

# Conversão do Metanol sobre Catalisadores Sólidos Ácidos

Leonardo Travalloni

## Projeto de Final de Curso

Orientadores

Dr. Alexandre Barros Gaspar

Prof. Alexandre de Castro Leiras Gomes, D.Sc.

Prof<sup>a</sup>. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

Maio de 2006

# CONVERSÃO DO METANOL SOBRE CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS

*Leonardo Travalloni*

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

---

André Cordeiro, Eng.

---

Prof. Caetano Moraes, Ph.D.

---

Marcus Temke, Eng.

Orientado por:

---

Dr. Alexandre Barros Gaspar

---

Prof. Alexandre de Castro Leiras Gomes, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Maio de 2006

Travalloni, Leonardo.

Conversão do metanol sobre catalisadores sólidos ácidos / Leonardo Travalloni. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2006.

vi, 111 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2006.

Orientadores: Alexandre Barros Gaspar, Alexandre de Castro Leiras Gomes e Mônica Antunes Pereira da Silva.

1. Conversão MTO. 2. SAPO-34. 3. Desativação. 4. Monografia. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Alexandre Barros Gaspar, Alexandre de Castro Leiras Gomes e Mônica Antunes Pereira da Silva. I. Conversão do metanol sobre catalisadores sólidos ácidos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Donato Alexandre Gomes Aranda (EQ / UFRJ) pela doação de amostras das zeólitas beta-40, mordenita-40, CBV-760 e CBV-780.

A José Luiz Zotin (CENPES / PETROBRAS) pela doação de amostras de alumina PURAL-SB, SIRAL-30 e SIRAL-50.

A Degussa pela doação da zeólita ZSM-5 e da sílica Aerosil-200.

A Marlon Brando Bezerra de Almeida (CENPES) pela doação da pseudoboemita Catapal.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT / PEQ / COPPE / UFRJ) pela realização das análises de difração de raios-X, fluorescência de raios-X, dessorção de amônia a temperatura programada, análises texturais e análises térmicas para a caracterização dos catalisadores.

À Professora Maria Isabel Pais da Silva (PUC-RJ) pela realização das análises de espectroscopia de infravermelho.

A Ayr Manoel Portilho Bentes Junior e Antônio Roberto da Silva Teixeira (NUCAT) pelo auxílio na manutenção da unidade de reação.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

## CONVERSÃO DO METANOL SOBRE CATALISADORES SÓLIDOS ÁCIDOS

Leonardo Travalloni

Maio, 2006

Orientadores: Dr. Alexandre Barros Gaspar

Prof. Alexandre de Castro Leiras Gomes, D.Sc.

Prof<sup>ª</sup>. Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc.

Uma peneira molecular SAPO-34 com alta densidade de sítios ácidos fortes foi sintetizada e seu desempenho na conversão do metanol foi comparado com o desempenho de diversos catalisadores sólidos ácidos. Para caracterizar os catalisadores, foram empregadas as técnicas de difração de raios-X, fluorescência de raios-X, análise textural (método BET), dessorção de amônia a temperatura programada, espectroscopia de infravermelho com piridina como molécula sonda, análise termo-gravimétrica e análise termo-diferencial. Os efeitos da temperatura, do tempo de reação, da velocidade espacial e da concentração de reagente sobre a conversão do metanol foram avaliados. Entre os catalisadores estudados, o SAPO-34 exibiu a maior seletividade inicial a olefinas leves a 450 °C; por outro lado, sua elevada densidade de sítios ácidos fortes parece ter resultado em uma desativação extremamente rápida desses sítios, tornando insignificante a produção de olefinas leves em apenas 1,5 h de reação e conferindo ao catalisador alta seletividade a DME. A mordenita mostrou-se seletiva a olefinas leves em baixas temperaturas, mas sofreu rápida desativação de seus sítios mais ácidos em altas temperaturas, devido à elevada força ácida desses sítios. Rápida desativação em altas temperaturas também foi observada para as zeólitas CBV-760 e CBV-780, porém em menor intensidade. As zeólitas ZSM-5 e beta exibiram elevadas atividade e estabilidade, promovendo a conversão completa do metanol sem produção de DME em temperaturas superiores a 300 °C. Com exceção da mordenita, a seletividade a olefinas leves das zeólitas foi proporcional à densidade de sítios ácidos fortes. Alumina, SIRAL-30 e SIRAL-50 foram muito seletivos a DME a baixas temperaturas e mais seletivos a metano a altas temperaturas. A pequena formação de olefinas leves sobre esses catalisadores deve estar relacionada a sua baixa densidade de sítios ácidos de Brønsted. A adição de até 20% de zircônia à alumina não modifica suas propriedades catalíticas. A zircônia exibiu a menor atividade dentre os catalisadores estudados, sendo totalmente seletiva a DME, devido à baixa densidade de sítios ácidos fortes. A nióbia também exibiu pequena atividade e alta seletividade a DME a baixas temperaturas, mas sofreu intensa desativação a altas temperaturas, acompanhada de um aumento da formação de metano. Sobre a ZSM-5, o aumento da concentração do metanol parece favorecer a formação de compostos pesados. Propeno e butenos parecem ser formados mais rapidamente que o eteno, sugerindo que esta olefina não é um produto primário da conversão do metanol.



3.2.2.5 – Propriedades térmicas	24
3.2.3 – Testes catalíticos	24
3.2.3.1 – Influência da temperatura sobre a conversão do metanol	25
3.2.3.2 – Influência do tempo sobre a conversão do metanol	26
3.2.3.3 – Influência da concentração de reagente sobre a conversão do metanol	26
3.2.3.4 – Influência da velocidade espacial do reagente sobre a conversão do metanol	26
3.2.4 – Análise dos produtos de reação e cálculos	26
4 – Resultados e Discussão	29
4.1 – Caracterização dos catalisadores	29
4.1.1 – Estrutura cristalina	29
4.1.2 – Composição química	32
4.1.3 – Propriedades texturais	34
4.1.4 – Propriedades ácidas	36
4.1.4.1 – Dessorção de amônia a temperatura programada	36
4.1.4.2 – Espectroscopia de infravermelho com piridina como molécula sonda	43
4.1.5 – Propriedades térmicas	49
4.2 – Testes catalíticos	53
4.2.1 – Influência da temperatura sobre a conversão do metanol	53
4.2.2 – Influência do tempo sobre a conversão do metanol	82
4.2.3 – Influência da concentração e da velocidade espacial do reagente sobre a conversão do metanol	94
5 – Conclusões	100
6 – Sugestões	102
7 – Referências	103

## 1 – Introdução

Recentes descobertas de grandes reservas de gás natural têm motivado muitos pesquisadores a desenvolver métodos viáveis para converter essa fonte de energia barata em produtos líquidos de maior valor agregado. A tecnologia de produção de metanol a partir de gás de síntese, que, por sua vez, pode ser obtido através da reforma a vapor do gás natural, já é madura e largamente utilizada. No entanto, apesar de o metanol ser um combustível em potencial e também poder ser misturado à gasolina, grandes investimentos seriam necessários para superar as dificuldades técnicas relacionadas ao uso direto do metanol como combustível (Stöcker, 1999).

O metanol pode ser desidratado cataliticamente para a produção de éter dimetílico (DME). Esse composto é considerado um combustível multipropósito e uma promissora matéria-prima para a indústria química, de modo que, nos últimos dez anos, diversas empresas, centros de pesquisa e universidades têm investido de forma significativa no desenvolvimento tecnológico com o objetivo de viabilizar a inserção do DME na matriz energética mundial, bem como seu emprego como insumo para a indústria química (INT, 2005).

Um grande crescimento da demanda por eteno e, especialmente, propeno é previsto para o futuro. Atualmente, as olefinas leves são obtidas principalmente através do craqueamento térmico da nafta, um processo com alto custo energético. O gás natural pode ser utilizado como matéria-prima alternativa para a produção desses importantes intermediários da indústria petroquímica. No entanto, a conversão direta do gás natural a olefinas leves apresenta problemas, como alto consumo energético e baixa produtividade (Dewaele *et al.*, 1999). Nesse contexto, a conversão de metanol a olefinas leves, conhecida como conversão MTO (*methanol to olefin*), tem atraído atenção como uma potencial rota indireta para a obtenção de eteno e propeno a partir do gás natural. O processo MTO, que surgiu a partir do desenvolvimento do processo MTG (*methanol to gasoline*), apresenta altas produtividades e está, hoje, a caminho de ser comercializado com uma vantagem econômica em comparação com processos convencionais de craqueamento da nafta e outras tecnologias de utilização do gás natural. Além disso, a conversão MTO pode fornecer um produto com razão eteno/propeno situada em uma faixa mais ampla e flexível do que a proporcionada pelo hidrocrackeamento, podendo-se adaptar o processo MTO à demanda do mercado.

Sabe-se que a conversão MTO é catalisada por sólidos ácidos; no entanto, a produção seletiva de olefinas leves, especialmente eteno e propeno, ainda é um desafio para os



pesquisadores de catálise. Até a década passada, a maior parte da literatura discutiu o uso da zeólita ZSM-5 como catalisador para MTO, verificando que hidrocarbonetos aromáticos são obtidos como subprodutos. Mais recentemente, pesquisadores têm estudado o uso de peneiras moleculares microporosas do tipo silico-alumino-fosfatos (SAPO's), principalmente SAPO-34, que permite a produção de hidrocarbonetos em uma faixa mais estreita ( $C_1-C_5$ ). Seletividades a olefinas  $C_2-C_4$  acima de 80% para conversão completa do metanol têm sido obtidas quando catalisadores baseados em SAPO-34 são empregados na conversão MTO, indicando que esses catalisadores têm grande potencial para aplicação na produção industrial de eteno e propeno (Popova *et al.*, 1998).

O objetivo deste trabalho foi sintetizar o SAPO-34 de acordo com uma das diversas metodologias de síntese disponíveis na literatura e avaliar o desempenho dessa peneira molecular e de outros catalisadores sólidos ácidos na conversão do metanol visando à produção de olefinas leves.

## 2 – Revisão Bibliográfica

### 2.1 – Mercado global das olefinas leves

No início da década de 2000, observou-se uma estagnação da taxa de crescimento da demanda global de eteno e propeno, devido a um cenário de recessão ou lento crescimento econômico. Esse cenário foi intensamente influenciado por uma severa contração da demanda dos EUA, que declinou em 10% em 2001, e pela alta de preços da energia, vivenciada na época. No período de 2000-2002, expansões sem precedentes da capacidade de produção de olefinas leves (implementadas nas Américas do Norte e do Sul, na Ásia e na Europa Ocidental) resultaram em um excesso de capacidade, uma severa redução da utilização da capacidade global e um enfraquecimento do mercado de eteno e propeno.

Em 2001, o crescimento da demanda mundial de eteno foi estimado em modestos 0,3%, atingindo-se uma demanda de pouco menos de  $92.10^6$  ton, dominada pela produção de polietileno, que consumia 58% da produção mundial de eteno. Esta foi estimada em pouco mais de  $90.10^6$  ton (dos quais 54% eram supridos pelo craqueamento da nafta), o que correspondia a uma utilização de aproximadamente 87% da capacidade nominal (representando um sensível declínio em relação aos dois anos anteriores). A demanda mundial de propeno, em 2001, foi de  $50,2.10^6$  ton, dos quais cerca de 68% eram obtidos como co-produto do eteno no processo de craqueamento a vapor. A produção de polipropileno representava cerca de 63% da demanda total de propeno.

As regiões que, em 2001, exibiram as maiores utilizações de suas capacidades foram o Nordeste Asiático (95%), seguido por Europa Ocidental e Oriente Médio (91%). Apesar de a crise financeira asiática ter resultado na postergação de projetos de expansão e em alguns cancelamentos, o crescimento da capacidade nessa região ainda era notavelmente alto em 2001 e 2002. A competição das plantas do Oriente Médio, de baixo custo e orientadas para exportação, obrigou os produtores europeus a adaptarem suas plantas já estabelecidas de modo a atender, apenas, ao incremento doméstico da demanda.

Um estudo realizado por *Chemical Market Associates Inc.* (ABI / INFORM Global, 2002) prevê um período de recuperação do mercado de eteno até 2006, atingindo-se uma demanda mundial superior a  $117.10^6$  ton e uma capacidade de produção mundial pouco maior que  $127.10^6$  ton. Em 2006, os preços mundiais do eteno devem atingir cerca de 600 US\$/ton e as margens de lucro devem aumentar para níveis de reinvestimento devido à maior utilização da capacidade e aos custos de produção moderados. Historicamente, o crescimento da

demanda de propeno tem superado o do eteno, e espera-se a continuidade dessa tendência. Apesar de o craqueamento a vapor ser uma das maiores fontes de propeno, a produção através desse processo deve exibir o crescimento mais lento em 2006. O polipropileno é o derivado do propeno com o maior crescimento de produção esperado. Até 2006, os preços mundiais do propeno atingirão valores relativamente elevados, à medida que o mercado de eteno se fortalecer e o de polipropileno se tornar mais lucrativo.

São esperadas uma retração da capacidade produtiva dos EUA e do Japão, mas expansões incrementais de unidades de produção já existentes no Canadá, Oriente Médio e Sudeste Asiático. Muitas das novas capacidades localizadas na Ásia deverão estar associadas à produção de polietileno, polipropileno e etileno-glicol, visando à exportação para países onde o custo de produção seja elevado ou a necessidade de importação seja alta.

## **2.2 – Descobrimto da conversão MTO**

A formação de hidrocarbonetos a partir de metanol foi descoberta acidentalmente por dois grupos de pesquisadores da empresa Mobil, que trabalhavam em projetos independentes: um grupo tentava converter metanol a óxido de etileno e o outro estava interessado na metilação de isobuteno com metanol. Ambos os grupos utilizavam a zeólita sintética ZSM-5 como catalisador. Nenhuma daquelas reações ocorreu conforme a expectativa, obtendo-se, no entanto, hidrocarbonetos aromáticos com pontos de ebulição na faixa característica da gasolina (Keil, 1999; Amigó, 2004). Essa descoberta permitiu o desenvolvimento de uma nova rota de produção de gasolina de alta octanagem a partir de gás natural ou carvão, conhecida como processo MTG.

Experimentos posteriores conduzidos com metanol puro sobre ZSM-5 resultaram na conversão completa do metanol e sugeriram que a reação é composta por três etapas principais: a desidratação do metanol a DME, a formação de olefinas leves ( $C_2$ - $C_4$ ) e a formação de uma mistura de olefinas mais pesadas, parafinas, aromáticos e naftalenos. Interrompendo-se a reação antes da última etapa, é possível a produção seletiva de olefinas leves, em vez de gasolina. Com esse propósito, a Mobil desenvolveu um novo processo, denominado MTO. Desde então, numerosos estudos sobre os mecanismos dessa reação vêm sendo conduzidos, bem como novos tipos de catalisador para MTO têm sido sintetizados.

### 2.3 – Desenvolvimento do processo MTO

As crises do petróleo de 1973 e 1978 deflagraram o desenvolvimento comercial dos processos MTG e MTO, principalmente através dos esforços da Mobil. Na primeira metade da década de 1980, a Mobil, aliada a outras empresas, realizou uma demonstração bem sucedida do desempenho do processo MTO em uma planta experimental com capacidade de 4000 ton/ano, baseada em um sistema reacional de leito fluidizado. O catalisador escolhido foi a ZSM-5, tendo em vista a experiência prévia da empresa com o processo MTG, que se baseia nesse catalisador.

Em 1986, a Union Carbide desenvolveu um processo MTO baseado no uso de uma peneira molecular do tipo SAPO como catalisador, alcançando uma produção de olefinas maior que 90% e relatando que seu processo poderia ser modificado para se obter uma produção de eteno e propeno em torno de 60% (Keil, 1999).

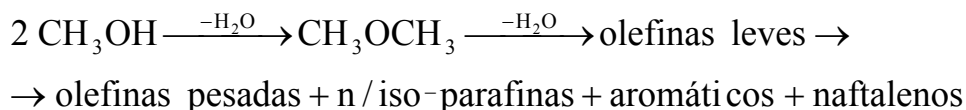
Baseado no sucesso de testes em escala de bancada, o Dalian Institute of Chemical Physics construiu, no fim da década de 1980, uma planta piloto para a conversão MTO com capacidade de 300 t/ano, cujo teste foi terminado em 1993. Essa planta era composta de dois reatores de leito fixo adiabáticos: o primeiro para a desidratação de metanol a DME sobre  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 250-280 °C e 0,04-0,05 MPa; o segundo para a conversão do DME a olefinas leves sobre catalisador baseado em ZSM-5, a 480-550 °C e na mesma faixa de pressões do primeiro reator. Mantendo-se a conversão do metanol em 100%, obtiveram-se seletividades médias a eteno, propeno e olefinas  $\text{C}_2$ - $\text{C}_4$  de 23,9%, 39,8% e 84,8%, respectivamente (Liu *et al.*, 2000).

A UOP e a Norsk Hydro desenvolveram uma unidade MTO baseada em um reator de leito fluidizado de catalisador SAPO-34 resistente a atrito. Essa unidade combina o reator (operando a 400-450 °C) a um regenerador de leito fluidizado para o qual o catalisador é continuamente enviado de modo a promover a queima do coque formado durante a reação. Foi alcançada uma seletividade a olefinas da ordem de 80% para conversão quase completa do metanol e os parâmetros operacionais podem ser ajustados de modo a maximizar a fração mássica de eteno (48% de eteno, 31% de propeno, 9% de butenos e 1,5% de outras olefinas) ou de propeno (45% de propeno, 34% de eteno, 12% de butenos e 0,75% de outras olefinas). A razão eteno/propeno do produto da unidade pode ser variada de 0,75 a 1,5.

O atual progresso da pesquisa sobre o processo MTO indica que essa tecnologia está pronta para uso comercial em um futuro próximo, tendo como base, provavelmente, reatores de leito fluidizado, que permitem um melhor controle de temperatura e uma composição constante para o produto.

## 2.4 – Mecanismos da conversão MTO

A conversão do metanol sobre catalisadores ácidos parece ocorrer através do seguinte mecanismo sucessivo (Keil, 1999):



Segundo esse mecanismo, o metanol é primeiramente desidratado a DME e, então, a mistura em equilíbrio de metanol, DME e água é convertida a olefinas leves. Essas duas primeiras etapas são bastante exotérmicas ( $\Delta H = -1670 \text{ kJ / kg CH}_3\text{OH}$ ), enquanto a terceira etapa quase não envolve transferência de calor (Guisnet e Ribeiro, 2004).

Há um consenso geral de que o intermediário da desidratação do metanol sobre sólidos ácidos é um metoxil protonado adsorvido na superfície do catalisador. Esse intermediário está sujeito ao ataque nucleofílico do metanol, que resulta na formação de DME e água. A conversão de olefinas leves a olefinas mais pesadas, parafinas, aromáticos e naftalenos parece se processar através de um mecanismo clássico de íons carbênios paralelo à transferência de hidrogênio, o que também é bastante conhecido do estudo da química de hidrocarbonetos em meios ácidos. No entanto, a formação da ligação C-C inicial a partir de reagentes contendo um único átomo de carbono tem sido alvo de extensa discussão ao longo dos anos. Em um grande número de publicações científicas, estão disponíveis mais de 20 propostas de possíveis mecanismos para essa etapa da conversão MTO (Stöcker, 1999).

Um mecanismo de formação da primeira ligação C-C que tem recebido muita atenção é o do íleto de oxônio (Figura 2.1), proposto inicialmente por van den Berg *et al.* (1980). Segundo esses autores, o DME interage com um sítio ácido de Brønsted do catalisador para formar um íon dimetil-oxônio, que, seqüencialmente, reage com outra molécula de DME para formar um íon trimetil-oxônio. Este é desprotonado por um sítio básico para formar um íleto de dimetil-oxônio associado à superfície do catalisador. A seguir, o íleto de oxônio é convertido a metil-etil-éter através de um rearranjo intramolecular de Stevens. No entanto, segundo Olah (1981), essa última etapa seria, mais provavelmente, a metilação do íleto de oxônio por um metil-oxônio, levando à formação de um íon dimetil-etil-oxônio. Em ambos os casos, eteno seria formado via eliminação- $\beta$ .

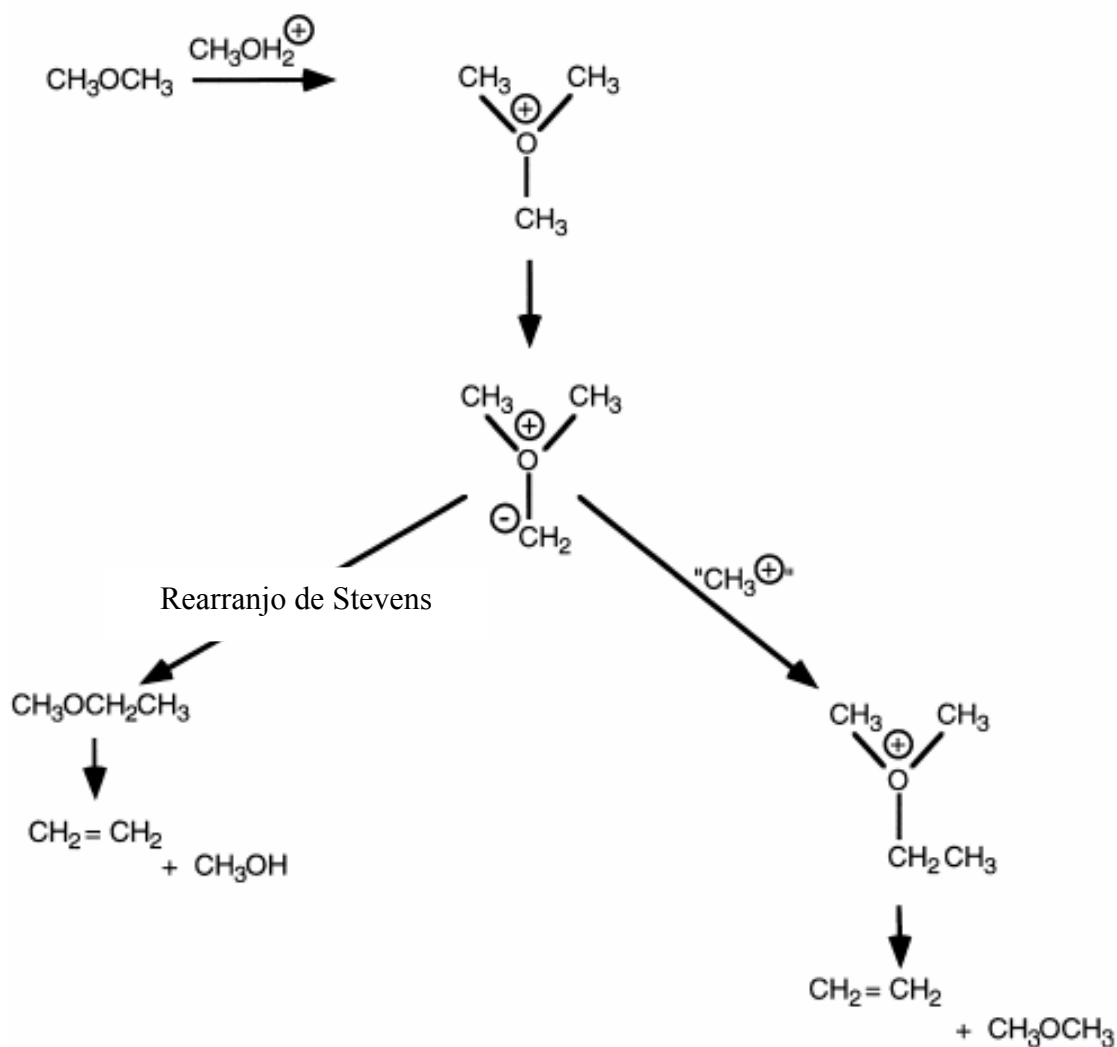
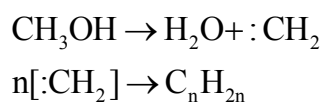


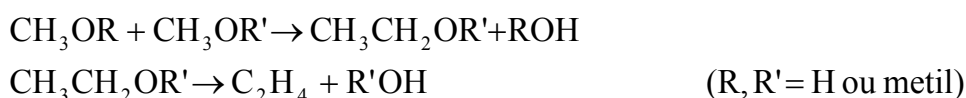
Figura 2.1 – Mecanismo do ileto de oxônio (Stöcker, 1999).

Numerosos experimentos foram realizados com o intuito de confirmar a existência dos iletos de oxônio, a possibilidade do rearranjo de Stevens ou a capacidade das zeólitas em desprotonar íons oxônio, mas ainda não se estabeleceu nenhuma conclusão largamente aceita (Guisnet e Ribeiro, 2004).

