEP: 20550-900. \*email:cah@uerj.br

2UPV- Instituto de Tecnología Química - Av. de los Naranjos, s/n 46022, Valencia, España

Resumo/Abstract

RESUMO - O uso da zeólita FER (ferrierita) em reações de oligomerização tem se mostrado promissor, especialmente no controle das ramificações. Esta zeólita apresenta elevada atividade, principalmente para a formação de dímeros e trímeros; no entanto, seu desempenho pode ser prejudicado devido às limitações difusionais. Estas limitações podem ser contornadas por meio de modificações nas características físico-químicas da zeólita, o que pode ser conseguido através da redução do tamanho dos cristais, por meio da síntese da forma nanocristalina, ou através da geração pós-síntese de mesoporosidade. No presente trabalho, a zeólita ferrierita nanocristalina foi sintetizada utilizando-se o surfactante brometo de hexadecil metil piperidinio e a zeólita comercial FER de SAR 20 foi submetida a tratamentos de dessilicação para geração de mesoporos. Os catalisadores foram testados na reação de transformação de eteno, em duas condições reacionais pré-estabelecidas, sendo possível observar diferenças na conversão e no rendimento aos produtos que foram atribuídas às modificações em suas propriedades ácidas e texturais.

*Palavras-chave: oligomerização de eteno, FER, zeólitas nanocristalina, dessilicação ,zeólitas mesoporosas*

ABSTRACT - Using FER zeolite (ferrierite) in oligomerization reactions is a promising alternative, especially in branching control. This zeolite has high activity, mainly for forming dimers and trimers; however, its performance may be impaired due to diffusional limitations. These limitations can be circumvented by modifying the physicochemical characteristics of the zeolite, which can be achieved by reducing the size of the crystals through the synthesis of the nanocrystalline form or the post-synthesis generation of mesoporosity. In the present work, the nanocrystalline ferrierite zeolite was synthesized using hexadecyl methyl piperidine bromide as a surfactant. In addition, a commercial FER zeolite (SAR 20) was also subjected to desilication treatments to generate mesopores. The catalysts were tested in the ethylene transformation under two pre-established reaction conditions. It was possible to observe differences in the conversion and yield of the products, which were attributed to changes in their acidic and textural properties.

*Keywords: ethylene oligomerization, FER, nanocristalline zeolite, desilication, mesoporous zeolite*

## Introdução

A oligomerização de olefinas leves utilizando catalisadores ácidos é uma alternativa promissora para a produção de destilados médios. Uma das principais vantagens desse processo é a possibilidade de obter diferentes produtos variando-se as condições reacionais e o catalisador selecionado. A zeólita FER apresentou elevada atividade ao ser utilizada em reações de oligomerização de propeno, isobuteno e penteno favorecendo a formação de trímeros (1-3). Porém, apesar dos bons resultados obtidos, a estrutura dessa zeólita formada por dois sistemas de canais sendo um deles formado por anéis de 10 membros, com diâmetro de 5,4 x 4,2 Å, e outro por anéis de 8 membros, com 4,8 x 3,5 Å de diâmetro, acaba impondo algumas restrições e limitações difusionais. Essas limitações podem ser minimizadas pela redução do tamanho dos cristais para escala nanométrica (4) ou por meio da geração de mesoporosidade pós-síntese, onde ocorre a introdução de uma rede secundária de mesoporos interligados com os microporos existentes (3)

No presente trabalho, a síntese de zeólita ferrierita nanocristalina foi realizada utilizando o surfactante brometo de hexadecil metil piperidinio (BrC16MPip) e a piperidina como direcionador. Nesse processo espera-se que a piperidina inicie a cristalização da estrutura da ferrierita e que o surfactante se encaixe no sistema de microporos pelo anel com a estrutura derivada da piperidina, de modo que a cadeia com 16 carbonos limite o crescimento do cristal (4). Já para a geração pós síntese de mesoporos foram realizados tratamentos alcalinos utilizando NaOH em diferentes proporções e temperaturas (3).

As zeólitas obtidas foram caracterizadas quanto às suas propriedades ácidas e texturais e avaliadas na oligomerização do eteno, em condições reacionais previamente estabelecidas (5).

