

Ieda Lúcia Viana Rosa e Osvaldo Antonio Serra

Dept^o de Química - FFCLRP/USP - Laboratório de Terras Raras - Av. Bandeirantes 3900, Ribeirão Preto, 14040 901 - SP

Eduardo Falabella Sousa Aguiar

Petrobrás (CENPES), Divisão de Catalisadores

Recebido em 20/2/92; cópia revisada em 4/11/92.

Re-exchanged Y zeolites have been submitted to ion exchange with Na^+ and NH_4^+ . These exchanges have been made to simulate the reactional conditions, during the manufactured stages of a FCC catalyst. The analyses of the RE quantity before and after the ion exchange have been done and revealed that the distinct thermal treatments to which the zeolites have been submitted, before and/or after RE incorporation, resulted in different back-exchanges values.

Keywords: Y Zeolites; Eu^{3+} ; ion exchange; catalysts.

INTRODUÇÃO

As zeólitas faujasíticas do tipo Y trocadas ionicamente com terras raras - TR (La, Ce, Pr, Nd, Sm, etc) são de particular interesse na indústria de refino de petróleo^{1,2}. A troca catiônica nestas zeólitas vem acompanhada de uma drástica mudança nas suas propriedades com relação à estabilidade, seletividade, absorção e atividade catalítica, de onde deriva a grande importância do seu estudo. A localização dos cátions a serem trocados dentro da estrutura zeolítica está diretamente relacionada às condições de troca iônica³. A quantidade de moléculas de água durante este processo tem um papel muito importante, visto que os cátions de terras raras (TR^{3+}) se hidrolisam dentro das cavidades zeolíticas para formar complexos hidroxilados do tipo $[\text{TR}(\text{OH})]^{2+}$, fixando a TR^4 .

As zeólitas Y trocadas com TR são materiais de alta estabilidade e atividade catalítica, sendo o principal componente ativo dos catalisadores de FCC ("Fluid Cracking Catalyst"). Durante o processo de fabricação destes catalisadores, as altas concentrações de H^+ , Na^+ e NH_4^+ , e temperaturas da ordem de 150 °C empregadas na secagem, proporcionam condições para que a troca dos íons TR^{3+} (troca reversa) ocorra nas zeólitas TR-Y.

Este trabalho tem por objetivo estudar o comportamento das zeólitas TR-Y preparadas de diferentes modos e calcinadas em diferentes condições⁵, com relação à troca reversa ocorrida no processo de fabricação dos catalisadores de FCC. Deste modo foram efetuadas experiências de troca iônica, procurando reconstituir o mais próximo possível o ambiente encontrado pelas zeólitas durante as etapas de fabricação do catalisador com relação à concentração dos íons, pH e temperatura.

PARTE EXPERIMENTAL

Caracterização das zeólitas (cristalinidade):

Na caracterização das zeólitas (cedidas pelo CENPES/PETROBRÁS) por difração de raios X, foi usado o método do pó. O aparelho utilizado foi um difratômetro de Raios X JEOL Modelo JDX-8P com tubo de cobre.

A cristalinidade é uma medida do teor de fase cristalina existente em peneiras moleculares. Ela é dada pela fórmula abaixo, comparada com um padrão.

$$\% \text{ Crist.} = (I_a \cdot f_a / I_p \cdot f_p) \times \text{Crist. padrão}$$

Onde I_a e I_p representam, respectivamente, a soma das inten-

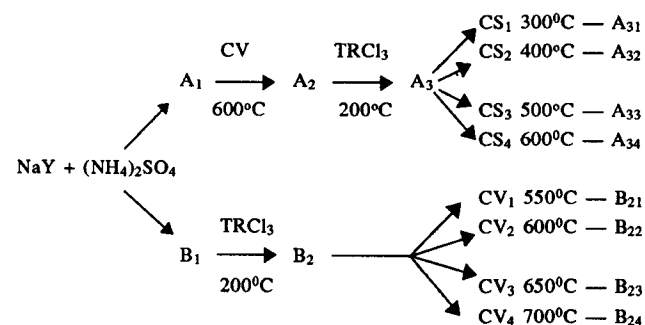
sidades dos picos da amostra e do padrão; sendo f_a e f_p fatores de correção devido à presença de óxidos de metais, respectivamente, na amostra e no padrão. Valores maiores que 100% podem ocorrer pois com o aperfeiçoamento dos métodos de síntese tem-se obtido zeólitas mais cristalinas que o padrão (mais antigo) utilizado.