Outro tipo de intermediário sugerido para a formação de hidrocarbonetos a partir do metanol é o carbeno. De acordo com Venuto e Landis (1968), o mecanismo do carbeno consiste na eliminação- $\alpha$  de água do metanol, seguida pela polimerização do carbeno resultante a olefinas:

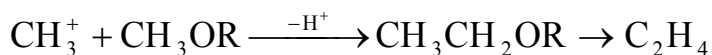


No entanto, segundo Chang e Silvestri (1977), o acoplamento direto dos carbenos (bastante reativos) é menos provável que sua inserção em uma ligação C-H do metanol ou do DME. Esses autores propuseram, então, um mecanismo para a transferência de um grupo metileno entre duas moléculas de metanol (ou DME), que requer a participação simultânea de um par de sítios ácidos e um par de sítios básicos do catalisador:



Até o momento, não foram obtidas evidências experimentais da intervenção de carbenos na formação da primeira ligação C-C, apesar dos muitos experimentos realizados nesse sentido (Guisnet e Ribeiro, 2004).

Alguns autores defendem o mecanismo de carbocátions. De acordo com Ono e Mori (1981), grupos metoxil da superfície do catalisador podem atuar como cátions metil livres. A substituição eletrofílica desses carbocátions em uma ligação C-H do metanol ou do DME permitiria a obtenção de um etil-éter facilmente transformável em eteno:

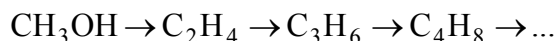


Ainda há dúvidas acerca do mecanismo de carbocátions, principalmente quanto à possibilidade de a ligação C-H do metanol ou do DME ser suficientemente nucleofílica para sofrer a substituição proposta por Ono e Mori (1981).

Como uma alternativa à formação de intermediários metil-oxônio, foi introduzido o mecanismo de radicais livres. A participação de radicais livres na conversão do metanol a hidrocarbonetos sobre mordenita natural foi sugerida por Zatorski e Krzyzanowski (1978), sem, no entanto, evidência experimental. Mais tarde, Clarke *et al.* (1986) identificaram radicais livres na reação de DME sobre ZSM-5 e propuseram que os radicais são inicialmente formados pela interação do DME com centros paramagnéticos da zeólita (defeitos na rede cristalina) e que a ligação C-C resulta do acoplamento direto de dois radicais. A presença de centros paramagnéticos sobre a ZSM-5 e sobre depósitos de coque já foi comprovada; porém, a participação de radicais livres na formação de hidrocarbonetos não foi demonstrada.

Muitos dos estudos sobre mecanismos da conversão de metanol a hidrocarbonetos foram realizados utilizando ZSM-5 como catalisador. Os mecanismos propostos a partir desses

estudos, de maneira geral, podem ser classificados em dois grupos: o consecutivo e o paralelo. De acordo com o mecanismo consecutivo, um átomo de carbono proveniente do metanol é adicionado em cada etapa, de modo que eteno é a primeira olefina formada na reação (Liu e Liang, 1999):



O mecanismo paralelo, conhecido como mecanismo da “piscina de hidrocarbonetos” (Figura 2.2), se baseia na sugestão de Dahl e Kolboe (1993) de que a síntese de olefinas ocorre a partir de uma espécie carbonácea de estequiometria desconhecida, possivelmente um íon carbônio. Supõe-se que essa espécie seja alquilada pelo metanol ou pelo DME até eliminar uma olefina, reiniciando-se o ciclo catalítico. Lischke *et al.* (1998) sugeriram que as três olefinas mais leves são formadas simultaneamente através de ligações C-C, sucedendo-se um mecanismo consecutivo responsável pela formação dos produtos mais pesados.

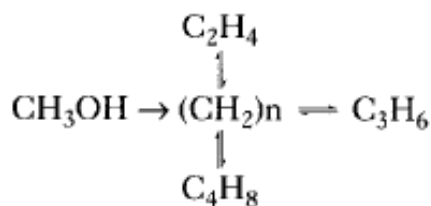


Figura 2.2 – Mecanismo paralelo (Liu e Liang, 1999).

O intermediário do mecanismo paralelo, representado na Figura 2.2 como  $(\text{CH}_2)_n$ , poderia possuir muitas características em comum com o coque, contendo, provavelmente, um teor de hidrogênio menor que o indicado. Nesse caso, essa espécie seria melhor representada como  $(\text{CH}_x)_n$ , com  $0 < x < 2$  (Dahl e Kolboe, 1993).

A conversão de metanol a hidrocarbonetos fornece uma ampla gama de produtos, dependendo das condições de reação. Identificar os produtos primários dessa reação (a partir dos quais são gerados os demais produtos) é essencial para que se possa elucidar seu mecanismo. Porém, essa não é uma tarefa simples, uma vez que a conversão de produtos primários a produtos secundários é muito mais rápida que a formação dos produtos primários. Haag *et al.* (1982) estudaram a conversão do metanol sobre ZSM-5 com alto teor de sílica em condições que permitiam conversões muito baixas (0,2-0,5%) e observaram que o principal hidrocarboneto obtido era metano. Portanto, o metano pode ser considerado um produto



primário da conversão do metanol, independentemente das olefinas. Esses autores também realizaram a extrapolação para conversão nula das razões eteno/propeno obtidas, com o intuito de determinar qual daquelas olefinas é a primária, concluindo que se tratava do eteno. No entanto, Espinoza e Mandersloot (1984) criticaram esse método, afirmando que a razão eteno/propeno depende da relação metanol/DME do produto e não da conversão. Por outro lado, Dessau (1986), estudando a conversão do metanol sobre ZSM-5, e Fougerit *et al.* (1999), utilizando mordenita, não observaram eteno no produto de reação para conversões menores que 20%, enquanto olefinas C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> foram observadas para conversões muito baixas, sugerindo o caráter de produto secundário do eteno.

## 2.5 – Cinética da conversão MTO

Na década de 1970, descobriu-se que, em uma larga faixa de conversões, a etapa inicial de formação de DME é muito mais rápida que a etapa subsequente de formação de olefinas, estando essencialmente em equilíbrio (Chang *et al.*, 1978; Anderson *et al.*, 1980). Portanto, a mistura de compostos oxigenados em equilíbrio pode ser convenientemente tratada como uma única espécie cinética.

Chen e Reagan (1979) descobriram que a conversão dos compostos oxigenados é autocatalítica sobre ZSM-5 e propuseram um modelo cinético que considera que o desaparecimento dos oxigenados é acelerado por sua reação com as olefinas. A baixas conversões (menores que 50%), a conversão de olefinas a aromáticos pode ser desprezada e um ajuste razoável foi obtido, o que indica que a etapa autocatalítica é muito mais rápida que a formação da olefina primária a partir dos oxigenados. Ajustando-se dados experimentais obtidos sobre amostras de ZSM-5 com diferentes concentrações de sítios ácidos, foi observada uma correlação linear entre a constante de taxa da reação dos oxigenados com as olefinas e a acidez do catalisador.

Ono e Mori (1981) propuseram que a primeira etapa do modelo de Chen e Reagan era bimolecular, ou seja, de segunda ordem com relação à concentração de oxigenados. Assumindo, também, que a etapa autocatalítica é de primeira ordem com relação aos oxigenados e às olefinas, ajustes razoáveis do modelo foram obtidos a 219 e 239 °C, indicando que o efeito autocatalítico é atenuado com o aumento da temperatura.

O modelo de Chen e Reagan foi modificado por Chang (1980), que incluiu uma etapa bimolecular referente à inserção de um carbeno nas olefinas primárias. Assumindo primeira ordem para todas as reações e estado estacionário para os carbenos, o modelo de Chang prediz

uma constante de taxa menor para a reação entre oxigenados e olefinas do que para a inserção do carbeno. Isso está de acordo com a observação de que a inserção do carbeno em uma ligação C-H é mais lenta que a adição a ligações duplas. O modelo de Chang prediz uma redistribuição das espécies de olefinas, mas não um aumento em sua produção, o que foi corrigido por Anthony (1981) e Froment *et al.* (1992). Uma revisão do modelo modificado de Chang foi sugerida por Sedran *et al.* (1990), que foram capazes de prever a distribuição de produtos para diferentes conversões e temperaturas.

A partir de uma análise cinética da conversão MTO sobre zeólitas do tipo chabazita, Anthony e Singh (1980) concluíram que metano, propano e propeno são formados através de reações primárias e não participam de nenhuma reação secundária, mas etano, DME e CO sim. Eteno e CO<sub>2</sub> seriam produzidos em reações secundárias. Além disso, as seletividades poderiam ser correlacionadas com a conversão do metanol, mesmo que essas grandezas variassem com o tempo de reação devido à desativação pela formação de coque.

Baseados no mecanismo do carbeno, Mihail *et al.* (1983) desenvolveram um modelo cinético contendo 33 reações para a conversão do metanol até pentenos. A formação do carbeno a partir de DME seria a etapa determinante da taxa, o que é compatível com as conclusões de Chen e Reagan (1979) e Ono e Mori (1981). Esse modelo ainda foi estendido para compreender 53 reações, incluindo a formação de aromáticos e compostos alifáticos contendo 5 ou mais átomos de carbono por molécula.

## **2.6 – Catalisadores da conversão MTO**

Antes do advento dos SAPO's, os catalisadores usados para promover a conversão MTO eram zeólitas microporosas (como chabazita, erionita, zeólita T e ZK-5) e mesoporosas (tipicamente ZSM-5). Zeólitas microporosas apresentam boa atividade e seletividade razoavelmente alta para olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>; no entanto, elas desativam rapidamente devido à formação de coque, tendo que ser regeneradas após corridas de apenas algumas horas. Zeólitas mesoporosas possuem boa resistência ao coqueamento, mas a seletividade a olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> é menor que a obtida com zeólitas microporosas.

De modo a aproveitar a resistência ao coqueamento da ZSM-5, foram feitos esforços para aumentar sua seletividade a olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, modificando-se essa zeólita através de métodos como troca iônica, deposição de sílica, tratamento com vapor, adição de fósforo e alteração da razão Si/Al. No entanto, a seletividade a eteno e propeno não atingiu os valores obtidos com zeólitas microporosas (Wu e Anthony, 2001).

Os SAPO's apresentam características texturais similares às das zeólitas micro e mesoporosas e, além de proporcionarem alta seletividade a olefinas na conversão MTO, possuem elevada estabilidade térmica. Entre os SAPO's, o mais estudado para a conversão MTO tem sido o SAPO-34, pois sua acidez moderada e sua pequena abertura de poro parecem ser as mais adequadas para a produção de eteno e propeno.

## **2.6.1 – SAPO-34**

### **2.6.1.1 – Estrutura**

As características texturais do SAPO-34 são idênticas às da zeólita natural chabazita (código estrutural CHA), com poros e cavidades de 0,65-1,1 nm se estendendo em três dimensões. O diâmetro de poro (da ordem de 4,5 Å) é comparável ao da molécula de metanol (3,7 Å), o que impede a difusão de grandes moléculas (como as de compostos aromáticos) e permite uma alta produção de olefinas leves (Lok *et al.*, 1984 – a; Froment *et al.*, 1992).

### **2.6.1.2 – Síntese**

Estão disponíveis em patentes e publicações científicas diversos procedimentos de síntese do SAPO-34, dentre os quais variam as matérias-primas utilizadas, a ordem de mistura das matérias-primas e as condições de cristalização e de calcinação do catalisador (Lok *et al.*, 1984 – b; Prakash e Unnikrishnan, 1994; Kvisle *et al.*, 1997; Jhung *et al.*, 2003). Tipicamente, o SAPO-34 é sintetizado a partir de uma mistura reacional aquosa contendo ácido fosfórico diluído e uma fonte de alumina (pseudoboemita ou isopropóxido de alumínio, freqüentemente). A essa mistura se adiciona, seqüencialmente, uma fonte de sílica (quase sempre SiO<sub>2</sub>, propriamente) e um agente modelador (uma amina ou hidróxido de amônio quaternário). O gel resultante é colocado em autoclave para se promover a cristalização do catalisador a temperaturas entre 80 e 200 °C, sob pressão autógena e por tempos variando de poucas horas a vários dias. A seguir, o sólido é calcinado sob fluxo de ar a 500-600 °C.

As características do SAPO-34, como cristalinidade e acidez, são fortemente afetadas pelas matérias-primas usadas em sua síntese. Popova *et al.* (1998) estudaram o desempenho na conversão MTO de amostras de SAPO-34 sintetizadas com diferentes fontes de Si e Al e verificaram que, apesar de todas as amostras terem apresentado atividades e seletividades semelhantes, as amostras sintetizadas com precursores orgânicos (tetraetil-ortossilicato e

isopropóxido de alumínio) desativavam mais rapidamente e promoviam elevada formação de metano. As amostras sintetizadas a partir de precursores inorgânicos (ácido silícico e pseudoboemita) se apresentaram mais estáveis, possuindo um maior número de sítios ácidos fortes devido à sua maior cristalinidade, o que permitiu a conversão completa do metanol a hidrocarbonetos, sem produção de DME.

O modelador mais frequentemente utilizado na síntese de SAPO-34 é o hidróxido de tetraetil-amônio, que apresenta como desvantagem seu custo relativamente elevado, mas diversas aminas já foram empregadas, como morfolina, isopropil-amina, trietil-amina e N,N,N\*,N\*-tetraetilenodiamina. Foi observado que a morfolina induz uma cristalização bastante seletiva do SAPO-34, mesmo na presença de grandes quantidades de silício (Ito *et al.*, 1985; Ashtekar *et al.*, 1994; Prakash e Unnikrishnan, 1994). A morfolina é decomposta a temperaturas pouco maiores que 400 °C; no entanto, na calcinação do SAPO-34, uma fração significativa dos produtos da decomposição da morfolina é eliminada a temperaturas superiores a 500 °C (Marchese *et al.*, 1999).

### 2.6.1.3 – Acidez

A acidez dos catalisadores parece ser crítica para sua eficiência na conversão MTO. As propriedades ácidas dos SAPO's estão intimamente relacionadas com a incorporação do Si em sua estrutura. Em relação ao SAPO-34, sítios ácidos de Brønsted são atribuídos à introdução de átomos de Si na estrutura neutra do alumino-fosfato AIPO-34, o que poderia ocorrer segundo dois mecanismos: o primeiro consiste na substituição de átomos de P por Si, formando grupos Si(4Al); o segundo consiste na substituição de um par de átomos vizinhos de Al e P por dois átomos de Si, formando estruturas Si(nAl) (n = 0-3), correspondentes a sítios ácidos mais fortes (Tan *et al.*, 2002).

A estrutura, a acidez e as propriedades catalíticas do SAPO-34 dependem da quantidade e da distribuição dos átomos de Si presentes, as quais, por sua vez, estão intimamente relacionadas ao processo de síntese do catalisador. Popova *et al.* (1998) observaram que a quantidade de sítios ácidos fortes do SAPO-34 aumenta (com uma concomitante diminuição da quantidade de sítios fracos) quando, em sua síntese, são utilizadas fontes inorgânicas de Al e Si e/ou um maior teor de SiO<sub>2</sub>. Dahl *et al.* (1999 – a) também observaram que um maior teor de sílica resulta em uma maior densidade de sítios ácidos para o SAPO-34, o que permitiu uma maior conversão inicial do metanol, mas, por outro lado, acelerou a desativação do catalisador. Van Niekerk *et al.* (1996) estudaram a conversão MTO sobre amostras de SAPO-

34 com diferentes quantidades de sítios ácidos fortes e verificaram que a seletividade a olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, a razão eteno/propeno e a vida útil do catalisador são diretamente proporcionais à quantidade desses sítios.

#### **2.6.1.4 – Incorporação de metais**

A incorporação de íons de metais de transição na estrutura do SAPO-34 representa um método para melhorar o desempenho desse catalisador na conversão MTO. Hocevar e Levec (1992) relataram que amostras de MeSAPO-34 (Me = Co, Cr, Mn) apresentaram maior acidez, mas menor atividade na conversão do metanol, em relação ao SAPO-34. Por outro lado, Inui (1991) observou que o aumento do teor de níquel da peneira molecular NiSAPO-34 provocava um decréscimo do número de sítios ácidos fortes, mas resultava em uma seletividade a eteno de quase 90%. No entanto, Van Niekerk *et al.* (1996) não obtiveram evidências de que o Ni possa ser facilmente incorporado à estrutura do SAPO-34 e verificaram que a adição desse metal ou de Co não resultou em um melhor desempenho do catalisador.

Dubois *et al.* (2003) observaram que, apesar de os catalisadores MeSAPO-34 (Me = Ni, Mn, Co) exibirem atividades e seletividades a olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> comparáveis às do SAPO-34, o catalisador MnSAPO-34 apresentou maior resistência à desativação. Esses autores também verificaram que a localização do íon metálico em catalisadores MeSAPO-34 pode ter um efeito significativo em sua seletividade.

#### **2.6.2 – Outros SAPO's**

Além do SAPO-34, outros SAPO's microporosos, como o SAPO-17, 18, 35 e 44, também são apontados por exibirem boa seletividade a eteno e propeno. O SAPO-18 é considerado uma alternativa interessante ao SAPO-34, dado que sua desativação por coque é significativamente mais lenta, seu método de síntese é mais simples e pode se basear em um agente modelador mais barato (N,N-diisopropil-etil-amina). Diferentes autores mostraram que, com uma atividade inicial similar, a vida útil do SAPO-18 é maior que a do SAPO-34 (Chen *et al.*, 1994; Wendelbo *et al.*, 1996; Djieugoue *et al.*, 2000).

## **2.7 – Variáveis da conversão MTO**

As condições da reação MTO desempenham uma importante influência na conversão de metanol, seletividade a olefinas e desativação do catalisador, especialmente no que se refere ao SAPO-34.

### **2.7.1 – Temperatura**

O DME é o principal produto da conversão MTO em temperaturas inferiores a 350 °C. A partir dessa temperatura, os produtos majoritários são olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, com um máximo de seletividade entre 400 e 480 °C, dependendo da velocidade espacial e da acidez do catalisador. Já a formação de compostos mais pesados parece não ser muito sensível à temperatura (Amigó, 2004).

HCP (1997) descreve uma planta MTO que pode fornecer razões eteno/propeno entre 1,2 e 1,5, dependendo da temperatura da reação. Wu *et al.* (2004) estudaram a conversão MTO sobre SAPO-34 e observaram que a temperatura afeta a distribuição de produtos de forma muito mais intensa que a velocidade espacial do metanol, sendo que a razão eteno/propeno aumenta com a temperatura. Esses autores verificaram, também, que o catalisador desativava mais rapidamente tanto em temperaturas muito altas quanto em temperaturas muito baixas. No entanto, uma desativação parcial do catalisador favorecia a razão eteno/propeno. Operar o reator a temperaturas moderadas provoca, ainda, a redução da formação de subprodutos como CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>, que afetam as características econômicas do processo MTO, particularmente, da etapa de separação e purificação das olefinas. Além disso, CO e CO<sub>2</sub> são venenos para alguns catalisadores empregados no processamento subsequente das olefinas.

### **2.7.2 – Velocidade espacial do metanol**

A diminuição da velocidade espacial do metanol provoca o aumento de sua conversão; no entanto, esse aumento não é linear, observando-se um aumento súbito a partir de um valor limite de velocidade espacial. Isso ocorre porque é necessária uma concentração mínima do intermediário DME para que se inicie a formação dos hidrocarbonetos. Em um primeiro momento, os produtos majoritários são as olefinas leves, cuja seletividade alcança um máximo, assim como ocorre em relação à temperatura. Diminuindo-se ainda mais a

velocidade espacial, a proporção de olefinas leves diminui devido a uma maior formação de hidrocarbonetos mais pesados, o que expõe a característica de produto intermediário inerente às olefinas leves na conversão MTO (Amigó, 2004).

Wu *et al.* (2004) verificaram que a velocidade espacial do metanol na sua conversão sobre SAPO-34 exercia um efeito similar ao da temperatura (porém, menos intenso), isto é, sob velocidades espaciais moderadas o catalisador desativava mais lentamente e havia menor formação de CH<sub>4</sub>, CO e CO<sub>2</sub>.

### **2.7.3 – Pressão parcial do metanol**

A diminuição da pressão parcial do metanol na alimentação do reator provoca uma diminuição da atividade catalítica (Amigó, 2004). No entanto, diversos autores (Caesar e Morrison, 1978; Prinz e Rieckert, 1988) observaram que a diminuição da pressão parcial do metanol aumenta a seletividade a olefinas leves, o que se deve, principalmente, à inibição das reações de formação de hidrocarbonetos mais pesados. Esse efeito parece mais acentuado a temperaturas médias, isto é, em torno de 380 °C (Chang e Lang, 1977).

### **2.8 – Desativação**

Na conversão MTO, a desativação das zeólitas e SAPO's utilizados como catalisadores tem duas origens. A primeira é a deposição de coque nos poros e sobre a superfície externa dos cristais, de modo que a topologia do catalisador se altera com o tempo de reação, dificultando o acesso aos sítios ativos. A segunda é a degradação e desaluminização da estrutura sob o efeito do vapor d'água, tanto durante a reação como na regeneração do catalisador por oxidação do coque a altas temperaturas (Guisnet e Ribeiro, 2004).

O coque é formado por oligomerização, ciclização e polimerização dos hidrocarbonetos produzidos na conversão MTO. No caso das zeólitas, observa-se a seguinte seqüência para a formação de coque:

olefinas → oligômeros → naftas → aromáticos → coque

O mecanismo de formação do coque parece se basear, em um primeiro momento, na ação de carbenos, que é relativamente lenta. Posteriormente, parece se estabelecer a reação

direta entre o metanol e os precursores do coque, o que aumenta a velocidade da desativação (Behrsing *et al.*, 1989; Guisnet e Magnoux, 1989; Forment *et al.*, 1990).

A velocidade de formação do coque depende da acidez do catalisador, de sua estrutura porosa e do tamanho de seus cristais. Quanto menor é o número de sítios ácidos presentes no catalisador (isto é, quanto mais elevada é a razão Si/Al), mais lenta é a formação de coque. Por outro lado, a diminuição da força ácida dos sítios também resulta na diminuição da velocidade de formação de coque. Normalmente, o coque se deposita nos sítios mais ácidos. De modo a atenuar a desativação por coque do catalisador empregado na conversão MTO, Aguayo *et al.* (2005) sugerem que a força dos sítios ácidos não deve ser excessiva e a densidade de sítios na superfície do catalisador deve ser moderada.

A formação de coque é muito mais rápida sobre SAPO-34, que apresenta grandes cavidades (11 x 6,5 Å) com aberturas estreitas (4,3 Å), do que sobre ZSM-5, cujas interseções de canais (8,5 Å) apresentam dimensões próximas às dos canais (5,1-5,7 Å). No entanto, a atividade do SAPO-34 pode ser completamente recuperada após a combustão do coque com ar. Além disso, a diminuição do tamanho dos cristais do SAPO-34 provoca uma diminuição considerável da velocidade de formação do coque.



### **3 – Materiais e Métodos**

#### **3.1 – Materiais**

Os reagentes utilizados neste trabalho foram metanol P.A. (Merck), sílica Aerosil-200 (Degussa S.A.), pseudoboemita Catapal (cedida por CENPES / PETROBRAS), ácido fosfórico 85% (Merck) e morfolina (Riedel – de Haën).

Os catalisadores comerciais empregados na conversão do metanol foram as zeólitas ZSM-5 (Degussa-Hüls), mordenita-40 e beta-40 (Süd-Chemie) e CBV-760 e CBV-780 (Zeolyst), ambas zeólitas do tipo Y desaluminizadas. Foram empregados, também, a alumina PURAL-SB (boemita), SIRAL-30 e SIRAL-50 da Condea Chemie. Outros catalisadores utilizados foram as composições 10%ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 20%ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparadas por Alves (2004) e Correia (2004), a zircônia sintetizada por Salvatore (2005), a nióbia sintetizada por João Angelo Gomes de Souza (bolsista de iniciação científica em 2005) e a peneira molecular SAPO-34 sintetizada neste trabalho.

Para facilitar a identificação dos produtos de reação durante sua análise, foi utilizada uma mistura padrão (AGA) composta por produtos tipicamente formados na conversão do metanol sobre sólidos ácidos (metano, etano, eteno, propano, propeno, n-butano, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, n-pentano, isopentano, n-hexano e benzeno). Para a calibração do método de análise, também foram usados isobutano puro (Alpha Gaz) e formaldeído 37% (Merck).

#### **3.2 – Métodos**

##### **3.2.1 – Síntese do SAPO-34**

Dentre as diversas metodologias de síntese do SAPO-34 disponíveis na literatura, optou-se pela metodologia publicada por Prakash e Unnikrishnan (1994), cujas matérias-primas estavam mais facilmente acessíveis. Foram misturados 15,50 g de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 85% com 18,00 g de água destilada e, em seguida, adicionaram-se, lentamente (ao longo de 2 h e 20 min) e com agitação, 9,20 g de pseudoboemita. Após mais 20 min de agitação, o gel branco obtido foi armazenado por 15 h.

Adicionaram-se ao gel 10,00 g de água destilada e, após 7 h de agitação, adicionou-se, lentamente (ao longo de 1 h) e com agitação, uma mistura de 4,09 g de sílica, 15,06 g de água

destilada e 11,64 g de morfolina, que havia sido previamente agitada por 50 min. Após mais 40 min de agitação, o gel foi armazenado por aproximadamente 16 h.