## Experimental

*Catalisadores*

A ferrierita nanocristalina (NFER) foi sintetizada utilizando a seguinte composição do gel: 0,2 Na2O: 1 SiO2: 0,03 Al2O3: 0,2 Piperidina: 0,05 BrC16MPip: 40H2O. Inicialmente adicionou-se 5,90 g de NaOH (solução aquosa a 10 %) em 28,8 g de água deionizada e depois adicionou-se 2,40 g de sílica coloidal A solução foi agitada até a homogeneização, a seguir foi adicionada à mistura 0,809 g de BrC16MPip sintetizado previamente. A solução foi novamente agitada para a solubilização do reagente. Em seguida, foram adicionadas 0,889 g de Al2SO4.18H2O e a mistura foi agitada novamente até que todo reagente fosse dissolvido, por fim foram adicionados 0,681 g de piperidina. A mistura formada pela adição de todos esses componentes foi agitada vigorosamente (400 rpm), em agitação mecânica durante 24 h, em temperatura ambiente. Depois disso o gel formado foi colocado em autoclaves de aço inox com revestimento interno de teflon em uma estufa rotatória com agitação de 60 rpm. A cristalização foi conduzida a 120°C durante 17 dias em estufa rotatória, O material foi calcinado para eliminação do agente direcionador de estrutura em corrente de N2 (100 mL min-1) durante 4 h, seguida de 8 h em corrente de ar sintético (100 mL min-1), a 550 °C, a taxa de aquecimento foi de 3 °C min-1.

A zeólita FER comercial (SAR 20) foi submetida a dois tratamentos semelhantes utilizando uma solução de NaOH (0,35 mol L-1), sendo a principal diferença entre eles a temperatura e a razão líquido/sólido (L/S) empregada.

No tratamento 1 a zeólita FER foi misturada a uma solução de NaOH (0,35 mol L-1) com razão L/S igual a 15. A solução foi aquecida a 80°C, temperatura na qual permaneceu sob agitação magnética e refluxo durante 3 h. No tratamento 2, a razão L/S empregada foi igual a 30 e a temperatura de tratamento 100 ºC. As demais condições foram similares para os dois tratamentos. Finalizado o tratamento alcalino, os sólidos foram separados por centrifugação e lavados até pH 7. Em seguida foram secos em estufa a 100°C, durante a noite. As zeólitas resultantes desses tratamentos foram denominadas DFER1 e DFER2.

A etapa de troca iônica foi a mesma para as zeólitas NFER, DFER1 e DFER2. Nessa etapa as zeólitas foram suspensas em uma solução de NH4Cl com concentração 2,5 mol L-1 seguindo uma razão L/S igual a 10. A suspensão foi aquecida a 80°C e permaneceu em agitação magnética durante 1 h, sob refluxo. Após essa etapa o material foi lavado e centrifugado até a ausência de cloretos e seco em estufa a 100°C durante a noite.

Para a obtenção da forma ácida das zeólitas NFER, DFER1 e DFER2 seguiu-se uma etapa de calcinação a 500 °C sob corrente de N2 (50 mL min-1) por 4,5 h. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 150 °C permanecendo nesta temperatura por 1 h, em seguida elevou-se a temperatura até 500 °C. Nas duas etapas de aquecimento foi utilizada uma taxa de 5°C. min-1.

Para efeito de comparação a zeólita FER comercial com SAR igual a 20 (CP914C) da Zeolyst foi utilizada como material de referência.

*Testes catalíticos*

Os testes catalíticos foram realizados em um microreator de leito fixo, a pressão atmosférica, durante 5 h. O eteno foi alimentado ao reator juntamente com N2 através de um medidor de fluxo de massa (MKS-modelo 247D). Os produtos foram analisados através de cromatografia em fase gasosa utilizando uma coluna Poraplot Q-HT.

As condições reacionais empregadas foram escolhidas com base na literatura (5), em condições que favoreceram a formação de propeno C3= (Condição 1: pressão parcial de eteno = 0,12 atm, temperatura de reação = 500 °C, tempo de contato = 0,15 h) e BTX (Condição 2: pressão parcial de eteno = 0,35 atm, temperatura de reação = 400 °C, tempo de contato = 0,20 h) (5). Os produtos identificados foram parafinas de 1 a 4 átomos de carbono (C1-C4), propeno (C3=), butenos (C4=), pentano e pentenos (C5+C5=), hidrocarbonetos com 6 ou mais átomos de carbono (C6+), e compostos aromáticos como benzeno, tolueno e xilenos (BTX).