O difratograma nos dá ainda as distâncias interplanares. O método utiliza os espaçamentos d , correspondentes a valores de $2\theta = 27,5$; $31,4$ e $36,4^\circ$, respectivos aos planos de reflexão máxima (5 3 3); (6 4 2) e (7 5 1) da zeólita, que permite a determinação do tamanho da cela unitária, A_0 .

Preparação das zeólitas trocadas com $\text{La}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$:

A zeólita NaY, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Sílica to Alumina Ratio, SAR) igual a 5,0, foi adicionada a uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ de pH 4,5, e agitada à temperatura de 80 °C por uma hora. Este procedimento foi repetido por três vezes. A zeólita foi então lavada, filtrada e submetida à solução de $(\text{La}_{0,9}\text{Eu}_{0,1})\text{Cl}_3$ de pH igual a 5,0, onde foi agitada por uma hora, sendo a temperatura da reação mantida em 80 °C. Esta última reação de substituição foi efetuada em zeólitas diferentes, visto que a amostra A_2 passou por uma calcinação a vapor e a amostra B_1 não passou por este tratamento antes de ser trocada com a solução de TR^{3+} , conforme mostra o Diagrama. Após a troca com a solução de TR^{3+} , as zeólitas passam por tratamentos térmicos diferentes. As zeólitas da série A_3 foram calcinadas a seco (CS), sendo as da série B_2 calcinadas na presença de vapor (CV) (ver Diagrama). Estas calcinações foram efetuadas em cadinhos de porcelana; nas CV as zeólitas foram submetidas ao seu próprio vapor durante a calcinação, mantendo-se os cadinhos tampados.

Diagrama. Tratamento físico-químico das zeólitas.



Troca reversa das zeólitas contendo La³⁺/Eu³⁺:

Cerca de 60 mg da zeólita contendo as TR, após secagem em estufa (140 °C) por três horas, foram pesadas ($\pm 0,01$ mg) e suspensas em uma solução contendo 5% em peso de Na₂SO₄, pH=3,0. Durante uma hora esta mistura foi agitada em tubo conectado a um agitador rotatório, a aproximadamente 100 rpm, à temperatura ambiente, sendo filtrada em seguida. A zeólita assim modificada foi seca a 150 °C por uma hora, sendo então suspensa em uma solução contendo 2% de sulfato de amônio, pH = 4,0, a 50 °C e agitada sob rotação por uma hora. Efetuada a filtração final, a zeólita trocada foi lavada com água desionizada a 50 °C e levada à estufa (150 °C) por 24 horas.

Tratamento ácido das zeólitas:

Foram pesadas cerca de 20 mg de zeólitas com precisão de $\pm 0,01$ mg, secas a 150 °C, e transferidas para béqueres de 25 ml. Adicionaram-se 5 ml de água desionizada e 1 ml de ácido clorídrico concentrado. Esta mistura foi fervida sob agitação constante por 20 minutos e em seguida filtrada. O filtrado foi diluído a 50,0 ml em balão volumétrico, com água desionizada. Este procedimento foi realizado tanto nas zeólitas TR-Y iniciais, quanto naquelas submetidas às trocas com Na₂SO₄ e (NH₄)₂SO₄, a fim de retirar completamente a TR para as análises espectrofotométricas.

Determinação espectrofotométrica da TR pelo método do Arsenazo III:

A percentagem de troca das zeólitas foi determinada pela análise espectrofotométrica da quantidade de terras raras contida nas zeólitas antes e depois de efetuadas as trocas reversas, bem como nas águas-mães destas, usando o método do arsenazo III⁶.

Das soluções resultantes do tratamento ácido das zeólitas foram pipetados 5,00 ml para béqueres de 25 ml, adicionaram-se 10 ml de água desionizada e 2,0 ml de ácido sulfosalicílico (solução saturada). O pH desta mistura foi levado a 3,5 com tampão formiato⁶. Adicionaram-se 2,0 ml da solução de arsenazo III e acertou-se o volume para 25 ml, em balão volumétrico com água desionizada.