Adicionaram-se 24,02 g de água destilada e, após aproximadamente 8 h de agitação, verificou-se que o pH do gel se situava em torno de 6. O gel foi transferido para um autoclave de teflon e este foi colocado em estufa e submetido à seguinte programação térmica: 30 °C por 24 h (período de incubação, destinado a otimizar a cristalização da peneira molecular), aquecimento a 180 °C à taxa de 10 °C/min e permanência a 180 °C por 24 h. Ao fim da programação, o autoclave foi lentamente resfriado e armazenado.

Aproximadamente 63 h após o fim da programação térmica, o gel e o precipitado branco formado foram retirados do autoclave, diluídos com água destilada, agitados e verificou-se que seu pH se situava em torno de 8. A mistura foi filtrada e a torta foi lavada com água deionizada até que o pH do filtrado estivesse próximo de 5,5 (pH da água deionizada). A torta foi deixada em estufa a 100 °C por aproximadamente 6 h para uma primeira secagem e, a seguir, o sólido foi moído até se obter um pó bastante fino, que foi calcinado de acordo com um procedimento adaptado de Gomes (2003), descrito a seguir:

I – Sob uma vazão de nitrogênio em torno de 150 mL/min:

- aquecimento da temperatura ambiente a 220 °C a uma taxa de aproximadamente 1 °C/min;
- permanência em 220 °C por 1 h;
- aquecimento a 330 °C a uma taxa de aproximadamente 1 °C/min;
- permanência em 330 °C por 1 h;
- aquecimento a 440 °C a uma taxa de aproximadamente 1 °C/min;
- permanência em 440 °C por 2 h;
- aquecimento a 550 °C a uma taxa de aproximadamente 1 °C/min;
- permanência em 550 °C por 2,5 h.

II – Sob uma vazão de ar em torno de 150 mL/min:

- permanência em 550 °C por 5 h.

O aquecimento gradual sob fluxo de N<sub>2</sub> tinha por objetivo promover um lento arraste físico do agente modelador (morfolina) da estrutura do sólido, de modo a preservá-la. Com o intuito de eliminar a morfolina não removida apenas pelo arraste físico da etapa I, a corrente de N<sub>2</sub> foi substituída por uma corrente de ar (etapa II) para promover a oxidação do agente modelador e o arraste dos produtos dessa reação.

### **3.2.2 – Caracterização dos catalisadores**

Neste trabalho, amostras de SAPO-34 (sintetizado conforme descrito no item 3.2.1) foram analisadas quanto a sua estrutura cristalina, composição química, propriedades texturais e propriedades ácidas. As zeólitas foram analisadas quanto às suas propriedades ácidas (através da técnica de dessorção de amônia a temperatura programada). A nióbia foi analisada quanto às suas propriedades texturais. Os demais dados de caracterização foram obtidos de Barbosa (2005).

#### **3.2.2.1 – Estrutura cristalina**

A difração de raios-X (DRX) é uma técnica de análise que pode ser usada para se obter informações sobre a estrutura e a composição de materiais cristalinos. Durante uma análise por DRX, um feixe de raios-X incide sobre a amostra, sofrendo difração devido ao espalhamento elástico dos elétrons da amostra. A rede cristalina do material apresenta máximos de intensidade de difração para determinados ângulos de incidência do feixe (específicos para um determinado comprimento de onda). Cada substância cristalina possui um diagrama de raios-X característico. Esses diagramas estão disponíveis no livro *Joint Committee Powder Diffraction Standards* (JCPDS), agrupados em índices de substâncias orgânicas, inorgânicas e minerais (IBP, 1995).

Os catalisadores foram analisados por DRX em um difratômetro Miniflex (Rigaku), utilizando radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5417 \text{ \AA}$ ), com tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. As análises foram realizadas na faixa de  $2\theta$  de 10-90° (para o SAPO-34, 5-90°).

#### **3.2.2.2 – Composição química**

A técnica de fluorescência de raios-X (FRX) é uma das mais utilizadas para a identificação qualitativa de elementos com números atômicos maiores que o do oxigênio,

também sendo freqüentemente empregada na análise elementar quantitativa. Uma particular vantagem desta técnica, em contraste com a maioria das outras técnicas de análise elementar, é seu potencial não-destrutivo para as amostras. Em uma análise por FRX, os átomos contidos na amostra são excitados por raios-X primários e emitem espectros característicos de cada elemento (Skoog e Leary, 1997).

Os catalisadores foram analisados por FRX em um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, equipado com um tubo gerador de raios-X de ródio.

### **3.2.2.3 – Propriedades texturais**

As análises texturais dos catalisadores foram realizadas através do equipamento Micromeritics ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosimetry*), modelo 2000, fazendo uso do método de BET (Brunauer-Emmet-Teller), baseado no fenômeno de fisissorção de nitrogênio, que fornece informações acerca de área específica, volume de poros e distribuição de tamanho dos poros da amostra. O processo de fisissorção ocorre através de forças atrativas de van der Waals entre um adsorbato (o gás N<sub>2</sub>) e um adsorvente (um sólido poroso). O equilíbrio estabelecido entre as moléculas de gás adsorvidas e as moléculas livres depende da pressão na qual o sistema se encontra. São realizados experimentos de adsorção a diferentes pressões, mantendo-se a temperatura constante. A partir dos dados obtidos, é gerada uma isoterma de adsorção, que relaciona a quantidade de gás adsorvido com a pressão relativa do gás, possibilitando o cálculo do volume de gás adsorvido em monocamada. Dependendo da forma da isoterma de adsorção, pode-se determinar o tipo e o tamanho dos poros da amostra (IBP, 1995).

Foram pesados aproximadamente 0,2 g de cada catalisador calcinado (para a nióbia, aproximadamente 2 g). Em seguida, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento *in situ*, consistindo em aquecimento a 400 °C (para o SAPO-34 e a nióbia, 300 °C) sob vácuo de 5 µmHg por aproximadamente 20 h, com o objetivo de remover a água adsorvida na superfície e outras impurezas. Após o pré-tratamento, as amostras secas foram novamente pesadas para a determinação das massas exatas. As isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foram obtidas a 77 K. Foram então calculados, para cada catalisador, a área específica e o diâmetro médio de poro pelo método BET, a área e o volume de microporos pelo método t e a área e o volume de mesoporos através do método BJH (Gregg, 1982).

### 3.2.2.4 – Propriedades ácidas

A acidez dos catalisadores foi determinada por dessorção de amônia a temperatura programada (TPD) e por espectroscopia na região do infravermelho utilizando a piridina como molécula sonda (FTIR).

#### 3.2.2.4.1 – Dessorção de amônia a temperatura programada

A técnica de dessorção de amônia a temperatura programada é comumente empregada para a determinação da quantidade, distribuição e força dos sítios ácidos presentes em diversos catalisadores do tipo zeólita. A amônia é considerada uma excelente molécula sonda para a determinação das propriedades ácidas de catalisadores sólidos, devido à sua forte característica básica. Além disso, a molécula de  $\text{NH}_3$  possui pequenas dimensões (2,6 Å), o que permite seu acesso a sítios localizados em pequenos poros, cuja dimensão, no caso das zeólitas do tipo Y, é da ordem de 8 Å. A acidez total e a distribuição de sítios ácidos de uma amostra são calculadas com base na área e na posição dos picos de dessorção de  $\text{NH}_3$ , respectivamente. A análise por dessorção de amônia a temperatura programada pode caracterizar os sítios somente pela força ácida, não sendo capaz de distinguir entre sítios de Lewis ou de Brønsted.

As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massa da Balzers, modelo QUADSTAR 422 QMS 200. Para o SAPO-34 e as zeólitas, amostras de aproximadamente 0,2 g foram submetidas a um pré-tratamento *in situ* para a remoção de impurezas, de acordo com o seguinte procedimento: aquecimento da temperatura ambiente até 500 °C a uma taxa de 5 °C/min e permanência a essa temperatura por 2 h, sob uma vazão de hélio de 30 mL/min. Após essa secagem, as amostras foram resfriadas até 100 °C para se iniciar a adsorção de  $\text{NH}_3$ . Essa temperatura foi escolhida a fim de minimizar a adsorção física de  $\text{NH}_3$ . A adsorção foi efetuada submetendo-se cada amostra (mantida a 100 °C) a uma vazão de 60 mL/min de uma mistura gasosa de 4% de  $\text{NH}_3$  em He durante 0,5 h. Em seguida, foi aplicada uma corrente de 30 mL/min de He puro durante 1-1,5 h com a finalidade de remover a amônia fisissorvida na amostra. Uma vez realizada essa limpeza, iniciou-se o processo de dessorção da  $\text{NH}_3$  aquecendo-se as amostras de 100 °C até 550 °C a uma taxa de 10 °C/min, sob uma corrente de 60 mL/min de He.

Para as sílicas-aluminas e zircônias-aluminas, as seguintes condições do procedimento de análise foram alteradas: no pré-tratamento, as amostras foram aquecidas até 350 °C; a

adsorção e a limpeza foram realizadas à temperatura ambiente; durante a adsorção, a vazão da mistura de NH<sub>3</sub> em He foi de 30 mL/min.

#### **3.2.2.4.2 – Espectroscopia de infravermelho com piridina como molécula sonda**

A técnica de espectroscopia de infravermelho com piridina como molécula sonda permite identificar e quantificar os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis dos catalisadores. O equipamento utilizado para esta análise foi um espectrômetro de FTIR, modelo NICOLET NEXUS 470. Para o preparo das pastilhas, foram prensados cerca de 0,018 g de cada amostra. Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, sendo feitas 120 leituras à temperatura ambiente. O procedimento de análise é composto por três etapas, descritas a seguir:

##### **I – Pré-tratamento:**

Nesta primeira etapa, foi realizada a secagem dos catalisadores. As amostras de sílicas-aluminas foram aquecidas a 350 °C a uma taxa de 5 °C/min e mantidas a essa temperatura por 2 h, sob corrente de nitrogênio. As amostras de zeólitas (mordenita e CBV-760) foram aquecidas a 500 °C a uma taxa de 5 °C/min e mantidas a essa temperatura por 2 h, sob N<sub>2</sub>. Após o aquecimento, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente sob vácuo, mantidas nessas condições por 30 min e, a seguir, foi realizada a primeira leitura do equipamento.

##### **II – Adsorção de piridina:**

A adsorção de piridina nas amostras foi realizada a 150 °C por 30 min e seguida de vácuo a uma pressão de aproximadamente 4 mmHg para a remoção do excesso de piridina. A seguir, foi realizada a segunda leitura do equipamento.

##### **III – Dessorção de piridina:**

Esta etapa foi conduzida por 30 min a 250 °C e a 350 °C, sequencialmente. Após a dessorção em cada temperatura, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente sob vácuo, mantidas nessas condições por 30 min e, finalmente, o espectro foi obtido. Todos os espectros foram expressos como absorvância em função do número de onda. A acidez dos

catalisadores foi avaliada a partir da observação da região de vibração do anel piridínico (1400-1580  $\text{cm}^{-1}$ ).

### 3.2.2.5 – Propriedades térmicas

A análise térmica permite avaliar, direta ou indiretamente, as modificações de parâmetros físicos e químicos de uma substância e/ou seus produtos de reação em função da temperatura ou do tempo. Duas técnicas de análise térmica foram empregadas para caracterizar os catalisadores: a análise termo-gravimétrica (ATG) e a análise termo-diferencial (ATD).

A técnica de ATG estuda a variação de massa de uma amostra em função de uma programação de temperatura, normalmente linear com o tempo. O gráfico correspondente à variação de massa com a temperatura fornece informações sobre a estabilidade térmica e a composição da amostra inicial, bem como sobre possíveis compostos formados no decorrer do experimento.

Na técnica de ATD, as temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte são medidas continuamente à medida que ambos são aquecidos ou resfriados. Essas medidas de temperatura são ditas diferenciais, pois é registrada a diferença entre a temperatura da amostra ( $T_a$ ) e a da referência ( $T_r$ ), ou seja, ( $T_a - T_r$ ) em função da temperatura ou do tempo. Os resultados são representados em um gráfico da referida diferença de temperatura *versus* a temperatura da amostra. Quaisquer mudanças físicas ou químicas que ocorram na amostra e ocasionem evolução de calor causam um aumento temporário de temperatura em relação à referência, originando um pico exotérmico no gráfico de ATD. Processos em que há absorção de calor causam uma diminuição temporária da temperatura da amostra em relação à referência, dando origem a um pico endotérmico.

Foi utilizado um aparelho de análise diferencial da Rigaku, modelo TAS 100, com acessório TG 8110. Como referência, foi utilizada  $\alpha$ -alumina. Cerca de 6-10 mg de cada catalisador calcinado foram aquecidos até 1000 °C a uma taxa de 10 °C/min, sob fluxo de nitrogênio de 30 mL/min.

### 3.2.3 – Testes catalíticos

A conversão do metanol foi realizada em um sistema reacional contínuo à pressão atmosférica, constituído por um reator de vidro (tubo em U) contendo um leito fixo de

catalisador. O reator foi alojado em um forno de porcelana equipado com um termopar do tipo K e sua temperatura foi controlada por um programador digital ligado ao termopar. O metanol foi alimentado ao reator a partir de um saturador usando nitrogênio como gás carreador. A temperatura do saturador foi controlada por um banho termostático e a vazão de N<sub>2</sub> foi controlada através de uma válvula micrométrica. A passagem de N<sub>2</sub> através do saturador foi efetuada durante certo tempo antes de se iniciar cada teste catalítico, com o intuito de permitir que o metanol atingisse o equilíbrio com o carreador.

Antes de se iniciar cada teste catalítico, cada catalisador (exceto a nióbia) foi submetido a uma secagem *in situ* sob corrente de N<sub>2</sub> de 30 mL/min, conforme o seguinte programa térmico: aquecimento da temperatura ambiente a 500 °C à taxa de 10 °C/min, permanência a 500 °C por 2 h e resfriamento à temperatura desejada para o início da reação. Para a nióbia, o programa térmico de secagem consistiu em: aquecimento da temperatura ambiente a 250 °C à taxa de 10 °C/min, permanência a 250 °C por 1,5 h e, quando necessário, aquecimento à temperatura desejada para o início da reação.

Foram realizados testes preliminares com alguns dos catalisadores para uma primeira familiarização com o sistema reacional e para que se determinassem as condições de reação mais apropriadas para a padronização dos testes catalíticos cujos resultados são apresentados neste trabalho.

### **3.2.3.1 – Influência da temperatura sobre a conversão do metanol**

A conversão do metanol sobre os catalisadores estudados foi realizada, seqüencialmente, a 250, 300, 350, 400, 450 e 500 °C, utilizando-se massas de aproximadamente 0,1 g de cada catalisador, mantendo-se a temperatura do saturador em 0 °C (pressão parcial do metanol de 0,04 atm) e a vazão de nitrogênio em 30 mL/min. Essas condições correspondem a uma velocidade espacial (WHSV) de 0,94 h<sup>-1</sup>. Amostras do efluente do reator foram tomadas após 45 min de reação a cada temperatura e, cerca de 10 min depois de cada amostragem, o reator era aquecido até a temperatura de reação seguinte. Desse modo, o intervalo entre duas amostragens consecutivas era de 1 h, aproximadamente. Após a amostragem do produto de reação a 500 °C, o reator era resfriado até 250 °C, mantido a essa temperatura por 25 min e, em seguida, era realizada uma segunda amostragem correspondente à primeira temperatura de reação. Essa última amostragem tinha por objetivo avaliar a extensão da desativação do catalisador durante o procedimento, bem como a importância da adsorção de componentes do



efluente reacional sobre os catalisadores no início da reação, que pode mascarar significativamente os resultados obtidos.

### **3.2.3.2 – Influência do tempo sobre a conversão do metanol**

Alguns dos catalisadores (as zeólitas ZSM-5, mordenita, beta e CBV-780, o SAPO-34, o SIRAL-50, a zircônia e a nióbia) foram investigados em relação à estabilidade de sua atividade catalítica a 450 °C ao longo de 5,5 h. Essa temperatura foi escolhida por se situar na faixa adotada para a unidade de conversão MTO da UOP/Norsk Hydro. A massa de catalisador, a temperatura do saturador e a vazão de N<sub>2</sub> adotadas foram as mesmas do item 3.2.3.1. Amostras do efluente reacional foram tomadas após os primeiros 30 min de reação e, em seguida, a cada 1 h.

### **3.2.3.3 – Influência da concentração de reagente sobre a conversão do metanol**

A ZSM-5 e o SAPO-34 foram submetidos a um teste catalítico semelhante ao descrito no item 3.2.3.2, alterando-se, apenas, a temperatura do saturador para 22 °C (pressão parcial do metanol de 0,14 atm), de modo a avaliar a influência da concentração do metanol sobre sua conversão.

### **3.2.3.4 – Influência da velocidade espacial do reagente sobre a conversão do metanol**

Os mesmos catalisadores mencionados no item 3.2.3.3 foram utilizados para avaliar a influência da velocidade espacial do metanol sobre sua conversão. Para isso, realizou-se um teste semelhante ao do item 3.2.3.2, modificando-se a massa de catalisador para 0,05 g e a vazão de N<sub>2</sub> para 60 mL/min, de modo a aumentar em 4 vezes o valor de WHSV.

## **3.2.4 – Análise dos produtos de reação e cálculos**

O efluente do reator foi analisado por cromatografia gasosa *on-line*, em um cromatógrafo HP 6890 Plus equipado com detector de ionização por chama (FID). Três colunas capilares foram testadas para a separação dos produtos de reação. A primeira coluna foi uma HP-1 de 60 m de comprimento, 320 µm de diâmetro e 1 µm de espessura da fase estacionária (metil-siloxano). Ao se analisar a mistura padrão, verificou-se que essa coluna

não proporcionava separações completas dos pares etano/eteno e propano/propeno, o que motivou a avaliação de outras colunas.

A segunda coluna testada foi uma HP-PLOT de 50 m de comprimento, 320 µm de diâmetro e 8 µm de espessura da fase estacionária (KCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Essa coluna proporcionou a separação completa de todos os compostos do padrão, mas não permitiu a identificação do metanol, de modo que foi necessário substituí-la.

A terceira coluna testada foi uma HP-PONA de 50 m de comprimento, 200 µm de diâmetro e 0,5 µm de espessura da fase estacionária (metil-siloxano). Essa coluna proporcionou separações semelhantes às da HP-1, mas foi mantida para a análise dos produtos de reação devido ao fato de demandar um menor tempo de análise em relação à coluna HP-1.

As condições da análise cromatográfica foram ajustadas de modo a otimizar a separação dos produtos de interesse da conversão do metanol. Adotou-se uma diluição das amostra de 50:1, uma vazão de gás carreador na coluna (hidrogênio) de 0,5 mL/min e a seguinte programação de temperatura da coluna: 35 °C por 5,5 min, aquecimento a 180 °C à taxa de 20 °C/min, permanência em 180 °C por 30 min. O aquecimento da coluna visava a promover a completa remoção dos compostos pesados formados na conversão do metanol, evitando que estes se acumulassem na coluna e fossem detectados na análise de amostras subsequentes do efluente reacional.

Nos cromatogramas obtidos, os picos correspondentes a metano, eteno/etano, propeno/propano, 1-butenos/isobutenos, n-butano e 2-butenos foram identificados com base em seus tempos de retenção, obtidos a partir da análise da mistura padrão segundo as condições anteriormente mencionadas. Submetendo-se amostras de isobutano puro ao mesmo procedimento de análise, foi possível, também, identificar o tempo de retenção desse composto. Nos cromatogramas referentes aos produtos de reação a 250 °C, o tempo de retenção do pico majoritário foi atribuído ao DME, pois, àquela temperatura, o DME é o principal produto da conversão do metanol sobre a maior parte dos catalisadores estudados neste trabalho (Wu *et al.*, 2004; Barbosa, 2005). O pico correspondente ao metanol foi identificado realizando-se a análise da corrente de saída do saturador (carga) antes de cada teste catalítico, o que também permitiu a quantificação do reagente alimentado ao reator.

As áreas dos picos identificados como hidrocarbonetos foram corrigidas pelos fatores de resposta para detector FID de cada composto, fornecidos por Dietz (1967), obtendo-se áreas proporcionais à massa de cada composto. Para picos correspondentes a dois hidrocarbonetos não separados, foi utilizada a média dos fatores de resposta de ambos os compostos. O fator

de resposta do DME foi obtido através de comunicação pessoal. Para compostos com mais de quatro átomos de carbono por molécula ( $C_5^+$ ), foi empregado fator de resposta unitário, uma vez que os hidrocarbonetos, em geral, apresentam fatores relativos próximos da unidade (Dietz, 1967).

A conversão do metanol foi calculada pela expressão:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{\text{área da carga} - \text{área de metanol da amostra}}{\text{área da carga}} * 100$$

As seletividades a metano, compostos  $C_2$ , compostos  $C_3$ , DME, butenos e compostos  $C_5^+$  foram expressas em termos da porcentagem mássica de cada composto (ou grupo de compostos) entre todos os produtos de reação presentes na amostra (isto é, excluindo-se o reagente não convertido da massa total). Tendo estudado a conversão MTO sobre diferentes catalisadores, vários autores (Fougerit *et al.*, 1999; Kang e Inui, 1999; Dubois *et al.*, 2003; Masuda *et al.*, 2003) relataram que as quantidades de etano e propano produzidas eram significativamente menores que as quantidades das respectivas olefinas. Desse modo, as seletividades a compostos  $C_2$  e a compostos  $C_3$  são bons indicativos das seletividades a eteno e propeno, respectivamente.

## 4 – Resultados e Discussão

### 4.1 – Caracterização dos catalisadores

#### 4.1.1 – Estrutura cristalina

A Figura 4.1 apresenta o difratograma de raios-X do SAPO-34. Apenas picos correspondentes à estrutura cristalina do SAPO-34 foram observados, situados em  $2\theta = 9,6^\circ$ ,  $18,0^\circ$ ,  $20,8^\circ$ ,  $25,2^\circ$  e  $30,8^\circ$  (Kaiser, 1987; Prakash e Unnikrishnan, 1994), o que indica elevada pureza. Não se verificou sequer a presença de cristobalita ( $\text{AlPO}_4$ ), indicada por Prakash e Unnikrishnan (1994) como uma fase concorrente durante a síntese do SAPO-34.

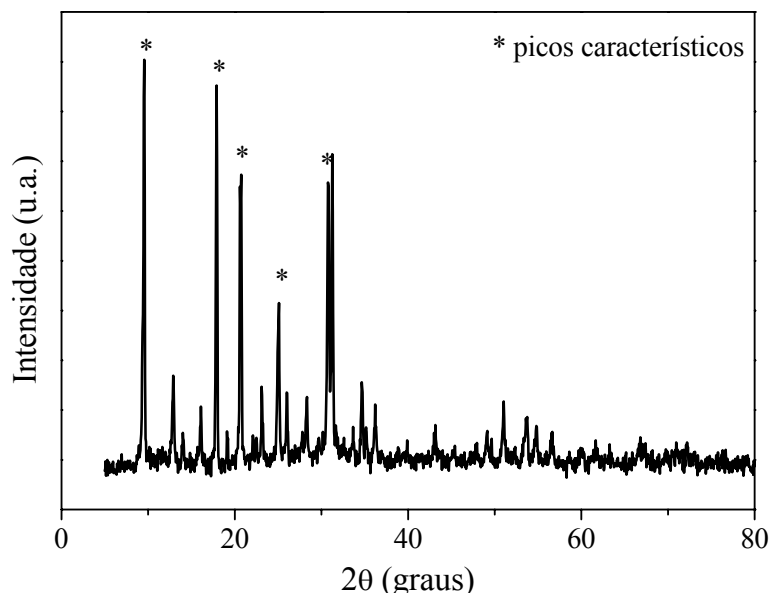


Figura 4.1 – Difratograma de raios-X do SAPO-34.

A Figura 4.2 apresenta os difratogramas de raios-X das zeólitas ZSM-5, mordenita e beta. No difratograma da ZSM-5, observam-se picos intensos situados em  $2\theta = 23-24^\circ$ , característicos para esse tipo de zeólita, o que indica elevada cristalinidade e pureza. A mordenita apresenta raias mais intensas situadas em  $2\theta = 19,8^\circ$ ,  $22,6^\circ$ ,  $25,9^\circ$ ,  $26,5^\circ$  e  $27,9^\circ$ , sendo as mesmas encontradas no padrão de difração dessa zeólita. Pode-se concluir, portanto, que a mordenita utilizada neste trabalho apresenta cristalinidade e pureza compatíveis com dados publicados na literatura (JCPDS, 1998). Observando-se o difratograma da zeólita beta,

constata-se a presença de um intenso pico situado em  $2\theta = 21-22^\circ$ , o que demonstra que o material está cristalino e isento de impurezas (JCPDS, 1998).