*Caracterização dos catalisadores*

A difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para a avaliação da estrutura cristalina do material, sendo as análises realizadas em difratômetro Rigaku, modelo Miniflex II) utilizando-se radiação CuKα com voltagem de 30 kV e corrente de 15 mA. A caracterização textural do catalisador foi realizada através da adsorção/dessorção de N2 a -196 °C (ASAP 2020-Micromeritcs). Para a determinação da densidade e da força dos sítios ácidos presentes nas zeólitas utilizou-se a técnica de dessorção de NH3 a temperatura programada (TPD de NH3). A análise foi realizada no analisador automático de TPD/TPR e quimissorção Autochem II 2920 da Micromeritics, dotado de detector de condutividade térmica. Para avaliar o tamanho dos cristais obtidos na síntese da zeólita NFER foi utilizada a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) em um microscópio Philips CM10.

## Resultados e Discussão

*Caracterização dos catalisadores*

Foram obtidos picos característicos da topologia FER tanto para a zeólita nanocristalina como para as zeólitas dessilicadas. Ao comparar os picos de difração da zeólita NFER com os da zeólita de referência observou-se a presença de picos alargados e menos intensos que sugerem a presença de cristais menores (Figura 1). Para as zeólitas dessilicadas percebe-se uma redução suave na intensidade dos picos. Para a DFER1 foi verificada uma maior intensidade no pico em 2q <10 que pode estar relacionada ao grau de hidratação da amostra.



**Figura 1.** Difratograma de raios –X das zeólitas FER, DFER1, DFER2 e NFER

 

 

**Figura 2.** Imagens de TEM para as zeólitas FER e N-FER

O tamanho médio das partículas das zeólitas FER e NFER foi analisado através da microscopia eletrônica de transmissão (TEM) onde foi constada uma redução considerável do tamanho de partículas de 160 nm da zeólita FER comercial para 20 nm na zeólita NFER.

Como esperado, a análise textural mostra um aumento significativo na área externa e no volume de mesoporos da zeólita nanocristalina, embora a avaliação da isoterma sugira que o elevado volume de mesoporos se deva principalmente ao preenchimento do espaço entre as pequenas partículas com o adsorbato condensado. A comparação dos resultados das zeólitas dessilicadas com os do precursor indica que, embora ambos os tratamentos tenham gerado mesoporosidade (aumento de Sexterna e de Vmeso), o tratamento 1 foi mais eficiente para a geração de mesoporos. É importante destacar que os volumes de microporos das zeólitas FER, NFER e DFER2 são similares, enquanto a dessilicação pelo tratamento 1 reduziu levemente a microporosidade.

**Tabela 1.** Propriedades texturais das zeólitas FER, NFER, DFER 1 e DFER2

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  | FER | NFER | DFER1 | DFER2 |
| SBET (m2 g-1) | 311 | 389 | 355 | 312 |
| Sexterna(m2 g-1) | 15 | 106 | 83 | 22 |
| Smicro(m2 g-1) | 296 | 283 | 272 | 290 |
| Vmicro(m2 g-1) | 0,141 | 0,137 | 0,126 | 0,136 |
| Vmeso(m2.g-1) | 0,016 | 0,823 | 0,391 | 0,127 |

**Tabela 2.** Densidade total e distribuição de força ácida dos sítios

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | Densidade total de sítios ácidos (mol NH3 g-1) | Sítios fracos | Sítios fortes |
| T (°C) | % | T (°C) | % |
| FER | 1142 | 243 | 41,33 | 405 | 58,67 |
| DFER1 | 832 | 245 | 36,99 | 389 | 63,01 |
| DFER2 | 547 | 221 | 29,98 | 414 | 70,02 |
| NFER | 945 | 238 | 36,90 | 422 | 63,10 |

A Tabela 2 apresenta os valores de densidade total de sítios ácidos, bem como a sua distribuição de força. A zeólita nanocristalina apresenta densidade total de sítios menor do que FER comercial, e um percentual levemente maior de sítios fortes. Ao comparar as zeólitas dessilicadas com a zeólita de referência (precursor) observa-se que a densidade total de sítios ácidos diminuiu, particularmente no caso da zeólita dessilicada à temperatura mais elevada (tratamento 2). Também para esta amostra pode ser observado que a dessilicação promoveu uma redução preferencial de sítios ácidos fracos. A redução na densidade de sítios ácidos nas amostras dessilicadas sugere que a remoção do silício promovida pelo tratamento básico foi acompanhada da remoção de alumínio estrutural. Resultados similares foram relatados na literatura para a dessilicação da ZSM-5 e foram atribuídos ao fato da remoção de átomos de silício estruturais tornar menos estáveis as ligações envolvendo os átomos de alumínio da rede localizados nas proximidades, tornando mais fácil a sua remoção (6). A remoção do alumínio seria responsável pela presença de ALER nos materiais dessilicados (Tamara).