A absorbância máxima dos complexos de arsenazo III com as TR foi medida no espectrofotômetro Varian - série 634, utilizando-se o comprimento de onda 655 nm, contra um branco contendo apenas os reagentes.

A quantidade de TR foi determinada com a utilização de uma curva-padrão de absorbância versus concentração em ppm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela I apresenta as principais características das diferentes zeólitas com relação à cristalinidade e tamanho de cela unitária (A₀). Podemos perceber, através dos dados da Tabela I, que a calcinação a vapor provoca, normalmente, perda da cristalinidade das zeólitas (amostra A₁ para A₂). Na presença de TR, devido à absorção dos próprios íons, as cristalinidades devem ser comparadas entre si, não devendo ser comparadas com zeólitas sem TR. Igualmente, as calcinações na presença de vapor induzem a contração da cela unitária (amostras B₂₁ a B₂₄). Tal efeito está relacionado à retirada do alumínio da rede, seguida de substituição isomorfa deste por silício, oriundo de zonas amorfas. Como a ligação Si-O é menor, verifica-se uma diminuição do parâmetro de rede, A₀.

Visto que os íons TR³⁺ possuem valores de absorvidade molar muito pequenos, é necessária a utilização de reagentes

orgânicos nas determinações espectrofotométricas destes elementos. O método do arsenazo III tem sido o mais comumente usado. Em meio fracamente ácido os lantanídeos reagem com arsenazo III para formar complexos coloridos ($\epsilon \sim 10^4$). Neste meio o reagente apresenta coloração violeta, enquanto que seus complexos com os íons TR³⁺ são verdes. A Figura 1 mostra os espectros de absorção do arsenazo III e de seu complexo de TR³⁺. O método tem a vantagem do reagente não absorver no comprimento de onda (λ) de máxima absorção do complexo em 650 nm.

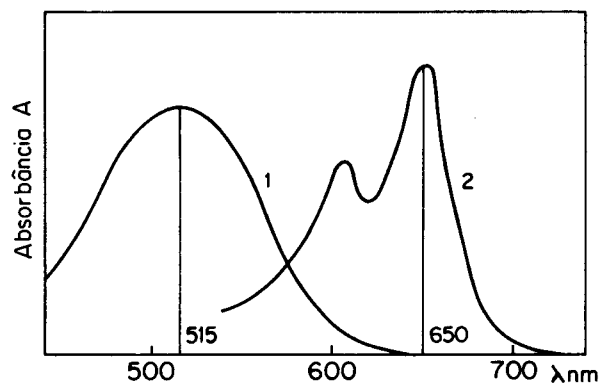


Figura 1. Espectros de absorção do arsenazo III(1) e seu complexo de TR³⁺ (2).

Tabela I. Características das zeólitas analisadas

Zeólitas	(Cristalin. ± 10) %	(A ₀ $\pm 0,02$) Å
A ₁	98	24,69
A ₂	89	24,59
A ₃	108	24,58
A ₃₁	102	24,58
A ₃₂	105	24,57
A ₃₃	100	24,58
A ₃₄	102	24,58
B ₂	100	24,69
B ₂₁	107	24,72
B ₂₂	115	24,68
B ₂₃	114	24,64
B ₂₄	110	24,63

A Tabela II mostra os resultados médios de três determinações, relacionados à análise espectrofotométrica das zeólitas antes e depois das trocas iônicas, bem como nas águas-mães das trocas com Na₂SO₄ e (NH₄)₂SO₄.

Os dados das percentagens de TR determinadas nas águas-mães das trocas com Na₂SO₄ (B) e (NH₄)₂SO₄ (C), apresentados na Tabela II, indicam uma tendência à diminuição da capacidade de troca dos íons TR³⁺ pelos íons Na⁺ e NH₄⁺ com o aumento da temperatura de calcinação, para os dois diferentes grupos de zeólitas. Observamos ainda que o grupo de zeólitas B₂ (CV) apresenta uma capacidade de troca menor que as zeólitas pertencentes ao grupo A₃ (CS). Isto poderia indicar que no processo de preparação das zeólitas do grupo A₃ (ver Diagrama), os íons TR³⁺ foram fixados em sítios mais acessíveis aos íons Na⁺, localizados nas supercavidades, sendo mais facilmente trocados. No procedimento que envolveu a calcinação a vapor somente após a zeólita ter sido trocada com TR (grupo B₂), os íons TR³⁺ não encontrariam "obstáculos" (rompimentos na estrutura) para migrar para sítios pertencentes às cavidades menores, menos acessíveis aos íons Na⁺. Também podemos notar que a troca dos íons TR³⁺ tanto pelos íons Na⁺, quanto pelos íons NH₄⁺ se