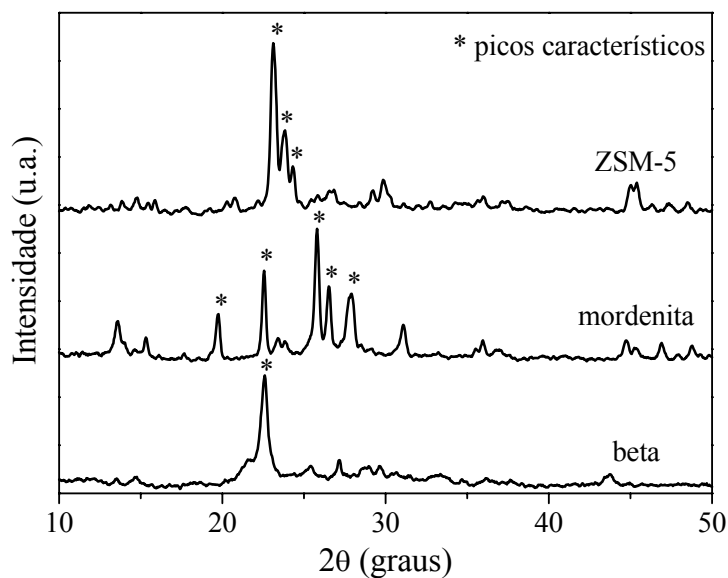


Figura 4.2 – Difratomogramas de raios-X das zeólitas ZSM-5, mordenita e beta.

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas de raios-X das zeólitas do tipo Y, que apresentam estruturas cristalinas bastante semelhantes.

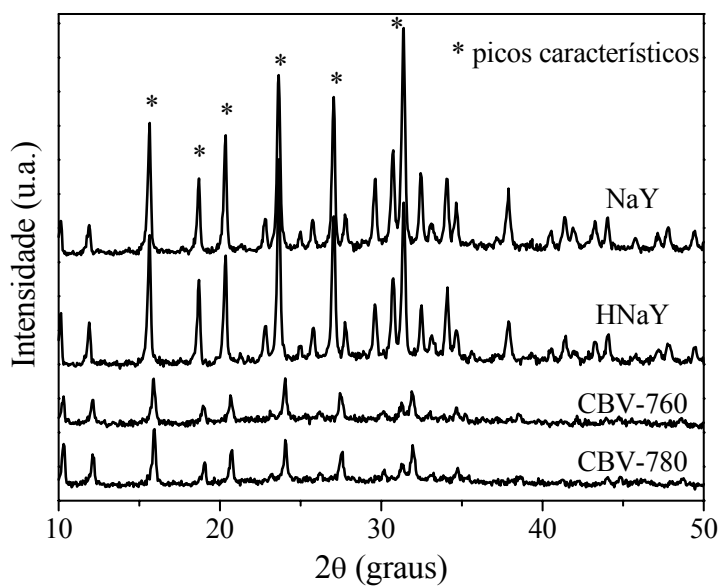


Figura 4.3 – Difratomogramas de raios-X das zeólitas do tipo Y.

Observa-se que CBV-760 e CBV-780 apresentam os mesmos picos característicos, situados em  $2\theta = 16^\circ, 19-21^\circ, 24^\circ, 27^\circ$  e  $32^\circ$ , também observados para NaY e HNaY (JCPDS, 1998). No entanto, CBV-760 e CBV-780 apresentam picos de menor intensidade em relação aos verificados para NaY e HNaY, o que indica uma menor cristalinidade para as zeólitas desaluminizadas.

Os difratogramas de raios-X das sílicas-aluminas são apresentados na Figura 4.4. De modo geral, esses difratogramas revelam picos intensos e bem definidos, indicando a ausência de impurezas. Pode-se observar, no entanto, que a alumina apresenta uma maior cristalinidade quando comparada com as sílicas-aluminas. As raias características da  $\gamma$ -alumina estão situadas em  $2\theta \approx 28^\circ, 38^\circ, 49^\circ$  e  $65^\circ$  (JCPDS, 1998).

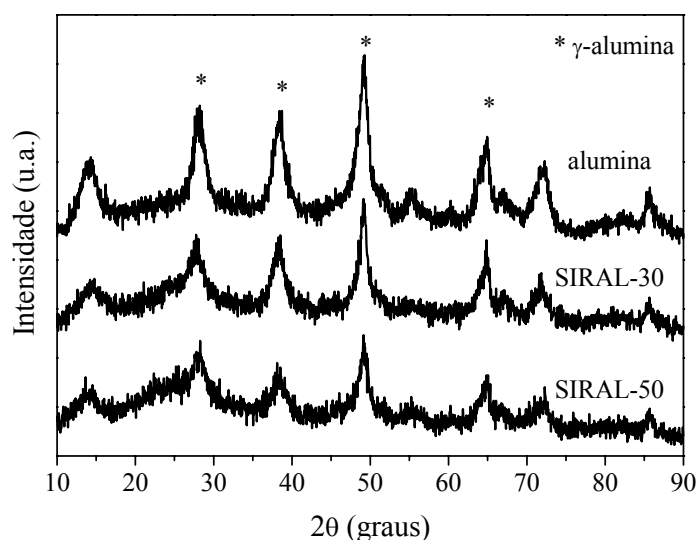


Figura 4.4 – Difratogramas de raios-X das sílicas-aluminas.

A Figura 4.5 apresenta os difratogramas de raios-X para as zircônias-aluminas. Nesses difratogramas, verificam-se dois largos picos de difração, com máximos em  $2\theta \approx 32^\circ$  e  $37^\circ$ , juntamente com outros dois picos em  $2\theta \approx 47^\circ$  e  $67^\circ$ , atribuídos à fase da  $\gamma$ -alumina. Para o catalisador  $20\%ZrO_2/Al_2O_3$ , são observadas raias em  $2\theta \approx 30,4^\circ, 50,7^\circ$  e  $60,5^\circ$ , que identificam a fase cristalina característica da zircônia. Para o catalisador  $10\%ZrO_2/Al_2O_3$ , observam-se, principalmente, raias relativas à alumina, mas raias relativas à zircônia também foram identificadas, porém, com menor intensidade. Segundo Chuah *et al.* (1996), Damyanova *et al.* (1997), Dominguez *et al.* (2000) e Vishwanathan *et al.* (2004), as diferentes fases da zircônia são indicadas por picos em  $2\theta \approx 28,2^\circ$  e  $31,5^\circ$  (referentes à fase

monoclínica), picos em  $2\theta \approx 30,2^\circ$  e  $35^\circ$  (referentes à fase tetragonal) e picos em  $2\theta \approx 50,5^\circ$  e  $59,5^\circ$  (referentes à fase cúbica).

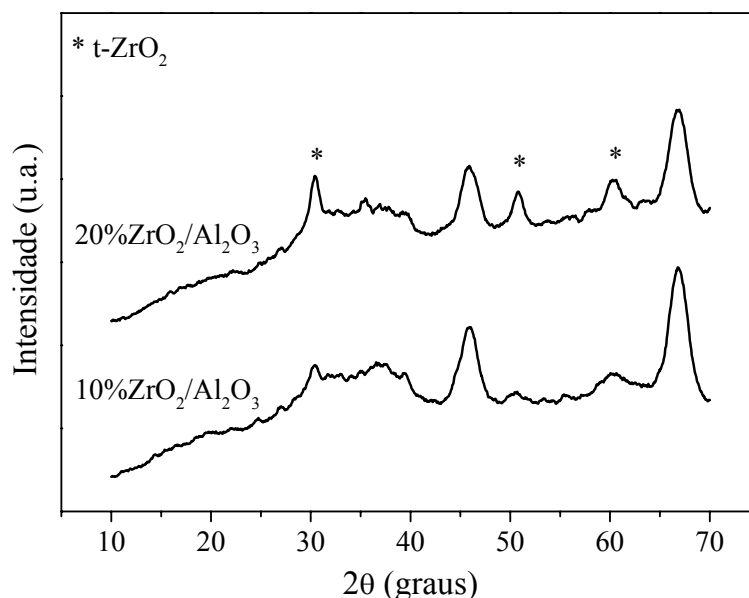


Figura 4.5 – Difratogramas de raios-X das zircônias-aluminas.

#### 4.1.2 – Composição química

A Tabela 4.1 apresenta a composição química do SAPO-34, obtida por FRX. Observa-se que os teores de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  são semelhantes aos teores relativos desses óxidos observados por Prakash e Unnikrishnan (1994) para o sólido não calcinado (20,8% de  $\text{SiO}_2$ , 40,7% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 38,5% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). Observa-se, também, a presença de uma significativa impureza carbonácea não eliminada durante a calcinação do sólido, oriunda, provavelmente, do agente modelador (morfolina).

Tabela 4.1 – Composição química do SAPO-34.

Teor de $\text{SiO}_2$ (%p/p)	Teor de $\text{Al}_2\text{O}_3$ (%p/p)	Teor de $\text{P}_2\text{O}_5$ (%p/p)	Teor de C (%p/p)	Teor de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (%p/p)
14,1	38,3	40,0	7,6	0,03

A composição química das zeólitas é apresentada na Tabela 4.2. As zeólitas ZSM-5 e beta apresentam, geralmente, alto teor de sílica (Alberti, 1997; Alcheev, 2001; Bittencourt *et*

al., 2001), o que foi observado para os materiais utilizados neste trabalho. Verifica-se que a mordenita apresenta uma relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (SAR) bem próxima do valor fornecido para a mordenita comercial, igual a 35 (Wang *et al.*, 2001).

Tabela 4.2 – Composição química das zeólitas.

Zeólita	Teor de $\text{SiO}_2$ (%p/p)	Teor de $\text{Al}_2\text{O}_3$ (%p/p)	Teor de $\text{Na}_2\text{O}$ (%p/p)	SAR ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )
ZSM-5	93,2	6,7	0,09	23,6
mordenita	95,1	4,8	0,01	33,7
beta	94,5	5,3	0,00	30,3
CBV-760	---	---	0,03 <sup>a</sup>	60 <sup>a</sup>
CBV-780	---	---	0,03 <sup>a</sup>	80 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Dados fornecidos pelo fabricante.

As composições químicas das sílicas-aluminas são apresentadas na Tabela 4.3. Pode-se observar que os teores de  $\text{SiO}_2$  obtidos estão bem próximos dos teores nominais (indicados na nomenclatura de cada SIRAL). Verifica-se, também, que a alumina apresenta elevada pureza.

Tabela 4.3 – Composição química das sílicas-aluminas.

Catalisador	Teor de $\text{Al}_2\text{O}_3$ (%p/p)	Teor de $\text{SiO}_2$ (%p/p)	SAR ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )
alumina	99,9	0,04	---
SIRAL-30	72,9	27,0	0,6
SIRAL-50	52,7	47,3	1,5

A Tabela 4.4 apresenta os teores nominal e real de zircônia das zircônias-aluminas. Pode-se constatar que os teores reais estão bem próximos dos nominais.

Tabela 4.4 – Teores de zircônia nas zircônias-aluminas.

Catalisador	Teor nominal de $\text{ZrO}_2$ (% p/p)	Teor real de $\text{ZrO}_2$ (% p/p)
10% $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	10	9,5
20% $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	20	19,7

Fonte: Correia, 2004 e Alves, 2004.



### 4.1.3 – Propriedades texturais

As propriedades texturais do SAPO-34 são apresentadas na Tabela 4.5. A área específica obtida se situa na faixa de 490-611 m<sup>2</sup>/g, observada para amostras de SAPO-34 sintetizadas segundo diferentes metodologias (Popova *et al.*, 1998; Chen *et al.*, 1999; Wu *et al.*, 2004; Aguayo *et al.*, 2005). Também o volume de microporos obtido se encontra na faixa de 0,24-0,28 cm<sup>3</sup>/g, observada na literatura (Dahl *et al.*, 1999 – a; Aguayo *et al.*, 2005). Já o volume de mesoporos obtido é significativamente menor que o relatado por Aguayo *et al.* (2005), igual a 0,06 cm<sup>3</sup>/g. Verifica-se que a estrutura do SAPO-34 sintetizado é predominantemente microporosa, uma vez que a área e o volume de mesoporos são relativamente pequenos.

Tabela 4.5 – Propriedades texturais do SAPO-34.

Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio de poro (Å)	Área de microporos (m <sup>2</sup> /g)	Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)	Área de mesoporos (m <sup>2</sup> /g)	Volume de mesoporos (cm <sup>3</sup> /g)
536	17,9	570	0,27	0,2	0,002

As propriedades texturais da nióbia são apresentadas na Tabela 4.6. Observa-se que a nióbia apresenta a menor área específica dentre os catalisadores estudados e é essencialmente mesoporosa, pois seu volume de microporos é praticamente nulo.

Tabela 4.6 – Propriedades texturais da nióbia.

Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio de poro (Å)	Área de mesoporos (m <sup>2</sup> /g)	Volume de mesoporos (cm <sup>3</sup> /g)
92	43,1	88	0,10

As propriedades texturais das zeólitas são apresentadas na Tabela 4.7. A ZSM-5 apresenta um volume de poros teórico de 0,17 cm<sup>3</sup>/g (Bittencourt *et al.*, 2001; Luna, 2001; Jin *et al.*, 2004). Os resultados obtidos para a ZSM-5 são muito próximos dos valores relatados na literatura, o que corrobora a elevada cristalinidade observada por DRX. Segundo Breck (1974), o volume de microporos teórico da mordenita é de aproximadamente 0,21 cm<sup>3</sup>/g. Os elevados valores de área específica e de volume de microporos apresentados na Tabela 4.7

sugerem uma alta cristalinidade para a mordenita, o que é confirmado pela análise por DRX. A análise textural da zeólita beta também confirma que esse material é cristalino (Mikkelsen e Kolboe, 1999; Moreau *et al.*, 2003). As zeólitas mordenita e beta apresentam volumes de microporos bastante semelhantes e, assim como a ZSM-5, são predominantemente microporosas, já que seus volumes de mesoporos são pequenos. As zeólitas CBV-760 e CBV-780 apresentam elevada área específica e estruturas predominantemente microporosas, pois a forma de suas isotermas de adsorção é característica de sólidos microporosos (Tonetto *et al.*, 2004). Os volumes de mesoporos das zeólitas CBV-760 e CBV-780 são típicos de zeólitas desaluminizadas (Beyerlein *et al.*, 1997; Katada e Niwa, 2004), confirmando a perda de cristalinidade observada por DRX.

Tabela 4.7 – Propriedades texturais das zeólitas.

Zeólita	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Área de microporos (m <sup>2</sup> /g)	Volume de microporos (cm <sup>3</sup> /g)	Área de mesoporos (m <sup>2</sup> /g)	Volume de mesoporos (cm <sup>3</sup> /g)
ZSM-5	345	348	0,16	30	0,02
mordenita	569	527	0,25	50	0,10
beta	530	494	0,23	56	0,07
CBV-760	592	472	0,22	157	0,24
CBV-780	678	536	0,25	183	0,27

As propriedades texturais das sílicas-aluminas são apresentadas na Tabela 4.8. Esses catalisadores apresentam áreas superiores a 250 m<sup>2</sup>/g, o que também foi demonstrado por Yurdakoç *et al.* (1999) e Takeguchi *et al.* (2000).

Tabela 4.8 – Propriedades texturais das sílicas-aluminas.

Catalisador	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio de poro (Å)	Área de mesoporos (m <sup>2</sup> /g)	Volume de mesoporos (cm <sup>3</sup> /g)
alumina	227	101	263	0,58
SIRAL-30	274	164	269	1,16
SIRAL-50	358	56	315	0,48

As sílicas-aluminas, comparadas às zeólitas, apresentam menor área específica e maiores área e volume de mesoporos, o que pode ser explicado pela menor cristalinidade das sílicas-aluminas, verificada por DRX. De acordo com os resultados de FRX apresentados na Tabela 4.3, é possível relacionar os teores de SiO<sub>2</sub> das sílicas-aluminas com as áreas específicas exibidas na Tabela 4.8. Observa-se que, conforme o teor de SiO<sub>2</sub> aumenta, a área específica também aumenta.

A Tabela 4.9 apresenta as propriedades texturais das zircônias-aluminas. Pode-se verificar uma diminuição da área específica e do volume de poros desses catalisadores à medida que o teor de zircônia aumenta. Já o diâmetro médio de poro permaneceu constante com o aumento do teor de zircônia. De acordo com Damyanova *et al.* (1997), a diminuição da área das zircônias-aluminas se deve, provavelmente, ao bloqueio de alguns poros pelos cristais de zircônia. Vale ressaltar que a elevada área específica da zircônia utilizada neste trabalho é muito superior à área dos catalisadores de zircônia comerciais (50 m<sup>2</sup>/g) (Chuah *et al.*, 1998; Gaspar *et al.*, 2001).

Tabela 4.9 – Propriedades texturais das zircônias-aluminas.

Catalisador	Área específica (m <sup>2</sup> /g)	Diâmetro médio de poro (Å)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)
10%ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	177	95,2	0,42
20%ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	156	97,0	0,38
ZrO <sub>2</sub>	267	---	---

Fonte: Alves, 2004 e Correia, 2004.

#### 4.1.4 – Propriedades ácidas

##### 4.1.4.1 – Dessorção de amônia a temperatura programada

Segundo Triantafillidis *et al.* (2001), um perfil de dessorção de NH<sub>3</sub> típico de zeólitas ácidas apresenta dois picos, denominados *b* e *a* (baixa e alta temperatura, respectivamente). Esses picos estão relacionados a dois tipos de sítio com diferentes forças ácidas, de acordo com a temperatura em que cada pico é observado. Essa caracterização dos sítios ácidos é uma indicação qualitativa da intensidade com que as moléculas de NH<sub>3</sub> são adsorvidas pelos sítios. A faixa de temperaturas para picos característicos de sítios ácidos fracos é de 150-250 °C; picos característicos de sítios ácidos fortes são observados em temperaturas acima de 350 °C.

Parlitz *et al.* (1995) também observaram dois picos no perfil de dessorção do SAPO-34: um a aproximadamente 230 °C, atribuído a sítios ácidos fracos de Brønsted ou sítios ácidos de Lewis, e outro a aproximadamente 400 °C, relativo a sítios ácidos fortes de Brønsted.

As Figuras 4.6 a 4.11 apresentam os perfis de dessorção de NH<sub>3</sub> para o SAPO-34 e as zeólitas ZSM-5, mordenita, beta, CBV-760 e CBV-780, respectivamente. Cada perfil de dessorção foi bem ajustado por três curvas gaussianas: a primeira a temperaturas mais baixas (218-252 °C), relacionada a sítios de baixa acidez; a segunda em temperaturas intermediárias (315-382 °C), relacionada a sítios de acidez moderada; a terceira a temperaturas mais altas (457-536 °C), correspondendo a sítios ácidos mais fortes. A temperatura da gaussiana relacionada a sítios ácidos fortes e, conseqüentemente, a força ácida dos catalisadores diminuiu na seqüência: mordenita > CBV-780 > CBV-760 > zeólita beta > SAPO-34 > ZSM-5. Exceto para a mordenita, a diminuição da força ácida das zeólitas acompanhou a diminuição da relação SAR, o que já foi relatado na literatura (Yurdakoç *et al.*, 1999; Guisnet e Ribeiro, 2004). Esse comportamento é explicado pela maior eletronegatividade do átomo de Si em relação ao de Al, que faz com que a ligação O-H tenha um caráter iônico mais pronunciado. Segundo esta técnica de análise, a mordenita exibiu a maior força ácida dentre as zeólitas, sendo que duas das gaussianas ajustadas a seu perfil de dessorção estão relacionadas a sítios ácidos fortes.

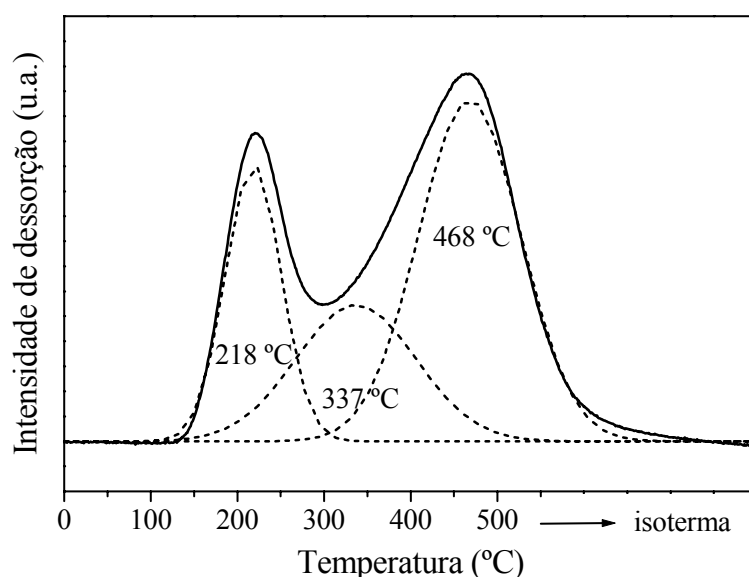


Figura 4.6 – Perfil de dessorção de NH<sub>3</sub> do SAPO-34.

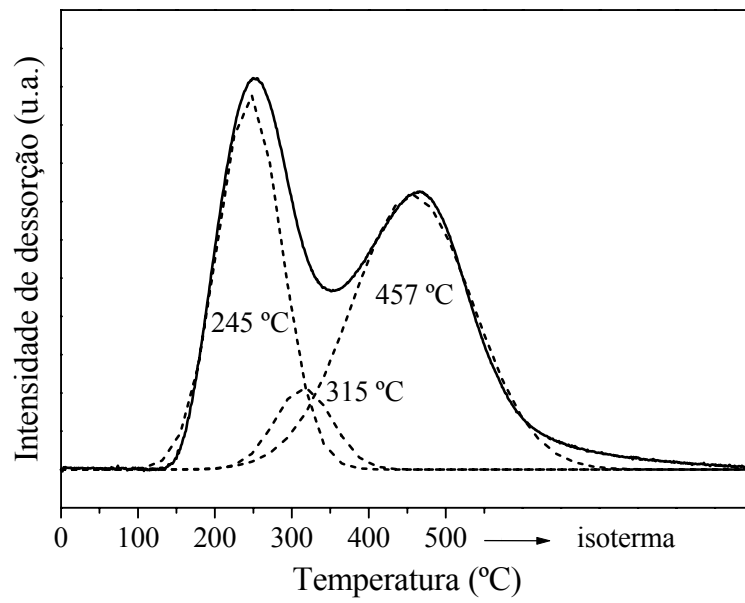


Figura 4.7 – Perfil de dessorção de NH<sub>3</sub> da ZSM-5.

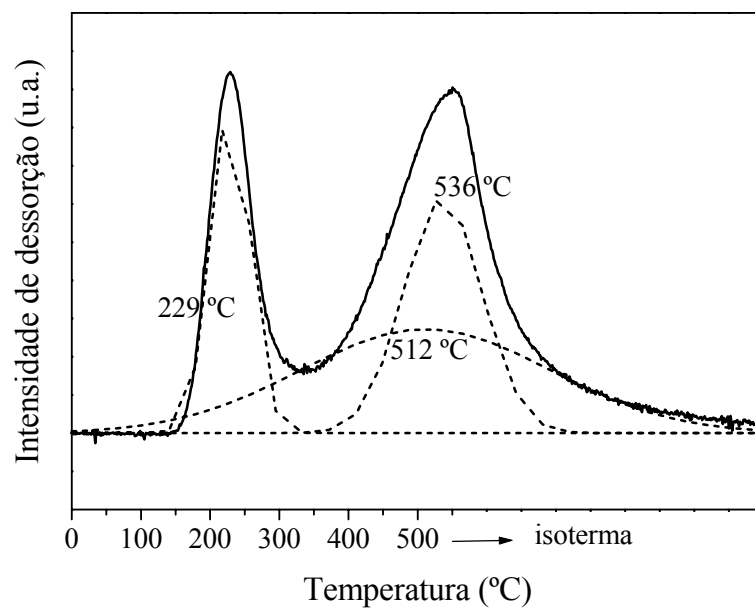


Figura 4.8 – Perfil de dessorção de NH<sub>3</sub> da mordenita.

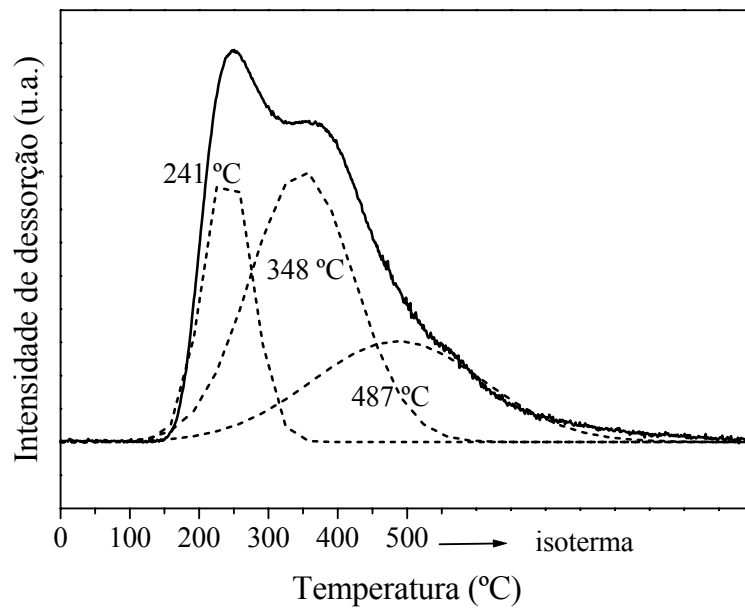


Figura 4.9 – Perfil de dessorção de NH<sub>3</sub> da zeólita beta.