*Testes catalíticos*

A conversão e o rendimento aos produtos foram avaliados nas duas condições experimentais selecionadas para estudo (5). Na condição 1 (500 ºC, pC2=0,12 atm. τ=0,15 h), foram observadas poucas diferenças entre o comportamento da zeólita de referência e as demais em termos de conversão do eteno. Todas alcançaram conversão inicial de eteno inferior a 20% e desativaram até chegar em uma conversão próxima a zero ao longo dos 265 minutos de reação. A zeólita DFER2, apresentou valores de conversão próximos a zero desde o início da reação.

O buteno foi o principal produto formado para todos os catalisadores nessa condição, como pode ser visto nas Figuras 3, 4, 5 e 6 para as zeólitas FER, DFER1, DFER2 e NFER, respectivamente. No entanto, é possível verificar algumas diferenças na distribuição dos demais produtos. Para a zeólita FER observa-se um rendimento considerável a propeno, o que não é visto para os demais catalisadores, o que pode ser atribuído à sua maior densidade de sítios favorecendo a reação do eteno com as espécies de carbeno intermediárias (5) que não sofre restrições estéricas. Já zeólita DFER2 possui um rendimento a butenos próximo a 100%, que pode estar relacionado à sua menor densidade total de sítios ácidos, que restringe as reações subsequentes à dimerização do eteno, embora a presença de mesoporos permitisse acomodar oligômeros maiores. No caso das zeólitas NFER e DFER1, os resultados observados são influenciados tanto pelas propriedades ácidas como texturais. Ambas as zeólitas apresentam os maiores valores de Sexterna e Vmeso, o que justificaria a formação mais importante dos produtos mais volumosos (C6+) no início da reação. A formação destes compostos decresce rapidamente com o tempo, provavelmente devido à formação de coque. Assim, com o bloqueio e/ou recobrimento dos sítios ácidos pelo coque, a formação de butenos torna-se predominante.



**Figura 3.** Rendimento aos produtos com a zeólita FER na condição 1 (T = 500 °C; p = 0,12 atm, t = 0,15 h.)



**Figura 4.** Rendimento aos produtos com a zeólita DFER1 na condição 1 (T = 500 °C; p = 0,12 atm, t = 0,15 h.)



**Figura 5.** Rendimento aos produtos com a zeólita DFER2 na condição 1 (T = 500 °C; p = 0,12 atm, t = 0,15 h.)



**Figura 6.** Rendimento aos produtos com a zeólita NFER na condição 1 (T = 500 °C; p = 0,12 atm, t = 0,15 h.)

Ao conduzir a reação na condição 2 (400 °C; pC2=0,35 atm, t=0,20 h ) observou-se maior variação na conversão para os catalisadores testados. As zeólitas FER e N-FER apresentam conversão inicial elevada (60-70%) e uma desativação pronunciada ao longo do tempo reacional. Para a zeólita DFER2, que possui a menor densidade de sítios ácidos, a conversão se mantém aproximadamente constante (X ≈ 10 %), indicando que mesmo com o aumento da pressão parcial do reagente, os efeitos sobre a conversão são pequenos. No caso da zeólita DFER1, a conversão variou em torno de 55% e teve uma queda mais acentuada apenas em 265 min de reação. Nessa condição experimental é possível perceber que há uma menor desativação das zeólitas que passaram pelo processo de dessilicação, que pode estar relacionada à diminuição de limitações difusionais que impedem que produtos de maior peso molecular fiquem retidos no interior da zeólita causando desativação. O rendimento aos produtos mostrou que esses materiais formaram uma maior quantidade de compostos com mais de 6 carbonos (C6+), o que reforça essa possibilidade.