dá de forma mais intensa nas zeólitas iniciais das séries B₂ e A₃. Este comportamento está de acordo com o pressuposto de que neste estágio (temperatura de ativação por volta de 200 °C), a maior parte dos íons TR³⁺ se encontra na supercavidade^{3,7}, estando mais acessível aos íons Na⁺ e NH₄⁺. Os dados da Tabela II mostram também que, após as trocas iônicas (D), as zeólitas da série B₂ apresentam uma maior percentagem de TR do que as da série A₃, e que as amostras iniciais de cada série apresentam quantidades de TR menores que as demais. Isto indica que houve uma migração das TR que se encontravam nas cavidades maiores (fáceis de serem trocadas) para cavidades menores (troca dificultada), com o aumento da temperatura de calcinação das zeólitas.

Tabela II. Balanço geral das percentagens de TR (TR₂O₃) nas zeólitas antes das trocas iônicas (A), nas águas-mães com Na₂SO₄(B), (NH₄)₂SO₄(C) e após as trocas iônicas (D).

Zeólitas	(A)	(B)	(C)	(D)	(B+C+D)
A ₃	2,77	1,14	0,30	1,14	2,58
A ₃₁	2,61	1,02	0,25	1,21	2,48
A ₃₂	2,68	0,93	0,20	1,41	2,54
A ₃₃	2,77	0,92	0,20	1,35	2,47
A ₃₄	2,70	0,95	0,17	1,35	2,47
B ₂	2,76	0,80	0,34	1,61	2,75
B ₂₁	3,36	0,76	0,21	2,33	3,30
B ₂₂	3,29	0,74	0,19	2,32	3,25
B ₂₃	3,19	0,74	0,15	2,28	3,17
B ₂₄	3,28	0,72	0,23	2,20	3,15

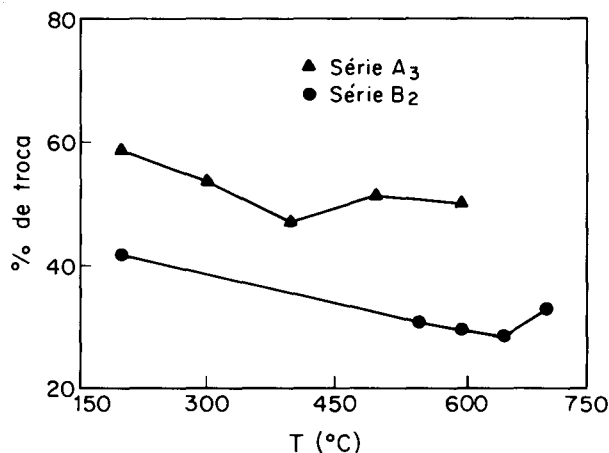


Figura 2. Gráfico da percentagem de troca iônica das zeólitas da série A₃ calcinadas a seco (▲) e da série B₂, calcinadas com vapor (●), contra suas temperaturas de calcinação.

Das diferenças dos totais de TR encontradas nas zeólitas antes (A) e depois das trocas (D) efetuadas (Tabela II), podemos calcular a percentagem de troca ocorrida. A Tabela III mostra estes valores para as diferentes zeólitas com as suas respectivas temperaturas de calcinação.

Através dos dados da Tabela III foi construído o gráfico que relaciona as temperaturas de calcinação, T (°C), com as percentagens de troca para as zeólitas calcinadas a seco (série A₃) e na presença de vapor (série B₂), apresentado na Figura 2.