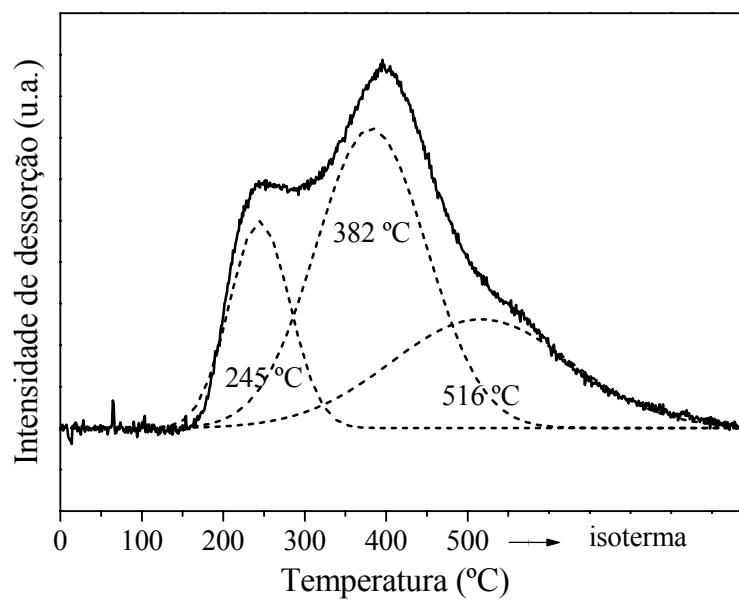


Figura 4.10 – Perfil de dessorção de NH<sub>3</sub> da CBV-760.

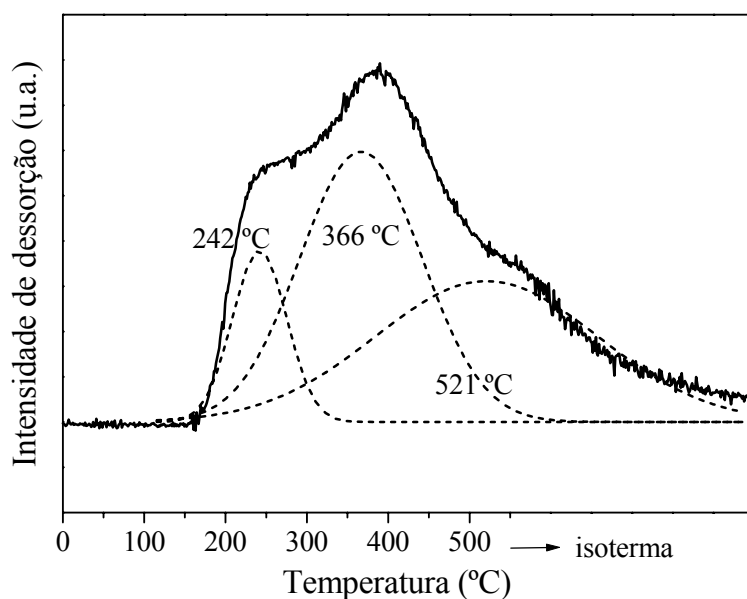


Figura 4.11 – Perfil de dessorção de  $\text{NH}_3$  da CBV-780.

Com base na área sob cada perfil de dessorção, foram calculadas as quantidades totais de  $\text{NH}_3$  dessorvida por unidade de massa para o SAPO-34 e as zeólitas; os resultados são apresentados na Tabela 4.10. Pelo fato de esses catalisadores apresentarem áreas específicas distintas, a Tabela 4.10 apresenta também a quantidade total de  $\text{NH}_3$  dessorvida por unidade de área de cada catalisador, que está relacionada à densidade de sítios ácidos em cada catalisador. Exceto para a mordenita, a densidade de sítios ácidos das zeólitas diminuiu na seqüência inversa à da força ácida, isto é, na seqüência de aumento da relação SAR, o que se deve à diminuição do número de centros protônicos (átomos de Al) (Guisnet e Ribeiro, 2004). Apesar da intensa força ácida da mordenita, sua densidade mássica de sítios ácidos, dentre as zeólitas, só é menor que a da ZSM-5. Para o SAPO-34, obteve-se uma densidade de sítios ácidos muito superior aos valores relatados por diversos autores (Popova *et al.*, 1998; Dahl *et al.*, 1999 – a; Wu e Anthony, 2001; Aguayo *et al.*, 2005), situados na faixa de 0,5-1,3 mmol/g.

A área sob cada perfil de dessorção para temperaturas menores que 340 °C foi relacionada à densidade de sítios ácidos fracos presentes em cada catalisador; a área restante foi relacionada à densidade de sítios ácidos fortes de cada catalisador. A densidade mássica de sítios ácidos fortes diminuiu na seqüência: SAPO-34 > ZSM-5 > mordenita > zeólita beta > CBV-760 > CBV-780. Para o SAPO-34, a densidade de sítios ácidos fortes obtida também é significativamente maior que valores relatados na literatura (van Niekerk *et al.*, 1996; Dahl *et al.*, 1999 – b; Wu e Anthony, 2001), situados na faixa de 0,18-1,3 mmol/g.

Tabela 4.10 – Propriedades ácidas do SAPO-34 e das zeólitas.

Catalisador	Densidade de sítios ácidos fracos (mmol/g)	Densidade de sítios ácidos fortes (mmol/g)	Densidade total de sítios ácidos (mmol/g)	Densidade total de sítios ácidos ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )
SAPO-34	1,65	2,90	4,55	8,48
ZSM-5	1,62	1,90	3,52	10,20
mordenita	0,62	1,49	2,11	3,70
beta	0,72	0,80	1,52	2,87
CBV-760	0,34	0,66	1,00	1,69
CBV-780	0,27	0,62	0,89	1,31

Os perfis de dessorção de  $\text{NH}_3$  para as sílicas-aluminas são apresentados na Figura 4.12. Esses catalisadores exibem duas regiões de dessorção: a primeira relacionada a sítios ácidos fracos (142-162 °C) e a segunda relacionada a sítios ácidos mais fortes (386 °C até temperaturas acima de 550 °C). A força ácida das sílicas-aluminas diminuiu com a diminuição da relação SAR (assim como foi observado para as zeólitas), na seqüência: SIRAL-50 > SIRAL-30 > alumina (sendo que a força ácida da alumina é muito menor que a dos outros catalisadores).

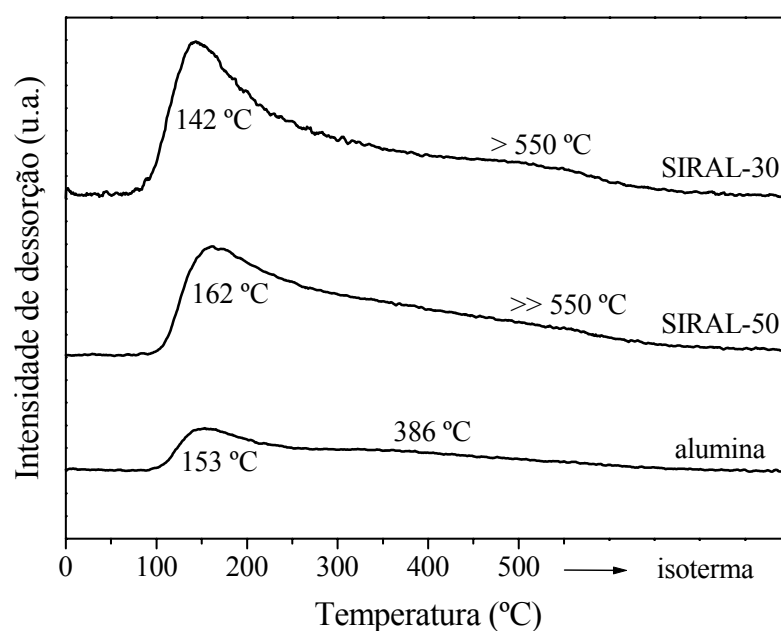


Figura 4.12 – Perfis de dessorção de  $\text{NH}_3$  das sílicas-aluminas.



A Tabela 4.11 apresenta a densidade total de sítios ácidos para cada sílica-alumina, a qual também diminuiu na seqüência inversa à da força ácida. É possível observar que a área sob cada perfil de dessorção da Figura 4.12 para temperaturas inferiores a 340 °C é menor que a área restante, o que indica baixas densidades de sítios ácidos fortes para as sílicas-aluminas.

Tabela 4.11 – Propriedades ácidas das sílicas-aluminas.

Catalisador	Densidade total de sítios ácidos (mmol/g)	Densidade total de sítios ácidos ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )
alumina	5,43	23,94
SIRAL-30	2,93	10,71
SIRAL-50	2,13	7,59

A Figura 4.13 apresenta os perfis de dessorção de  $\text{NH}_3$  para as zircônias-aluminas. Os catalisadores  $10\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $20\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  exibem dois picos de dessorção: o primeiro relacionado a sítios ácidos fracos (145-152 °C) e o segundo relacionado a sítios ácidos mais fortes (334-339 °C). Domingues *et al.* (2000) observaram que o aumento do teor de zircônia em alumina provocava uma diminuição da força ácida do catalisador, o que também é observado neste trabalho.

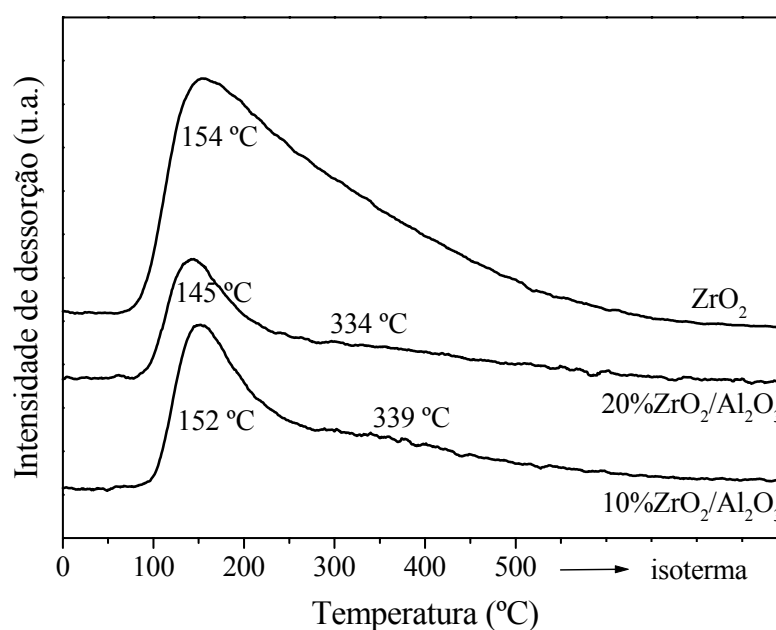


Figura 4.13 – Perfis de dessorção de  $\text{NH}_3$  das zircônias-aluminas.

A zircônia exibe apenas um pico de desorção, relativo a sítios ácidos fracos; no entanto, esse catalisador apresenta uma maior densidade desses sítios, como pode ser observado na Tabela 4.12. Domingues *et al.* (2000) também observaram uma maior densidade de sítios ácidos para a zircônia em relação a catalisadores com diferentes teores de zircônia em alumina. A Tabela 4.12 revela que o teor de zircônia exerce uma pequena influência sobre a densidade de sítios ácidos das zircônias-aluminas. A Figura 4.13 indica que a maior parte dos sítios ácidos das zircônias-aluminas exibe baixa força, de acordo com a distinção entre sítios ácidos fracos e fortes adotada neste trabalho.

Tabela 4.12 – Propriedades ácidas das zircônias-aluminas.

Catalisador	Densidade total de sítios ácidos (mmol/g)	Densidade total de sítios ácidos ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ )
10%ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,92	5,21
20%ZrO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,80	5,13
ZrO <sub>2</sub>	2,00	7,49

#### 4.1.4.2 – Espectroscopia de infravermelho com piridina como molécula sonda

A Figura 4.14 apresenta os espectros de FTIR na região da piridina para a mordenita. Observam-se várias bandas características do estiramento da ligação C-C da piridina. As bandas a 1547  $\text{cm}^{-1}$  e a 1446  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas à interação da piridina com sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, respectivamente, e a banda a 1490  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída à interação da piridina com sítios de ambos os tipos (Kim *et al.*, 2003; Vishwanathan *et al.*, 2004).

A Figura 4.15 apresenta os espectros de FTIR na região da piridina para a zeólita CBV-760. Verifica-se a ausência de bandas características de sítios ácidos de Lewis. Bandas correspondentes a sítios ácidos de Brønsted são observadas a 1550  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto bandas correspondentes a sítios de ambos os tipos estão presentes a 1490  $\text{cm}^{-1}$ .

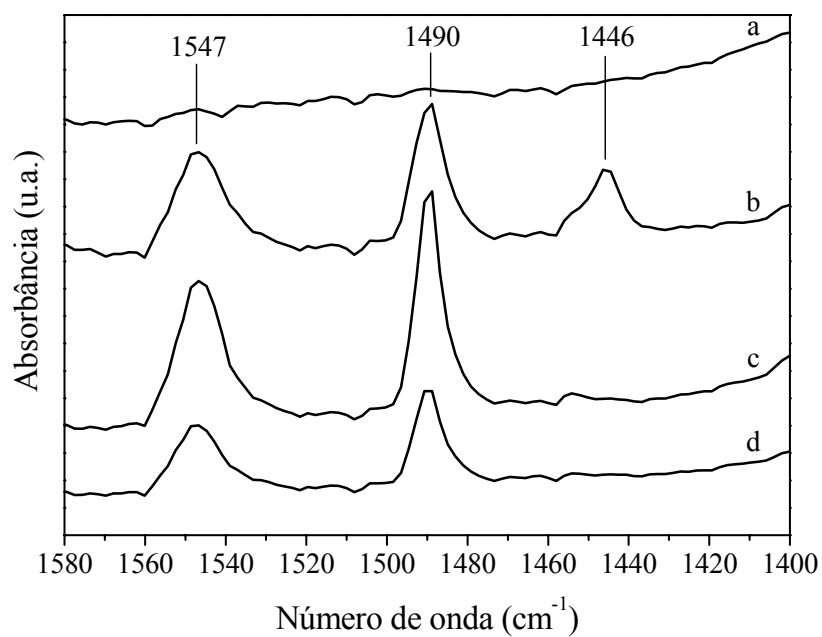


Figura 4.14 – Espectros de FTIR na região da piridina para a mordenita; secagem (a), adsorção a 150 °C (b), dessorção a 250 °C (c) e dessorção a 350 °C (d).

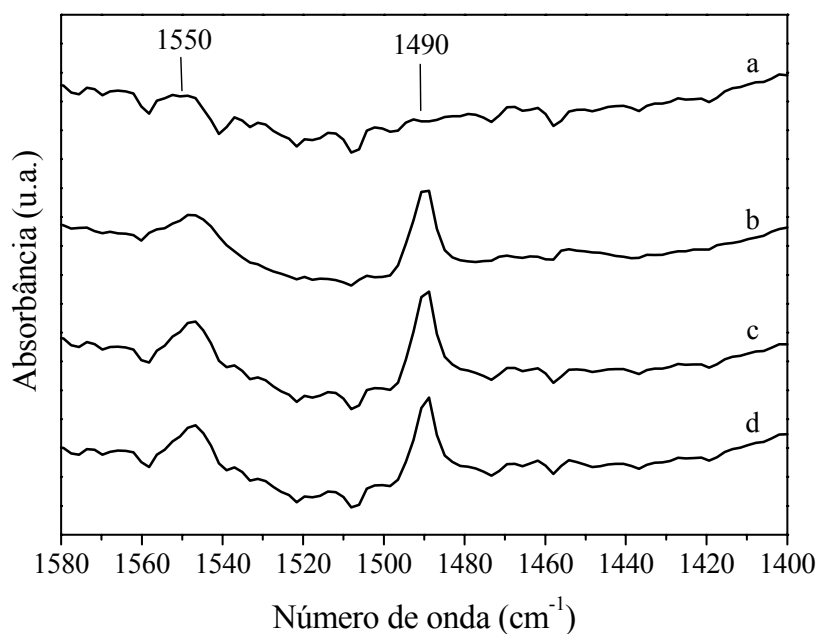


Figura 4.15 – Espectros de FTIR na região da piridina para a CBV-760; secagem (a), adsorção a 150 °C (b), dessorção a 250 °C (c) e dessorção a 350 °C (d).

Para a mordenita e a CBV-760, as densidades de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis foram calculadas com base nas áreas das bandas a  $1547\text{ cm}^{-1}$  e a  $1446\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, utilizando as absorvidades molares fornecidas por Emeis (1993). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.13. Observa-se que a mordenita possui uma densidade de sítios ácidos maior que a da CBV-760, o que também foi verificado através da técnica de TPD. A densidade de sítios ácidos de Brönsted da mordenita é maior que a de Lewis. Após a dessorção da piridina a  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a mordenita exibiu uma quantidade de sítios ácidos de Brönsted adsorvidos superior à verificada após a adsorção a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Isso pode se dever à transformação de alguns sítios de Lewis em sítios de Brönsted. Para a mordenita, a quantidade de sítios ácidos de Lewis que permaneceram adsorvidos pela piridina foi a mesma após cada dessorção.

Tabela 4.13 – Quantidades de sítios ácidos para mordenita e CBV-760.

Catalisador	Sítios ácidos de Brönsted (mmol piridina / g)			Sítios ácidos de Lewis (mmol piridina / g)			Total de sítios ácidos
	150 °C	250 °C	350 °C	150 °C	250 °C	350 °C	
mordenita	0,29	0,36	0,17	0,10	0,01	0,01	0,39
CBV-760	0,036	0,035	0,033	---	---	---	0,036

A Tabela 4.14 apresenta a fração de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis que permaneceram adsorvidos pela piridina após cada dessorção para a mordenita e a CBV-760. Esses resultados fornecem informações acerca da força ácida de cada tipo de sítio dos catalisadores. Os sítios ácidos de Brönsted da CBV-760 são mais fortes que os da mordenita, pois, para a CBV-760, uma fração muito maior dos sítios de Brönsted permaneceu adsorvida a  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Isso poderia estar relacionado à maior relação SAR da CBV-760 em relação à mordenita, mas os resultados de TPD indicam uma maior força ácida para a mordenita. Essa discrepância entre os resultados de TPD e de FTIR pode se dever ao fato de a molécula de piridina ser muito maior que a de amônia, o que dificultaria seu acesso a sítios ácidos localizados em poros muito estreitos do catalisador. De fato, segundo Alberti (1997), 2/3 dos sítios ácidos de Brönsted da mordenita estão localizados nos canais principais e são acessíveis a moléculas de grandes dimensões, como a de piridina, enquanto 1/3 desses sítios estão localizados em canais mais estreitos, sendo mais acessíveis a moléculas menores, como a de  $\text{NH}_3$ . Além disso, as quantidades de sítios ácidos apresentadas na Tabela 4.13 não incluem os sítios relacionados à banda a  $1490\text{ cm}^{-1}$ , pois não foi possível separar as contribuições de

Brönsted e de Lewis. Desse modo, é possível que a técnica de FTIR tenha negligenciado os sítios mais ácidos da mordenita, que poderiam ser mais fortes que os sítios da CBV-760.

Tabela 4.14 – Acidez relativa para mordenita e CBV-760.

Catalisador	Acidez de Brönsted (mmol piridina / g)		Acidez de Lewis (mmol piridina / g)	
	A <sub>250°C</sub> /A <sub>150°C</sub> (%)	A <sub>350°C</sub> /A <sub>150°C</sub> (%)	A <sub>250°C</sub> /A <sub>150°C</sub> (%)	A <sub>350°C</sub> /A <sub>150°C</sub> (%)
mordenita	---	59	10	10
CBV-760	97	92	---	---

As Figuras 4.16 a 4.18 apresentam os espectros de FTIR na região da piridina para alumina, SIRAL-30 e SIRAL-50, respectivamente. Os catalisadores SIRAL-30 e SIRAL-50 exibem espectros bastante semelhantes, sendo observadas bandas características de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis a 1550 cm<sup>-1</sup> e a 1444 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. Observam-se bandas relativas a sítios ácidos de ambos os tipos a 1491 cm<sup>-1</sup> (Emeis, 1993; Takeguchi *et al.*, 2000; Flego *et al.*, 2001; Góra-Marek *et al.*, 2005). Verifica-se a ausência de acidez de Brönsted na alumina, que exhibe apenas acidez de Lewis.

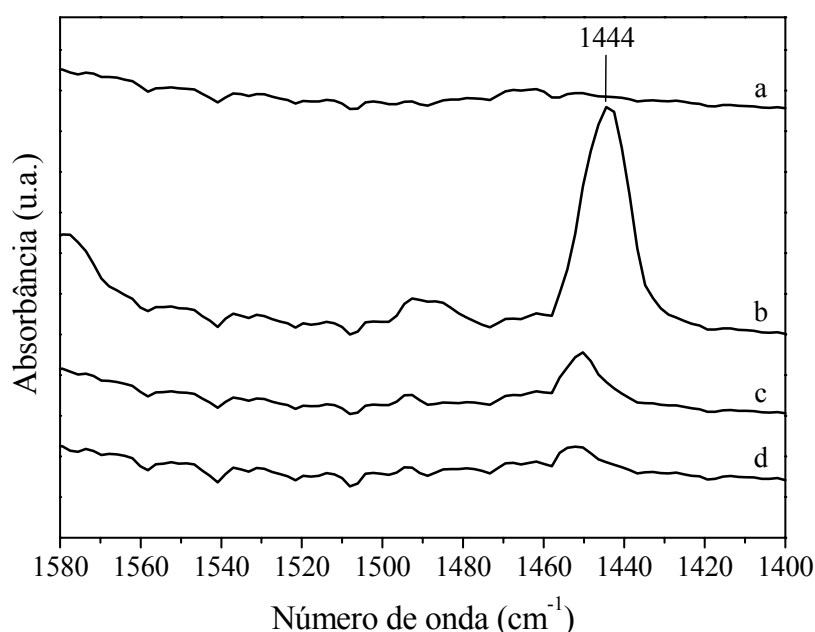


Figura 4.16 – Espectros de FTIR na região da piridina para a alumina; secagem (a), adsorção a 150 °C (b), dessorção a 250 °C (c) e dessorção a 350 °C (d).

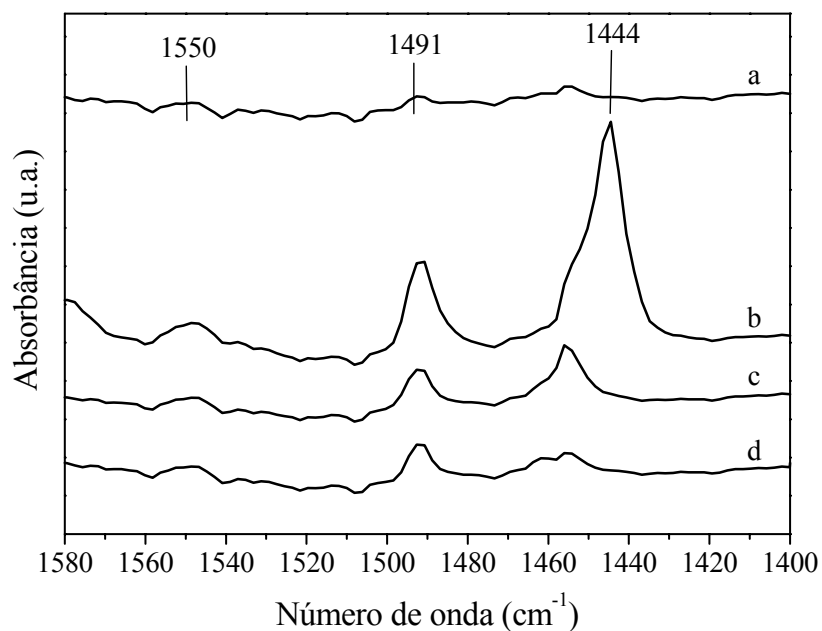


Figura 4.17 – Espectros de FTIR na região da piridina para o SIRAL-30; secagem (a), adsorção a 150 °C (b), dessorção a 250 °C (c) e dessorção a 350 °C (d).

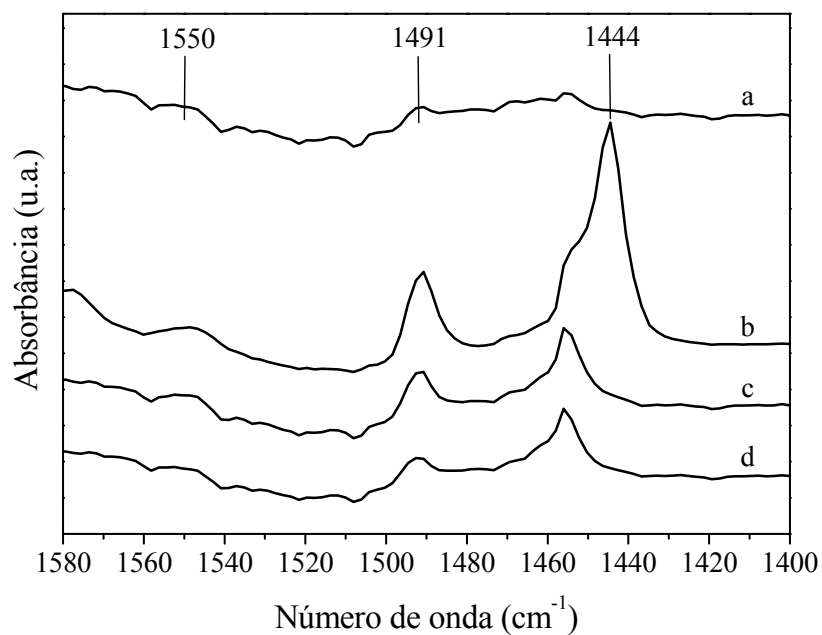


Figura 4.18 – Espectros de FTIR na região da piridina para o SIRAL-50; secagem (a), adsorção a 150 °C (b), dessorção a 250 °C (c) e dessorção a 350 °C (d).