Ao avaliar os produtos formados nesta condição foram percebidas diferenças importantes quando comparamos as zeólitas FER, DFER1, DFER2 e NFER o que pode ser visto nas Figuras 8, 9, 10 e 11, respectivamente. Para a zeólita FER foram formadas olefinas de 3, 4 e 5 carbonos em proporções semelhantes, para as zeólitas DFER1 e DFER2 o maior rendimento é para o grupo C6+. Enquanto para a zeólita NFER o maior rendimento verificado foi para compostos de 4 carbonos. Nota-se, ainda, que para as zeólitas FER e NFER o rendimento a C4= aumenta com o tempo reacional à medida que o rendimento a compostos C5 e C5= diminui, sendo esse comportamento mais pronunciado para a zeólita nano-cristalina.



**Figura 7.** Conversão de eteno na condição 2 (T = 400 °C; p = 0,35 atm, t = 0,20 h)

O maior rendimento a compostos C6+ observado para as zeólitas DFER1 e DFER2 também foi verificado na reação de oligomerização de propeno e foi justificado pelos autores pelo aumento na mesoporosidade ao serem comparadas com a zeólita de referência (3).

No presente trabalho, a zeólita NFER foi a que apresentou maior área externa e, mesmo assim, não foi observado favorecimento aos oligômeros maiores (C6+), sendo o maior rendimento observado para compostos C4=. Esse comportamento aponta para a existência de outros fatores influenciando a distribuição dos produtos, como, por exemplo, a formação de coque recobrindo os sítios superficiais.



**Figura 8.** Rendimento aos produtos com a zeólita FER na condição 2 (T = 400 °C; p = 0,35 atm, t = 0,20 h)



**Figura 9.** Rendimento aos produtos com a zeólita DFER1 na condição 2 (T = 400 °C; p = 0,35 atm, t = 0,20 h)



**Figura 10.** Rendimento aos produtos com a zeólita DFER2 na condição 2 (T = 400 °C; p = 0,35 atm, t = 0,20 h).



**Figura 11.** Rendimento aos produtos com a zeólita NFER na condição 2 (T = 400 °C; p = 0,35 atm, t = 0,20 h).

## Conclusões

A síntese da NFER foi bem-sucedida, sendo obtido uma zeólita com tamanho médio de cristais igual a 20 nm. Além disso, foram verificadas diferenças nas propriedades texturais, como o aumento significativo da área externa e do volume de mesoporos quando comparada a uma FER comercial. O tratamento pós-síntese para a geração de mesoporos realizado com a zeólita FER comercial também apresentou resultados satisfatórios, pois foi possível aumentar o volume de mesoporos, preservando o volume de microporos. Nos testes catalíticos realizados verificou-se que as diferenças nas propriedades texturais e ácidas provocaram alterações tanto na conversão como no rendimento aos produtos para as duas condições estudadas, sendo mais evidentes para a condição na qual a reação foi conduzida em menor temperatura, maior tempo de contato e maior pressão parcial de eteno.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo suporte financeiro. Debora S. Fernandes agradece à FAPERJ, pela Bolsa de Doutorado nota 10, e à CAPES, pela bolsa de Doutorado Sanduíche no Exterior. Cristiane A. Henriques agradece ao CNPq (Produtividade em Pesquisa), à FAPERJ (Programa CNE) e a UERJ (Programa Prociência) o apoio financeiro.

## Referências

1. C.P. Nicholas; L.T. Nemeth; W.M. Plencner;T.M. Mezza; C.L. Nicholas; S. Prabhakar; W. Sinkler, *Appl Catal A-Gen.* **2017**, 536, 75-84.
2. J.W.Yoon; J.H.Lee; J-S. Chang; D.H. Choo; S.J. Lee; S.H. Jhung, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 967-970.
3. M.M. Pereira; A. Vieira; E.B. Pereira; L.R.M. Santos; Y.L. Lam, *Appl Catal A-Gen.* **2017**, 548, 89-95.
4. V.Margarit; M.R. Diaz-Rey; M.T. Navarro; C. Martinez; A. Corma, *Angew. Chem. Int*. **2018**, 57, 3459-3463.
5. D.Fernandes; C.Veloso; C.Henriques, *Catal. Lett.* **2020,** 150, 738-752.
6. Y.-Q. Song; Y.-L. Feng; F. Liu; C.-L. Kang; X.-L. Zhou; L.-Y. Xy, G.-X. Yu, *J. Mol. Catal. A: Chem*. **2009**, *310*, 130-134
7. I.C. Alves; T.L.P.M. Nascimento, C.O. Veloso, F.M.Z.Zotin, C.A.Henriques, *Quim. Nova,* **2012,** *35(8)*, 1554-1559.