A partir dos resultados da Tabela III e da Figura 2, podemos observar que houve uma maior percentagem de troca nas zeólitas da série A₃. A amostra A₃₁ apresentou uma percentagem de troca de 58,8% ao passo que a B₂₁ apresen-

tou um valor de 41,7%, sendo ambas aquecidas a 200 °C. Ou seja, mesmo antes de serem calcinadas a temperaturas mais elevadas, as zeólitas iniciais de cada série já apresentavam diferentes graus de troca, indicando diferenças estruturais entre elas, estando de acordo com a afirmação de que a calcinação prévia (ver Diagrama) provoca desaluminização da estrutura zeolítica^{8,9}.

Outro ponto comparativo é a calcinação a 600 °C, onde a zeólita A₃₄ apresentou um valor de 50%, enquanto que a B₂₂ mostrou um resultado de 29,5%. A temperatura de 650 °C corresponde ao ponto do gráfico onde a troca é mínima para a série das zeólitas B₂. A 700 °C foi observado um aumento significativo na capacidade de troca das zeólitas da série B₂. Isto poderia ser interpretado em termos de mudanças estruturais mais drásticas com o uso desta temperatura. Poderíamos pensar numa desaluminização da estrutura de modo que uma maior quantidade de TR estivesse ligada à superfície zeolítica de fácil acesso aos íons Na⁺ e NH₄⁺.

Tabela III. Percentagem de troca iônica para as zeólitas com suas respectivas temperaturas de calcinação, T(°C).

Zeólitas	T(°C)	% Troca iônica
A ₃	200	58,8 ± 3
A ₃₁	300	53,6 ± 3
A ₃₂	400	47,0 ± 2
A ₃₃	500	51,3 ± 3
A ₃₄	600	50,0 ± 2
B ₂	200	41,7 ± 2
B ₂₁	550	30,7 ± 2
B ₂₂	600	29,5 ± 2
B ₂₃	650	28,5 ± 1
B ₂₄	700	32,9 ± 2

CONCLUSÕES

Os estudos realizados demonstram que durante o processo de preparação do catalisador FCC há uma perda das TR incorporadas nas zeólitas TR-Y. Esta perda depende do modo como a TR foi incorporada e também dos tratamentos térmicos empregados na incorporação. Poderíamos dizer que nas amostras onde a calcinação foi efetuada com vapor (série B₂), uma menor capacidade de troca era esperada, o que se confirmou. Na calcinação a vapor os íons TR³⁺ demorariam a perder a sua camada de hidratação podendo caminhar mais livremente para sítios mais interno da estrutura zeolítica. No caso da calcinação a seco (série A₃) os íons TR³⁺ perderiam mais facilmente a sua camada de hidratação, e a ruptura das moléculas de água com formação de grupos hidroxilas os fixariam de forma precipitada às cavidades zeolíticas mais externas, impossibilitando assim a sua migração para sítios mais internos, ocasionando uma maior capacidade de troca destes íons nas zeólitas TR-Y.

AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq, FINEP, PETROBRÁS.

REFERÊNCIAS

- Haynes, Jr., H.W.; *Catal. Rev. Sci. Eng.* (1978), 17, 273.
- Magee, J. S.; Blazek, J. J.; *ACS Monograph* (1976), 171, 615.
- Lee, E. F. T.; Rees, L. V. C.; *Zeolites* (1987), 7, 143.
- Moscou, L.; Lakeman, M.; *J. Catal.* (1970), 16, 173.
- Sousa-Aguiar, E. F.; Rosa, I. L. V.; Serra, O. A.; *Espectroscopia de Emissão de Eu³⁺ Dopando Zeólitas Y*. In.: Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 12 Rio de Ja-

- neiro, 1990. Anais. Rio de Janeiro IBP, 1990 p. 217-228.
6. Marczenko, Z.; "Separation and Spectrophotometric Determination of Elements", John Willey & Sons; London (1986) p. 468.
 7. Lee, E. F. T.; Rees, L. V. C.; *Zeolites* (1987), 7, 446.
 8. Spiridonov, S. E.; Khadzhiev, S. N.; Machinskaya, M. E.; Kosolapova, A.P. *Kinetics and Catalysis* (1989), 5, 30.
 9. Cavejal, R.; Chu, P-J.; Lunsford, J. H.; *J. Catal.* (1990), 125, 123.

Publicação financiada pela FAPESP