Para as sílicas-aluminas, as densidades de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis foram calculadas com base nas áreas das bandas a 1550  $\text{cm}^{-1}$  e a 1444  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente,

utilizando as absorvidades molares fornecidas por Góra-Marek *et al.* (2005). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.15. Observa-se a predominância de sítios ácidos de Lewis em todas as sílicas-aluminas (Yurdakoç *et al.*, 1999). A alumina exibiu a maior densidade de sítios ácidos de Lewis, enquanto o SIRAL-30 exibiu a maior acidez de Brönsted. Já o SIRAL-50 exibiu a maior densidade total de sítios ácidos.

Tabela 4.15 – Quantidades de sítios ácidos para as sílicas-aluminas.

Catalisador	Sítios ácidos de Brönsted (mmol piridina / g)			Sítios ácidos de Lewis (mmol piridina / g)			Total de sítios ácidos
	150 °C	250 °C	350 °C	150 °C	250 °C	350 °C	
alumina	0	0	0	6,86	0,81	0,43	6,86
SIRAL-30	0,85	0,38	0,17	6,30	1,57	0,69	7,15
SIRAL-50	0,78	0,51	0,33	6,73	1,81	1,56	7,48

A Tabela 4.16 apresenta a fração de sítios ácidos de Brönsted e de Lewis que permaneceram adsorvidos pela piridina após cada dessorção para as sílicas-aluminas. Esses catalisadores exibem menor força ácida de Brönsted em relação às zeólitas. A fraca acidez de Brönsted das sílicas-aluminas também foi verificada na literatura (Yurdakoç *et al.*, 1999; Takeguchi *et al.*, 2000; Flego *et al.*, 2001). O sítio ácido de Brönsted das sílicas-aluminas corresponde a um grupo silanol com fraca interação entre os átomos de Al e O (Si-O(H)→Al). Já nas zeólitas, essa interação é forte (Si-O(H)-Al) e enfraquece a ligação O-H, aumentando a força ácida do próton.

Tabela 4.16 – Acidez relativa para as sílicas-aluminas.

Catalisador	Acidez de Brönsted (mmol piridina / g)		Acidez de Lewis (mmol piridina / g)	
	A <sub>250°C</sub> /A <sub>150°C</sub> (%)	A <sub>350°C</sub> /A <sub>150°C</sub> (%)	A <sub>250°C</sub> /A <sub>150°C</sub> (%)	A <sub>350°C</sub> /A <sub>150°C</sub> (%)
alumina	0	0	12	6,0
SIRAL-30	45	20	25	11
SIRAL-50	65	42	27	23

Para as sílicas-aluminas, a força ácida dos sítios de ambos os tipos aumenta com a relação SAR, na seqüência: alumina < SIRAL-30 < SIRAL-50. Resultados similares foram obtidos por Góra-Marek *et al.* (2005), que relataram que a frequência da banda da piridina

associada a sítios de Lewis aumenta com a quantidade de silício, indicando um aumento na força ácida, que pode estar relacionado, também, com a desidroxilação parcial dos sítios de Brønsted, produzindo fortes sítios aceptores de elétrons.

#### 4.1.5 – Propriedades térmicas

Os perfis de perda de massa das zeólitas, obtidos por ATG, são apresentados na Figura 4.19. As zeólitas beta, CBV-760 e CBV-780 apresentaram perdas de massa entre 16% e 18%; a mordenita apresentou uma perda de massa de 14% e a ZSM-5 foi a zeólita que apresentou a menor perda de massa, em torno de 10%. Em todos os casos, a perda de massa se refere à dessorção da água adsorvida nos sólidos.

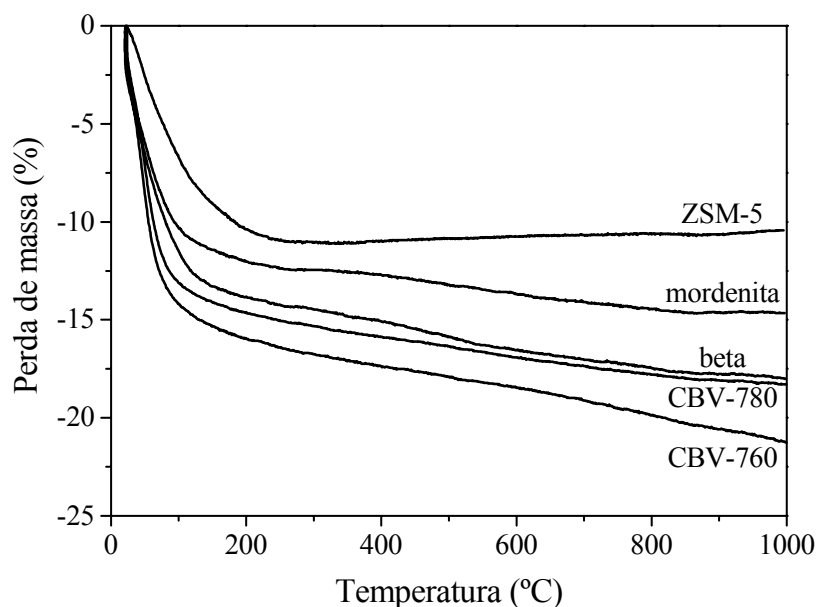


Figura 4.19 – Perfis de perda de massa das zeólitas.

A Figura 4.20 apresenta as curvas de ATD para as zeólitas. Observa-se apenas um largo pico endotérmico no intervalo de temperatura de 25-110 °C, que corresponde à perda de água adsorvida. A ausência de outros picos indica que as zeólitas são termicamente estáveis até 1000 °C.



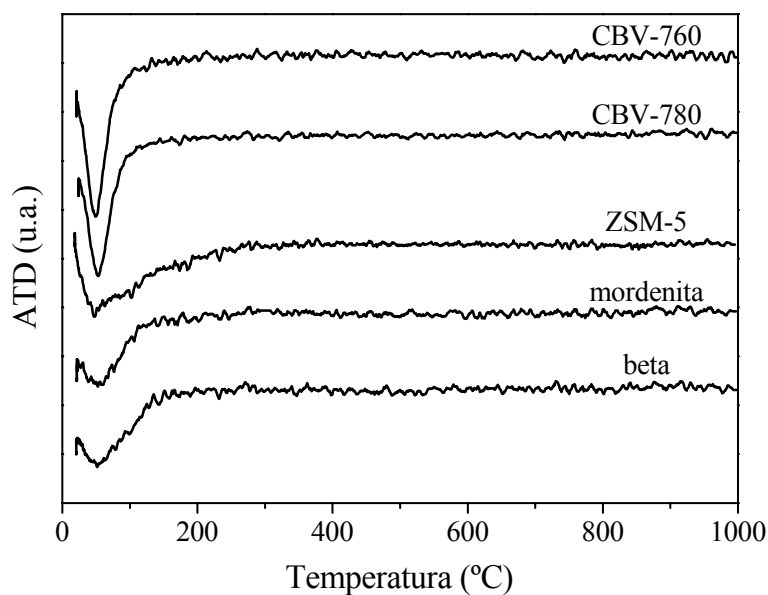


Figura 4.20 – Curvas de ATD das zeólitas.

Os perfis de perda de massa das sílicas-aluminas são apresentados na Figura 4.21. O catalisador SIRAL-50 foi o que apresentou maior perda de massa, em torno de 23%, relativa à quantidade de água dessorvida. A alumina e o SIRAL-30 apresentaram perdas de massa entre 13% e 15%, também referentes à água dessorvida.

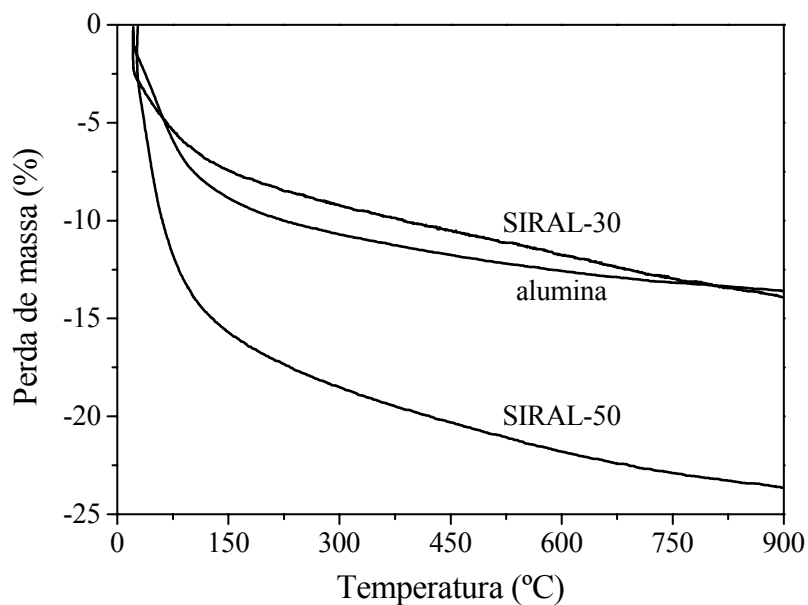


Figura 4.21 – Perfis de perda de massa das sílicas-aluminas.

Nas curvas de ATD das sílicas-aluminas, apresentadas na Figura 4.22, são observados picos endotérmicos entre 25 °C e 100 °C, referentes à perda de água. O perfil obtido para o SIRAL-30 exibe um discreto pico endotérmico a aproximadamente 60 °C, que também pode estar associado à eliminação de água adsorvida superficialmente. A ausência de outros picos indica que as sílicas-aluminas são termicamente estáveis até 900 °C.

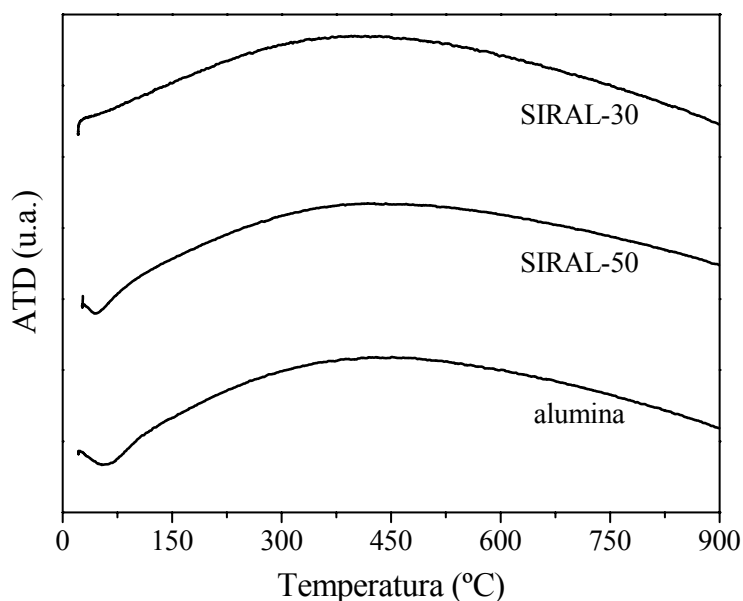


Figura 4.22 – Curvas de ATD das sílicas-aluminas.

Os perfis de perda de massa das zircônias-aluminas são apresentados na Figura 4.23. Observa-se que a perda de massa mais significativa, em torno de 14%, corresponde ao catalisador  $20\%ZrO_2/Al_2O_3$  e é devida à eliminação de água adsorvida na amostra. Para as demais zircônias-aluminas, a perda de água foi de 9%.

A Figura 4.24 apresenta as curvas de ATD das zircônias-aluminas. Para os catalisadores  $10\%ZrO_2/Al_2O_3$  e  $20\%ZrO_2/Al_2O_3$ , foi observado um discreto pico endotérmico a aproximadamente 60 °C, referente à eliminação de água adsorvida superficialmente. Para a zircônia, é possível observar picos endotérmicos entre 25 °C e 150 °C, também relacionados com a perda de água. A zircônia apresenta, ainda, um pico exotérmico a 690 °C, que pode estar relacionado a uma mudança de fase, já que a zircônia não apresenta sinais de perda de massa a essa temperatura.

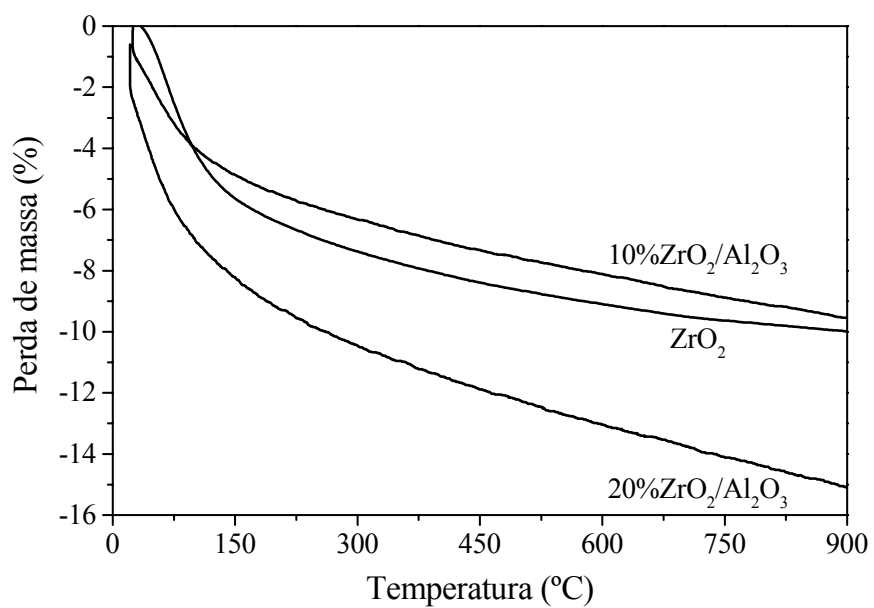


Figura 4.23 – Perfis de perda de massa das zircônias-aluminas.

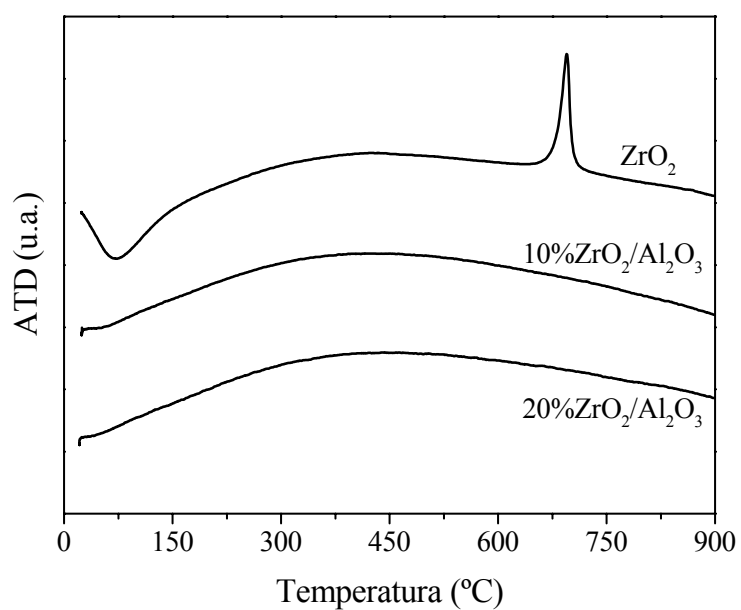


Figura 4.24 – Curvas de ATD das zircônias-aluminas.

## 4.2 – Testes catalíticos

### 4.2.1 – Influência da temperatura sobre a conversão do metanol

A Figura 4.25 apresenta a influência da temperatura sobre a conversão do metanol para as zeólitas ZSM-5 e mordenita e para o SAPO-34. Para as condições de reação empregadas, a conversão sobre ZSM-5 e mordenita foi da ordem de 90% já na temperatura mais baixa da faixa avaliada (250 °C), atingindo 100% a partir de 300 °C. Para a mordenita, no entanto, a conversão diminuiu a partir de 400 °C e se manteve pouco menor que 90% até 500 °C. Isso indica que a mordenita sofreu rápida desativação, especialmente em altas temperaturas, o que pode estar relacionado à elevada força ácida desse catalisador, pois a formação de coque sobre a superfície do catalisador é proporcional à força ácida de seus sítios ativos (Guisnet e Ribeiro, 2004; Aguayo *et al.*, 2005), além de aumentar com a temperatura. A partir de 400 °C, a conversão sobre a mordenita sofreu pequena variação, indicando que o aumento da temperatura compensou a diminuição da atividade do catalisador.

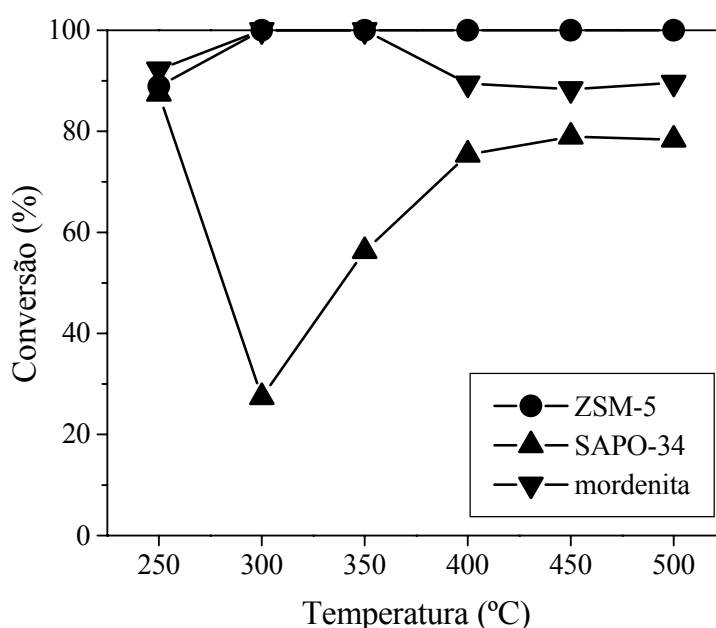


Figura 4.25 – Influência da temperatura sobre a conversão do metanol para ZSM-5, SAPO-34 e mordenita.

Para o SAPO-34, a conversão a 250 °C também foi da ordem de 90%; porém, aumentando-se a temperatura para 300 °C, a conversão foi de 27%, apenas. Essa diminuição

abrupta da conversão pode ser devida a uma intensa desativação dos sítios mais ácidos do SAPO-34, os quais são mais ativos, enquanto os sítios menos ácidos teriam permanecido ativos, uma vez que o aumento da temperatura de 300 °C para 400 °C resultou em um grande aumento da conversão (de 27% para 75%). A partir de 450 °C, a conversão sobre o SAPO-34 se manteve pouco menor que 80%. A rápida desativação dos sítios mais ácidos do SAPO-34 pode estar relacionada à elevada densidade desses sítios, que parecem estar envolvidos na formação de hidrocarbonetos a partir do metanol (Chang, 1983; van Niekerk *et al.*, 1996). A temperaturas tão baixas quanto 300 °C, a formação de coque é lenta, mas o eteno e o propeno (que costumam ser apontados como os primeiros hidrocarbonetos a serem formados) podem sofrer oligomerização (Derouane *et al.*, 1981). Os oligômeros, produzidos em grande quantidade, não sofreriam craqueamento (devido à baixa temperatura) e não difundiriam através da estreita abertura dos poros do SAPO-34 (devido às grandes dimensões de suas moléculas), tornando inacessíveis os sítios ativos internos do catalisador (Wu *et al.*, 2004).

A Figura 4.26 apresenta os perfis de conversão para as zeólitas beta, CBV-760 e CBV-780. Para a zeólita beta, a conversão a 250 °C foi de 94%, atingindo 100% a 350 °C.

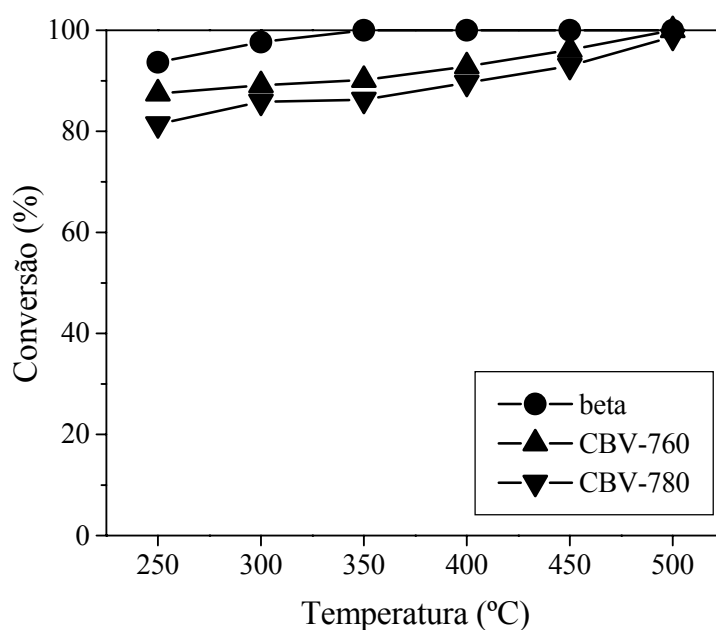


Figura 4.26 – Influência da temperatura sobre a conversão do metanol para as zeólitas beta, CBV-760 e CBV-780.

Sobre as zeólitas do tipo Y, a conversão aumentou gradualmente com a temperatura, mantendo-se ligeiramente maior para a CBV-760. Para esta zeólita, a conversão a 250 °C foi

de 87%, atingindo 100% apenas a 500 °C. A menor atividade das zeólitas do tipo Y em relação às outras zeólitas deve estar relacionada a sua baixa densidade de sítios ácidos.

A Figura 4.27 apresenta os perfis de conversão para as sílicas-aluminas e para a nióbia. Para a alumina, a conversão se manteve entre 85% e 88% até 400 °C, aumentando em temperaturas superiores e atingindo 100% a 500 °C. Apesar da baixa força ácida da alumina, sua atividade é comparável à verificada para as zeólitas do tipo Y, o que pode se dever à alta densidade de sítios ácidos da alumina. Para SIRAL-30 e SIRAL-50, um comportamento semelhante ao da alumina foi observado até 400 °C, mas apenas a 500 °C a conversão sofreu um pequeno aumento, especialmente para o SIRAL-50, que alcançou uma conversão de 95%. Os catalisadores SIRAL-30 e SIRAL-50 possuem sítios de acidez mais elevada que os das zeólitas; porém, esses sítios são muito menos numerosos que os sítios fracos. Além disso, a densidade total de sítios ácidos das sílicas-aluminas é inferior à da alumina, o que pode explicar as menores atividades das sílicas-aluminas em relação à alumina em altas temperaturas. Para a nióbia, a conversão a 250 °C foi de 5%, apenas, mas aumentou intensamente até 400 °C, atingindo 74%. Aumentando-se ainda mais a temperatura, a conversão sobre a nióbia diminuiu rapidamente, restringindo-se a apenas 13% a 500 °C. Esse comportamento indica que a nióbia é, dentre os catalisadores estudados, o mais suscetível à desativação.

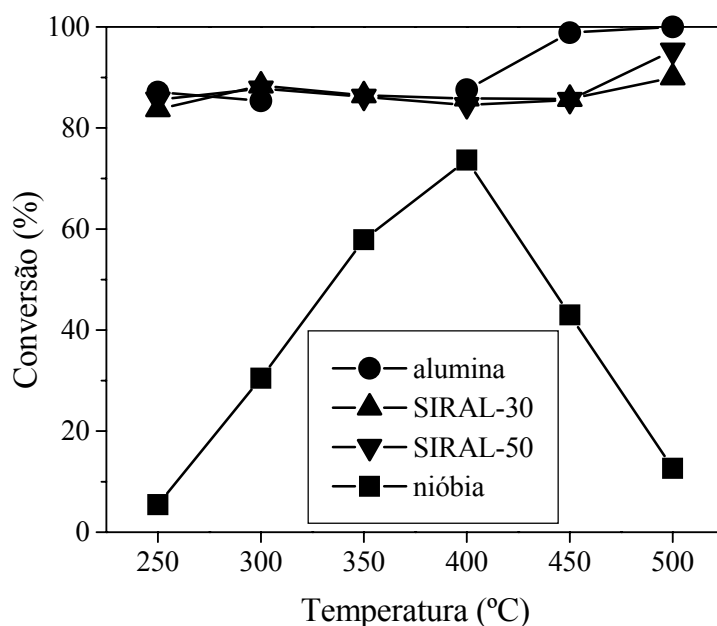


Figura 4.27 – Influência da temperatura sobre a conversão do metanol para as sílicas-aluminas e a nióbia.

A Figura 4.28 apresenta os perfis de conversão para as zircônias-aluminas. Observa-se que a adição de até 20% de zircônia à alumina não alterou seu perfil de conversão, apesar de a zircônia apresentar atividades muito menores na conversão do metanol em relação à alumina. Sobre a zircônia, a conversão foi nula a 250 °C e aumentou gradualmente com a temperatura, mas atingiu apenas 49% a 500 °C.

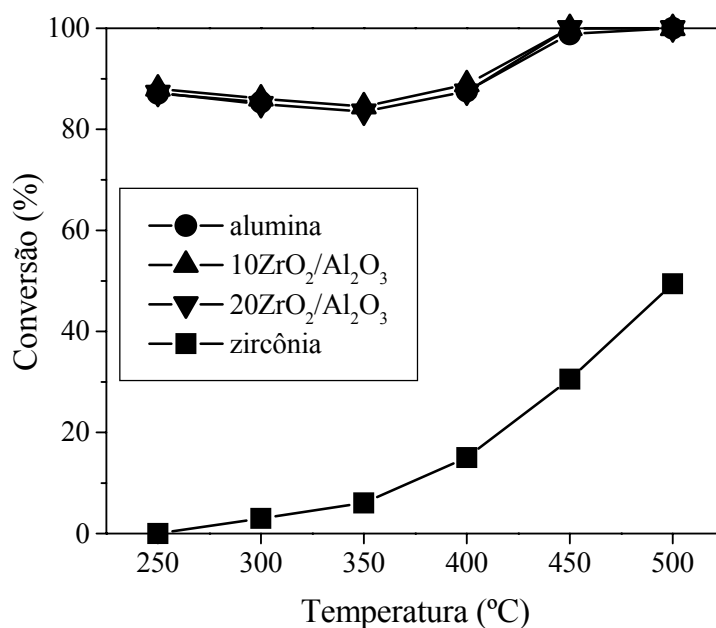


Figura 4.28 – Influência da temperatura sobre a conversão do metanol para as zircônias-aluminas.

A Figura 4.29 apresenta uma comparação, para as zeólitas, da conversão do metanol após 45 min a 250 °C (1ª amostra) com a conversão observada à mesma temperatura após o aquecimento do sistema reacional até 500 °C (2ª amostra). Observa-se que a conversão permanece semelhante para ZSM-5 e CBV-760, o que indica que essas zeólitas não sofreram uma desativação apreciável ao longo do teste catalítico. Por outro lado, a mordenita sofreu grande desativação, pois a conversão a 250 °C diminuiu drasticamente ao final do procedimento (de 92% para 54%). A desativação da mordenita já havia sido observada em seu perfil de conversão (Figura 4.25). A zeólita beta sofreu uma desativação bem menos intensa que a mordenita, com uma diminuição da conversão a 250 °C de 94% para 88%. Para CBV-780, a conversão calculada com base na 2ª amostra foi um pouco maior que a calculada com base na 1ª amostra. Isso pode se dever tanto a um fenômeno de adsorção/dessorção no início da reação (que poderia ter alterado a quantidade de metanol na primeira amostra), quanto a

erros experimentais (particularmente, flutuações na temperatura do saturador, que poderiam ter provocado pequenas variações na quantidade de reagente alimentada ao reator).

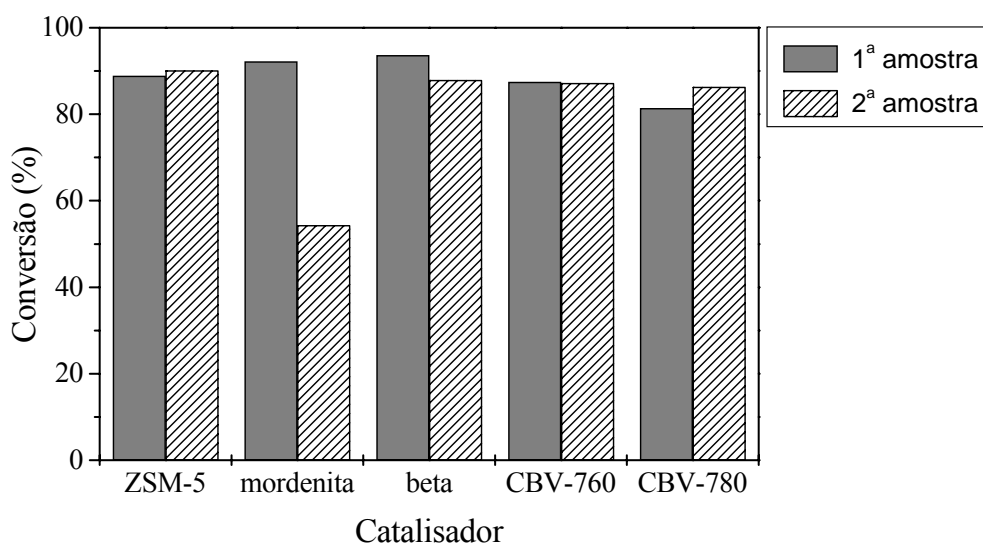


Figura 4.29 – Comparação entre a conversão do metanol a 250 °C no início e ao término do teste catalítico para as zeólitas.

A Figura 4.30 apresenta, para as sílicas-aluminas e para as zircônias-aluminas, a variação da conversão do metanol a 250 °C ao fim do teste catalítico.

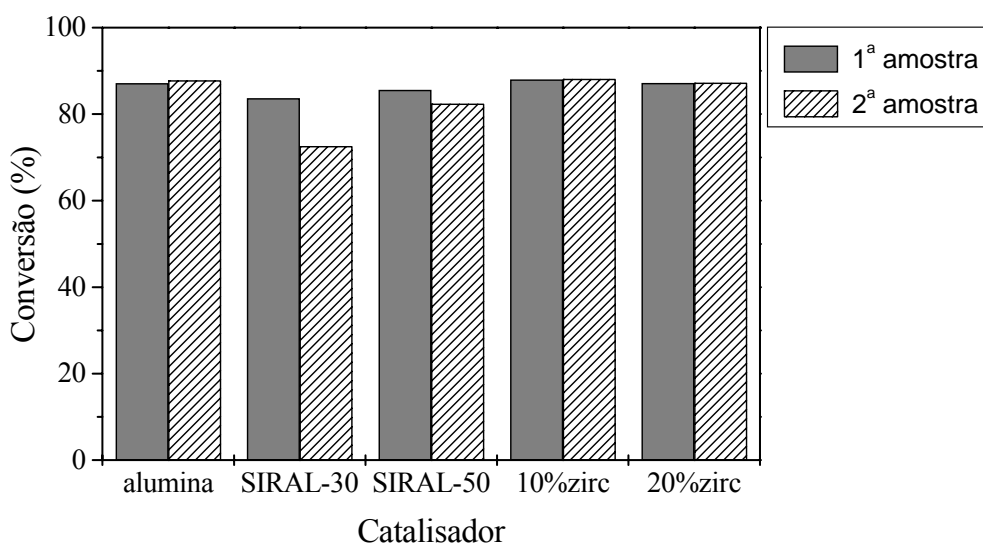


Figura 4.30 – Comparação entre a conversão do metanol a 250 °C no início e ao término do teste catalítico para as sílicas-aluminas e zircônias-aluminas.



Observa-se que a alumina e as zircônias-aluminas não sofreram desativação apreciável ao longo do teste catalítico, enquanto o SIRAL-50 sofreu uma desativação sutil. Já para o SIRAL-30 verificou-se uma desativação mais intensa, com uma diminuição da conversão a 250 °C de 84% para 72%, o que pode estar relacionado com a maior densidade de sítios ácidos desse catalisador em relação ao SIRAL-50.

A Figura 4.31 apresenta, para SAPO-34, zircônia e nióbia, a variação da conversão do metanol a 250 °C ao fim do teste catalítico. Para o SAPO-34, enquanto a conversão referente à 1ª amostra foi de 87%, o valor referente à 2ª amostra foi de apenas 6%, coerente com o perfil de conversão observado para o SAPO-34 em temperaturas superiores a 250 °C (Figura 4.25). Isso expõe o forte efeito da desativação dos sítios mais ácidos sobre a atividade do SAPO-34. Para a zircônia, a conversão referente à 1ª amostra foi desprezível, mas foi um pouco maior para a 2ª amostra, o que pode ser atribuído às mesmas razões apontadas para a CBV-780. A desativação da nióbia é intensa, como foi observado em seu perfil de conversão (Figura 4.27). Desse modo, enquanto a conversão sobre a nióbia foi muito baixa para a 1ª amostra, para a 2ª amostra ela foi efetivamente nula.

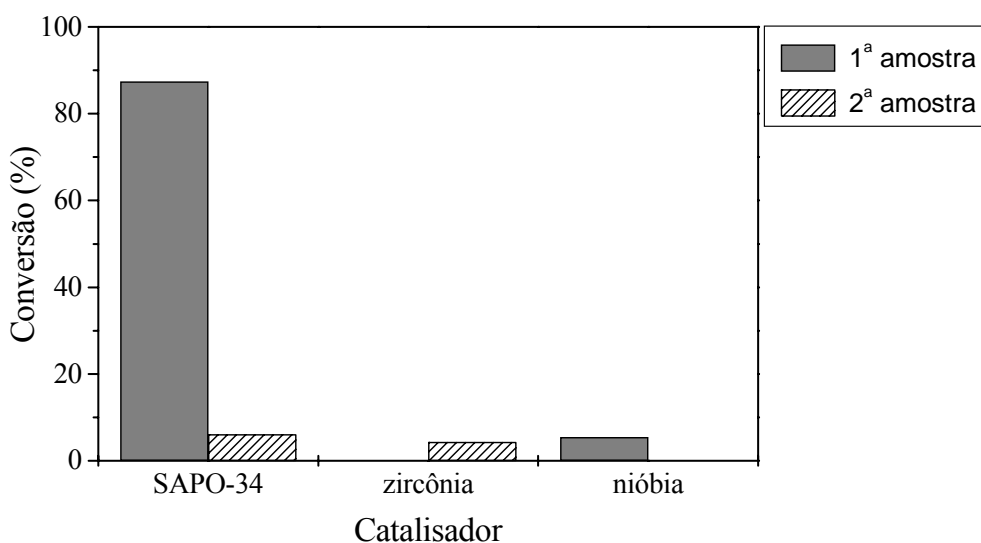


Figura 4.31 – Comparação entre a conversão do metanol a 250 °C no início e ao término do teste catalítico para SAPO-34, zircônia e nióbia.

As Figuras 4.32 e 4.33 apresentam a influência da temperatura sobre as seletividades a compostos C<sub>2</sub> e a compostos C<sub>3</sub>, respectivamente, para as zeólitas ZSM-5 e mordenita e para o SAPO-34. Observa-se que, para a ZSM-5, ambas as seletividades aumentaram com a temperatura, atingindo 25% de compostos C<sub>2</sub> a 500 °C e 27% de compostos C<sub>3</sub> a 450 °C. Esse

comportamento também é verificado para a mordenita até 350 °C, temperatura em que se obtiveram 20% de compostos C<sub>2</sub> e 28% de compostos C<sub>3</sub>. Porém, em temperaturas superiores, as seletividades a compostos C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> da mordenita diminuíram rapidamente, acompanhando a diminuição da conversão observada na Figura 4.25. Isso confirma que os sítios ativos envolvidos na formação de eteno e propeno são os mais ácidos, que são desativados mais rapidamente. O excelente desempenho da mordenita a baixas temperaturas (isto é, antes de uma desativação extensiva) deve estar relacionado a sua elevada força ácida; por outro lado, essa característica também resultou em uma maior formação de coque. Para o SAPO-34, observa-se um comportamento similar ao da mordenita, com um aumento das seletividades a compostos C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> até 350-400 °C e uma diminuição em temperaturas superiores. No entanto, as seletividades do SAPO-34 se mantiveram em valores muito inferiores aos atingidos pela mordenita ou pela ZSM-5, com máximos de apenas 3% de compostos C<sub>2</sub> a 400 °C e 2% de compostos C<sub>3</sub> a 350 °C. Esse comportamento foi observado mesmo a 250 °C, temperatura em que a elevada conversão exibida pelo SAPO-34 sugere que seus sítios mais ácidos ainda estejam ativos (acessíveis). A pequena formação de olefinas leves sobre o SAPO-34 a 250 °C pode se dever a um favorecimento termodinâmico da simples desidratação do metanol a DME em detrimento da formação de hidrocarbonetos, que é favorecida em temperaturas mais altas (Popova *et al.*, 1998; Wu *et al.*, 2004).

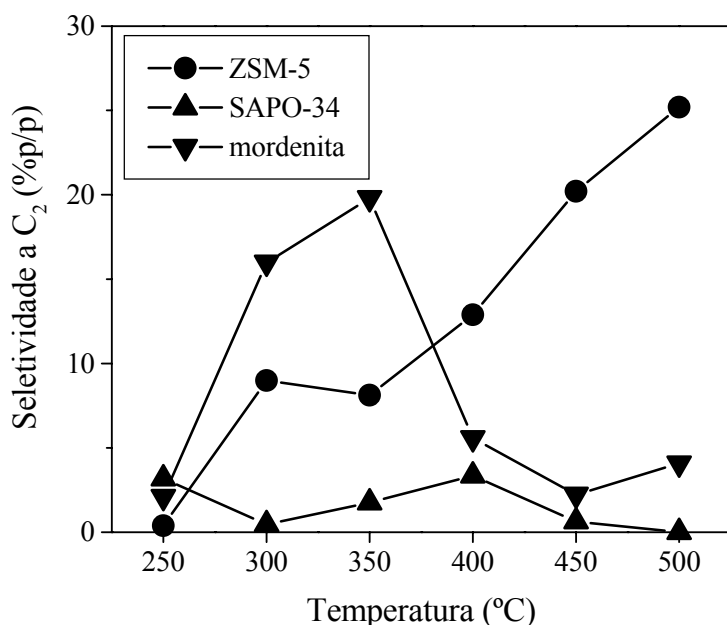


Figura 4.32 – Influência da temperatura sobre a seletividade a compostos C<sub>2</sub> para ZSM-5, SAPO-34 e mordenita.

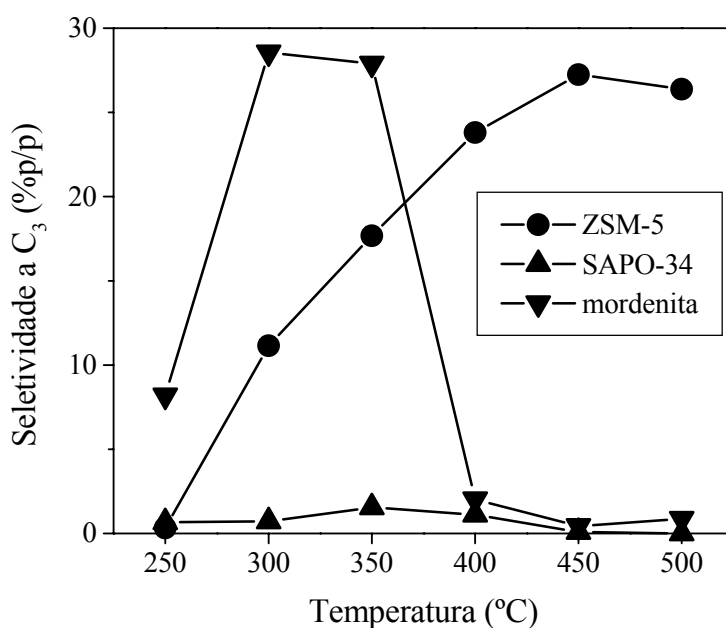


Figura 4.33 – Influência da temperatura sobre a seletividade a compostos  $C_3$  para ZSM-5, SAPO-34 e mordenita.

A 500 °C, não houve nenhuma formação de compostos  $C_2$  ou  $C_3$  sobre o SAPO-34, indicando que esse catalisador, assim como a mordenita, sofre desativação intensa em altas temperaturas, o que justificaria a diminuição da seletividade a eteno e propeno a partir de 400 °C e o fato de a conversão sobre o SAPO-34 ter permanecido constante a partir de 450 °C.

A Figura 4.34 apresenta a influência da temperatura sobre a razão entre as seletividades a compostos  $C_2$  e a compostos  $C_3$  (razão  $C_2/C_3$ ) para as zeólitas ZSM-5 e mordenita e para o SAPO-34. Para a ZSM-5, a razão  $C_2/C_3$  diminuiu de 1,2 a 250 °C até 0,4 a 350 °C, o que pode se dever a uma modificação dos sítios ativos do catalisador devido à deposição de precursores do coque. Em temperaturas superiores, a razão  $C_2/C_3$  da ZSM-5 aumentou suavemente, retornando a um valor próximo da unidade a 500 °C. Para a mordenita, a razão  $C_2/C_3$  aumentou intensamente desde a temperatura mais baixa da faixa avaliada, partindo de 0,2 a 250 °C e atingindo 5,1 a 450 °C. Aumentos da razão  $C_2/C_3$  com a temperatura (bem como com o tempo de reação) podem ser atribuídos ao aumento da quantidade de coque nos poros dos catalisadores, o que impõe um número crescente de barreiras à difusão dos produtos da reação. Sendo assim, o eteno, devido à menor dimensão de sua molécula, seria mais facilmente dessorvido do catalisador do que o propeno, resultando no aumento da razão  $C_2/C_3$  (Popova *et al.*, 1998; Wu *et al.*, 2004). O aumento da razão  $C_2/C_3$  foi mais pronunciado para a

mordenita que para a ZSM-5, pois a mordenita possui sítios ácidos mais fortes, o que resulta em uma maior formação de coque. Para o SAPO-34, no entanto, a razão  $C_2/C_3$  diminuiu abruptamente entre 250 °C e 300 °C, concomitantemente com a suposta obstrução de seus sítios mais ácidos. Isso sugere que os sítios ativos do SAPO-34 que permaneceram acessíveis ao metanol em temperaturas acima de 250 °C sejam mais seletivos a propeno do que a eteno. Porém, a razão  $C_2/C_3$  do SAPO-34 aumentou de 0,6 a 300 °C para 7,3 a 450 °C, indicando a formação de novas barreiras difusionais, provavelmente associadas à maior formação de coque com o aumento da temperatura.

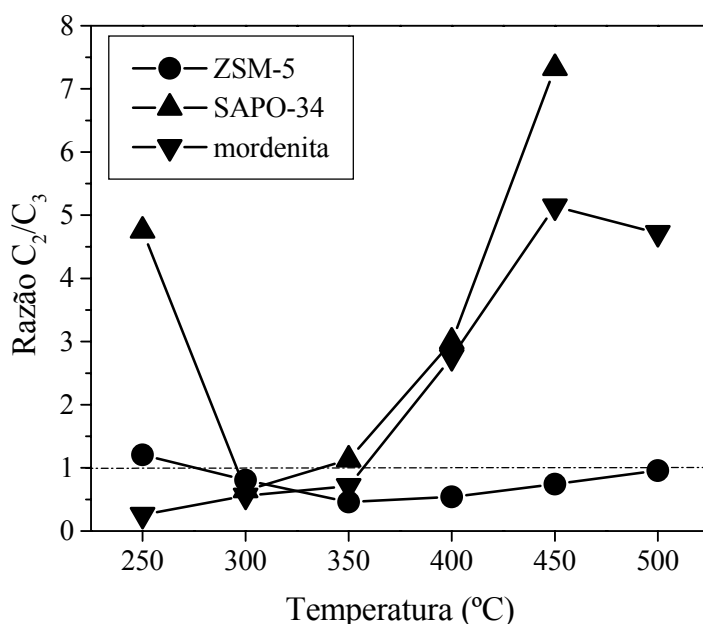


Figura 4.34 – Influência da temperatura sobre a razão  $C_2/C_3$  para ZSM-5, SAPO-34 e mordenita.

A Figura 4.35 apresenta a influência da temperatura sobre a seletividade a butenos para as zeólitas ZSM-5 e mordenita e para o SAPO-34. Observa-se que a seletividade a butenos da ZSM-5 aumenta de praticamente zero a 250 °C até 6% a 350 °C, diminuindo em temperaturas superiores. Para mordenita e SAPO-34, a seletividade a butenos apresenta um comportamento semelhante ao observado para as seletividades a compostos  $C_2$  e  $C_3$ , isto é, um aumento até 350 °C (atingindo 9% para a mordenita e 2% para o SAPO-34) e uma diminuição em temperaturas superiores, relacionada com a desativação dos sítios mais ácidos de cada catalisador (no caso do SAPO-34, a desativação dos sítios mais ácidos ainda acessíveis em temperaturas superiores a 250 °C).

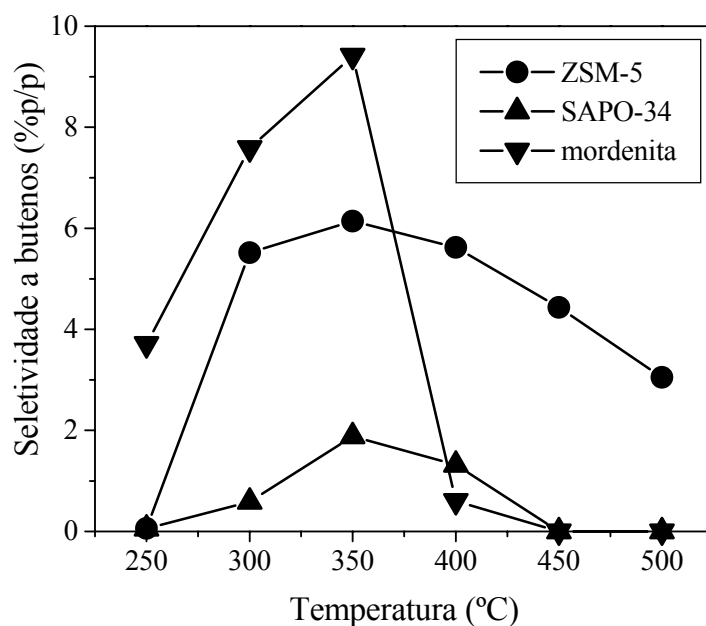


Figura 4.35 – Influência da temperatura sobre a seletividade a butenos para ZSM-5, SAPO-34 e mordenita.

A Figura 4.36 apresenta a influência da temperatura sobre a seletividade a DME para as zeólitas ZSM-5 e mordenita e para o SAPO-34. Para a ZSM-5, observou-se a produção de DME apenas a 250 °C (com 95% de seletividade) e, em temperaturas superiores, obteve-se um produto reacional isento de compostos oxigenados, visto que também se verificou conversão completa sobre essa zeólita a partir de 300 °C. Para a mordenita, a seletividade a DME foi de 47% a 250 °C e o aumento da temperatura para 300 °C também resultou no desaparecimento desse produto e na conversão completa do metanol. Porém, a concentração de DME no produto de reação sobre a mordenita aumentou a partir de 400 °C (atingindo 62% a 450 °C), acompanhando a diminuição da formação de olefinas leves e a queda da conversão, verificadas anteriormente. Isso sugere a maior resistência à desativação dos sítios ácidos mais fracos (que são capazes, apenas, de desidratar o metanol) em relação aos sítios mais fortes (responsáveis pela formação das olefinas leves). No entanto, a 500 °C também foi observada uma diminuição da produção de DME sobre a mordenita. Para o SAPO-34, o DME foi o produto principal da conversão do metanol em toda a faixa de temperaturas avaliada, com seletividades sempre superiores a 92%, alcançando 99% a 500 °C. A elevada produção de DME sobre o SAPO-34 se deve, provavelmente, a um favorecimento termodinâmico da

desidratação do metanol nas temperaturas mais baixas e a uma obstrução dos sítios ácidos fortes do catalisador nas temperaturas mais altas.

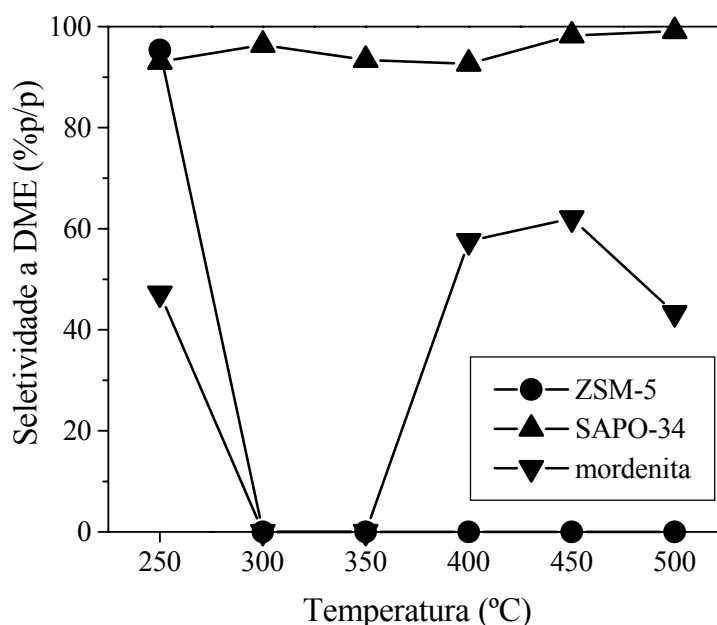


Figura 4.36 – Influência da temperatura sobre a seletividade a DME para ZSM-5, SAPO-34 e mordenita.

As Figuras 4.37 e 4.38 apresentam a influência da temperatura sobre as seletividades a metano e a compostos  $C_5^+$ , respectivamente, para as zeólitas ZSM-5 e mordenita e para o SAPO-34. A ZSM-5 e o SAPO-34 propiciaram a formação de pequenas quantidades de metano em toda a faixa de temperaturas avaliada. Para a ZSM-5, verificou-se um pequeno aumento da seletividade a metano com a temperatura, mas foram atingidos apenas 2% a 500 °C. Para o SAPO-34, a seletividade a metano não superou 1%. Para a mordenita, observa-se um grande aumento da seletividade a metano com a temperatura, atingindo-se 24% a 500 °C. O aumento da formação de metano com a temperatura está relacionado à desativação do catalisador, pois a limitação difusional imposta pelos depósitos de coque inibe a formação de hidrocarbonetos mais pesados (Popova et al., 1998). Além disso, metano pode ser formado a partir do coque (Fougerit *et al.*, 1999). Isso explica a intensa formação de metano sobre a mordenita, que sofreu rápida desativação em altas temperaturas. A seletividade a compostos pesados da ZSM-5 foi de apenas 4% a 250 °C, mas aumentou drasticamente para 58% a 300 °C. O aumento subsequente da temperatura provocou a diminuição da formação de compostos pesados sobre a ZSM-5, enquanto favoreceu a formação de eteno e propeno.

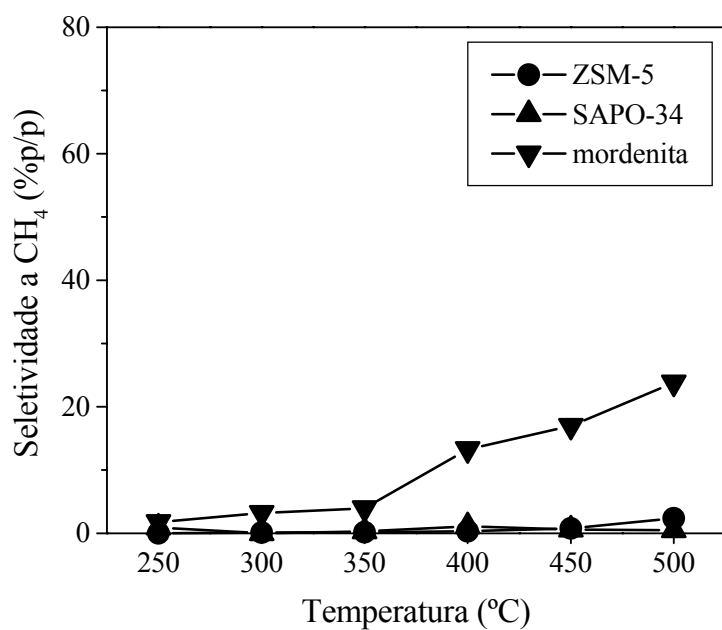


Figura 4.37 – Influência da temperatura sobre a seletividade a metano para ZSM-5, SAPO-34 e mordenita.

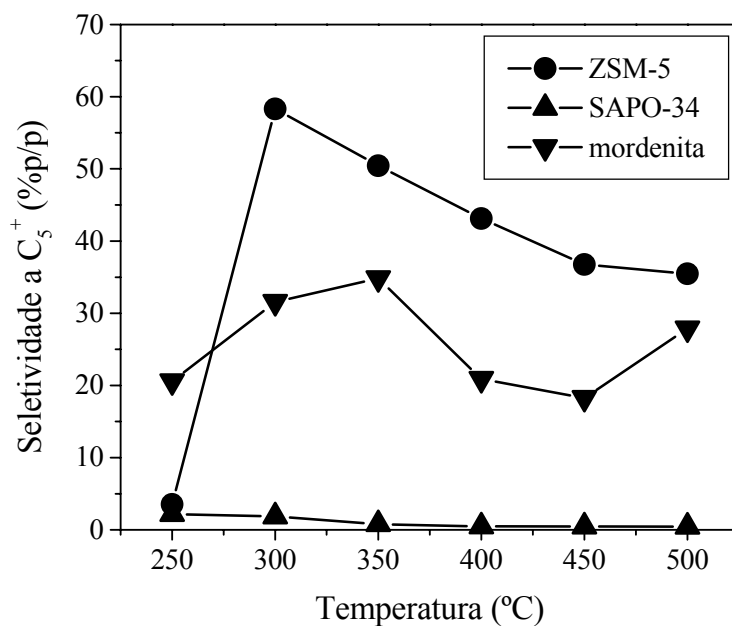


Figura 4.38 – Influência da temperatura sobre a seletividade a compostos C<sub>5</sub><sup>+</sup> para ZSM-5, SAPO-34 e mordenita.

Para a mordenita, a seletividade a compostos pesados aumentou com a temperatura até 350 °C, atingindo 35%, mas diminuiu até 450 °C, provavelmente em virtude da desativação

dos sítios mais ácidos desse catalisador. No entanto, ainda se verificou um aumento da formação de compostos pesados sobre a mordenita a 500 °C. Isso indica uma competição entre o efeito direto da temperatura, cujo aumento favorece a formação de compostos pesados sobre a mordenita, e o efeito da desativação, que diminui a conversão do metanol a hidrocarbonetos. Para o SAPO-34, a formação de compostos pesados foi máxima a 250 °C, temperatura em que os sítios mais ácidos desse catalisador ainda estavam acessíveis, mas a seletividade foi de apenas 2%, pois a formação de hidrocarbonetos sobre o SAPO-34 parece ser desfavorável a temperaturas tão baixas. Com o aumento da temperatura, a formação de compostos pesados sobre o SAPO-34 se tornou ainda menor, devido à desativação por coque dos sítios ativos ainda acessíveis.

As Figuras 4.39 e 4.40 apresentam a influência da temperatura sobre as seletividades a compostos  $C_2$  e a compostos  $C_3$ , respectivamente, para as zeólitas beta, CBV-760 e CBV-780. Para essas zeólitas, as seletividades a compostos  $C_2$  e  $C_3$  aumentaram até 400-450 °C e diminuíram em temperaturas superiores. A única exceção é a seletividade a compostos  $C_3$  da zeólita beta, que só aumentou até 300 °C, atingindo 12%, e diminuiu entre 400 °C e 500 °C. Já a seletividade a compostos  $C_2$  da zeólita beta atingiu 14%.

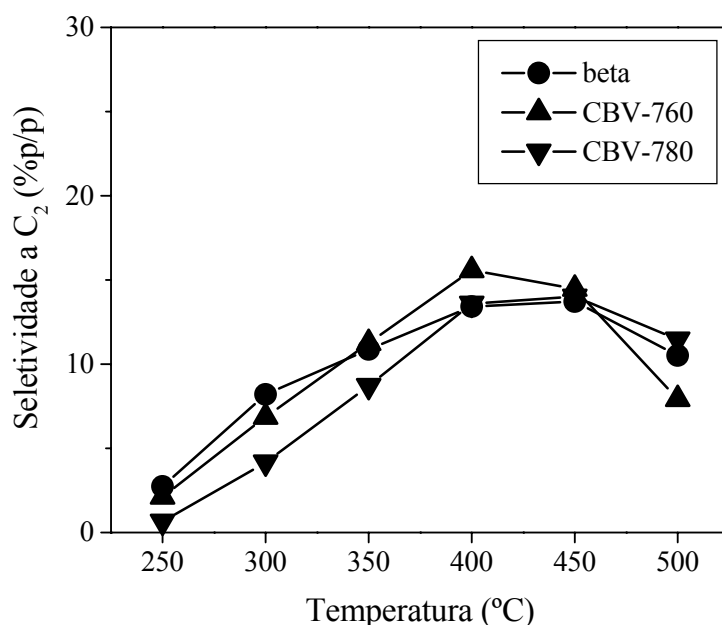


Figura 4.39 – Influência da temperatura sobre a seletividade a compostos  $C_2$  para as zeólitas beta, CBV-760 e CBV-780.



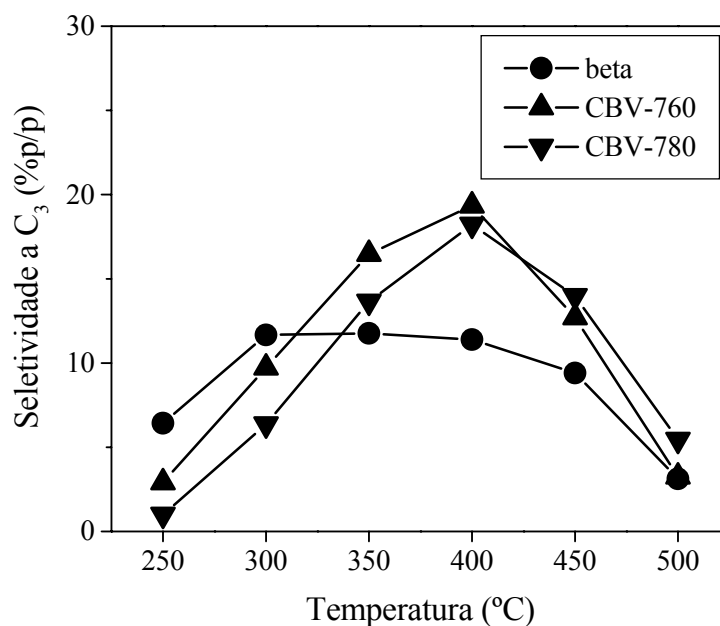


Figura 4.40 – Influência da temperatura sobre a seletividade a compostos  $C_3$  para as zeólitas beta, CBV-760 e CBV-780.

As seletividades a compostos  $C_2$  e  $C_3$  da zeólita beta são bastante inferiores aos atingidos pelas outras zeólitas, provavelmente devido à baixa densidade de sítios ácidos fortes da zeólita beta. Essa característica resulta em uma baixa velocidade de craqueamento dos hidrocarbonetos mais pesados formados a partir do metanol, reduzindo a conversão desses compostos a olefinas leves (Aguayo *et al.*, 2005). As seletividades a compostos  $C_2$  e  $C_3$  da CBV-760 se mantiveram ligeiramente maiores que as respectivas seletividades da CBV-780 a temperaturas até 400 °C, verificando-se, em temperaturas maiores, uma inversão desse comportamento. Entre as zeólitas do tipo Y, a CBV-760 atingiu as maiores seletividades (16% de compostos  $C_2$  e 19% de compostos  $C_3$ ).

A Figura 4.41 apresenta a influência da temperatura sobre a razão  $C_2/C_3$  para as zeólitas beta, CBV-760 e CBV-780. Para a zeólita beta, a razão  $C_2/C_3$  aumentou de modo quase linear entre 250 °C e 450 °C (partindo de 0,4 e atingindo 1,4) e aumentou mais rapidamente a partir de 450 °C (atingindo 3,4 a 500 °C). Para as zeólitas do tipo Y, a razão  $C_2/C_3$  se manteve praticamente constante em torno de 0,7 até 400 °C e, então, aumentou até 2,1-2,4 a 500 °C.

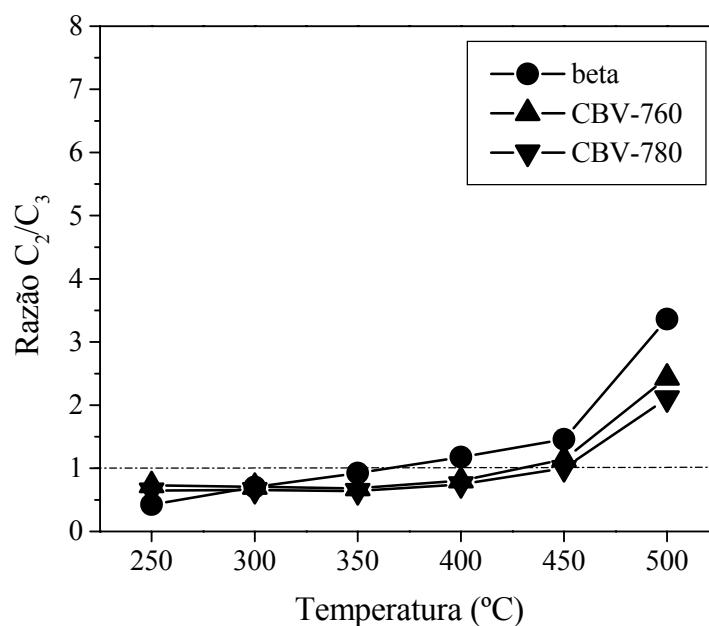


Figura 4.41 – Influência da temperatura sobre a razão  $C_2/C_3$  para as zeólitas beta, CBV-760 e CBV-780.

A Figura 4.42 apresenta a influência da temperatura sobre a seletividade a butenos para as zeólitas beta, CBV-760 e CBV-780.

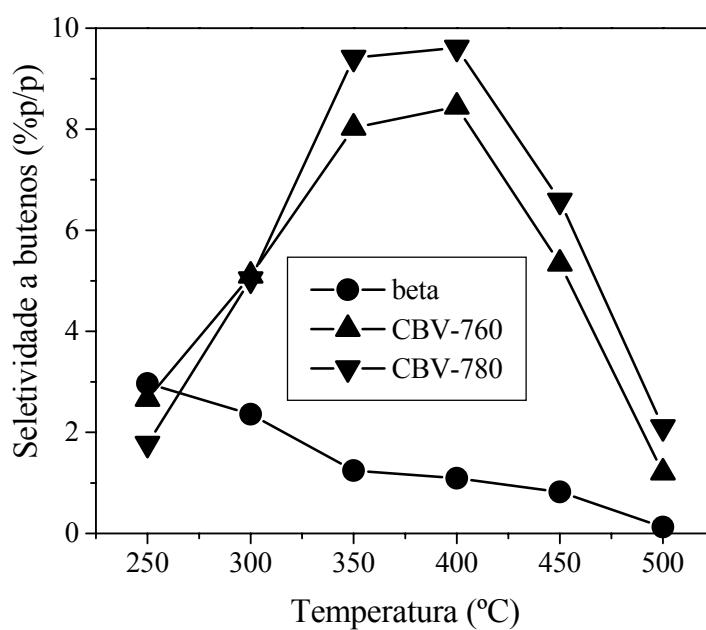


Figura 4.42 – Influência da temperatura sobre a seletividade a butenos para as zeólitas beta, CBV-760 e CBV-780.

Observa-se que a seletividade a butenos da zeólita beta foi de 3% a 250 °C e diminuiu com o aumento da temperatura, enquanto a seletividade a propeno só começou a diminuir a partir de 400 °C e a seletividade a eteno, a partir de 450 °C. Isso indica que a temperatura ótima para a produção de olefinas leves sobre a zeólita beta aumenta à medida que diminui o tamanho da cadeia carbônica da olefina desejada. A seletividade a butenos das zeólitas do tipo Y se comportou do mesmo modo como as seletividades a compostos C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>, isto é, um aumento até 400 °C (atingindo 8% para a CBV-760 e 10% para a CBV-780) e uma diminuição em temperaturas superiores. A seletividade a butenos da CBV-760 foi maior que a da CBV-780 apenas a 250 °C, verificando-se uma inversão semelhante à observada para as seletividades a eteno e propeno, porém a uma temperatura menor (300 °C).

A Figura 4.43 apresenta a influência da temperatura sobre a seletividade a DME para as zeólitas beta, CBV-760 e CBV-780. Observa-se que, para a zeólita beta, a seletividade a DME foi de 42% a 250 °C e diminuiu com o aumento da temperatura, tornando-se nula a partir de 350 °C, ao mesmo tempo em que a conversão do metanol se tornou completa. Em relação às zeólitas do tipo Y, a seletividade a DME a 250 °C foi de 82% para CBV-760 e 95% para CBV-780, diminuindo gradualmente com o aumento da temperatura.

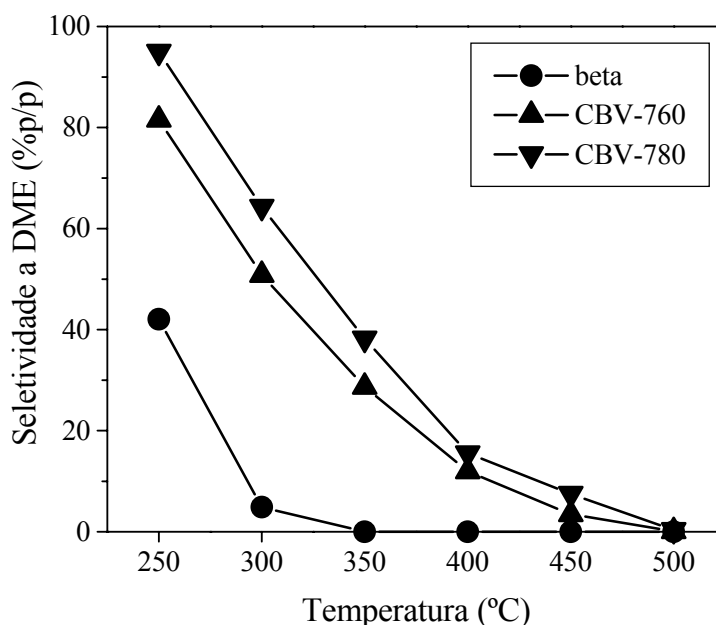


Figura 4.43 – Influência da temperatura sobre a seletividade a DME para as zeólitas beta, CBV-760 e CBV-780.

A seletividade a DME se manteve maior para CBV-780, enquanto, para essa zeólita, a conversão se manteve menor que a exibida pela CBV-760. A 500 °C, a seletividade a DME das zeólitas do tipo Y foi praticamente nula, enquanto a conversão foi praticamente completa. Isso indica que, para as zeólitas estudadas, condições que permitem a conversão completa do metanol resultam em um produto isento de DME.

As Figuras 4.44 e 4.45 apresentam a influência da temperatura sobre as seletividades a metano e a compostos  $C_5^+$ , respectivamente, para as zeólitas beta, CBV-760 e CBV-780. Para essas zeólitas, assim como para a mordenita, a formação de metano aumentou significativamente com a temperatura, atingindo-se, a 500 °C, concentrações de 19% para a zeólita beta, 64% para CBV-780 e 75% para CBV-760. A formação de compostos pesados da zeólita beta aumentou continuamente com a temperatura, atingindo 67% a 500 °C. Dentre todos os catalisadores estudados, a zeólita beta foi o catalisador que propiciou a maior formação de compostos pesados em quase todas as temperaturas avaliadas (exceto a 300 °C, temperatura em que a maior formação de compostos pesados foi fornecida pela ZSM-5), o que está relacionado a sua baixa densidade de sítios ácidos fortes, conforme discutido anteriormente.

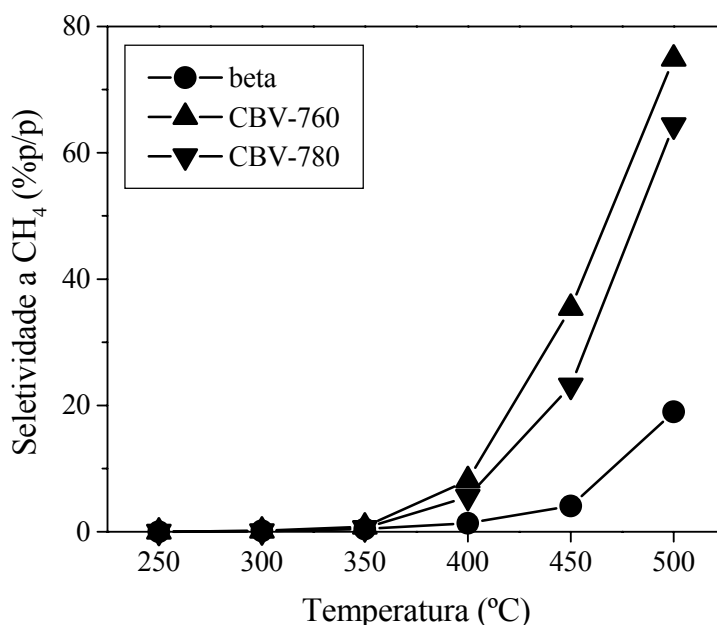


Figura 4.44 – Influência da temperatura sobre a seletividade a metano para as zeólitas beta, CBV-760 e CBV-780.

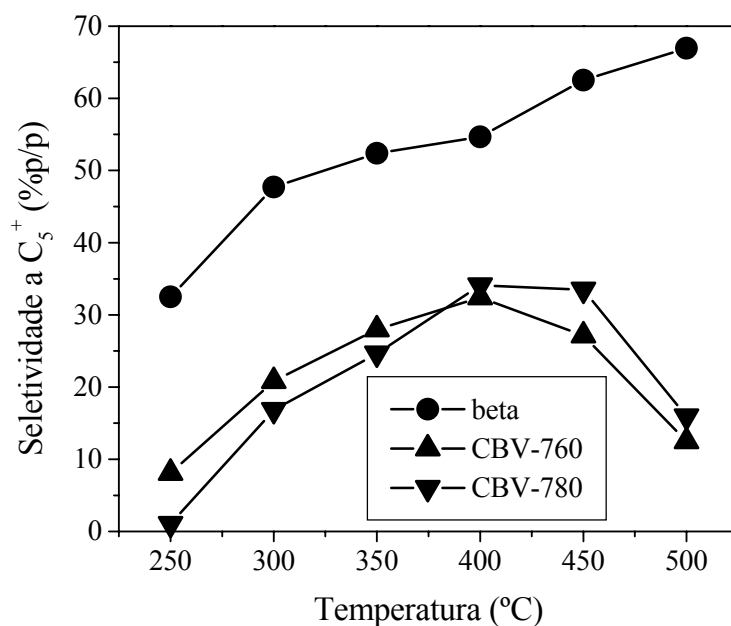


Figura 4.45 – Influência da temperatura sobre a seletividade a compostos  $C_5^+$  para as zeólitas beta, CBV-760 e CBV-780.

Para as zeólitas do tipo Y, a seletividade a compostos pesados se comportou do mesmo modo como as seletividades a eteno, propeno e butenos, exibindo um máximo a 400 °C (em torno de 33%). A essa temperatura, também se verificou, para as zeólitas do tipo Y, uma inversão da capacidade de formação de compostos pesados, que foi menor para a CBV-780 nas temperaturas mais baixas e maior nas temperaturas mais altas.

As Figuras 4.46 e 4.47 apresentam a influência da temperatura sobre as seletividades a compostos  $C_2$  e a compostos  $C_3$ , respectivamente, para as sílicas-aluminas e para a nióbia. Observa-se que esses catalisadores apresentaram seletividades muito menores a compostos  $C_2$  e  $C_3$  em relação às zeólitas, o que pode se dever, no caso do SIRAL-30 e SIRAL-50, à baixa densidade de sítios ácidos fortes e, no caso da alumina, a sua baixa força ácida. Além disso, as sílicas-aluminas exibem baixas densidades de sítios ácidos de Brønsted, que são freqüentemente apontados como os responsáveis pela conversão do metanol a olefinas leves (Kang e Inui, 1999; Marchese *et al.*, 1999). O uso da alumina como catalisador sequer resultou na formação de compostos  $C_2$  e, em relação aos compostos  $C_3$ , apenas traços foram observados (cujas seletividades se mostraram levemente crescentes com a temperatura, mas se mantiveram inferiores a 1%). Já SIRAL-30 e SIRAL-50 apresentaram um aumento significativo da seletividade a compostos  $C_2$  em função da temperatura, principalmente a partir de 400 °C,

atingindo 5% desses compostos a 500 °C. A seletividade a compostos C<sub>3</sub> de SIRAL-30 e SIRAL-50 também aumentou com a temperatura, mas de forma mais suave, atingindo 2% a 500 °C.

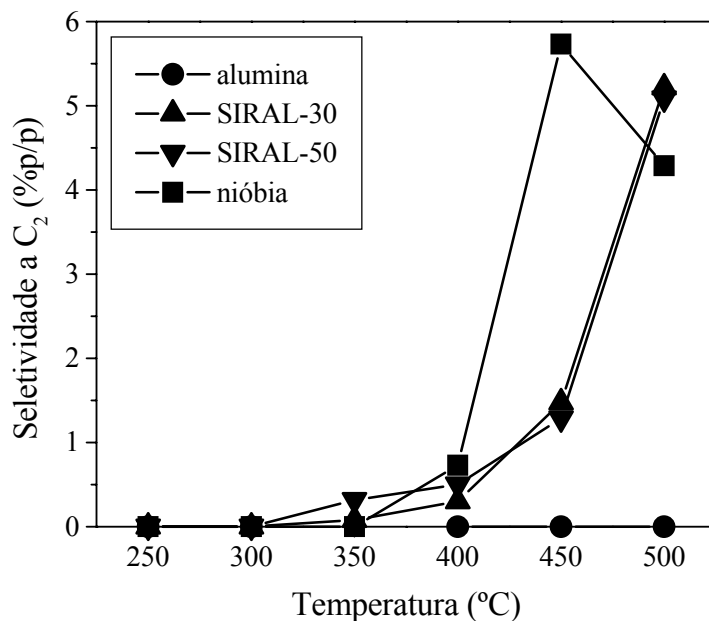


Figura 4.46 – Influência da temperatura sobre a seletividade a compostos C<sub>2</sub> para as sílicas-aluminas e a nióbia.

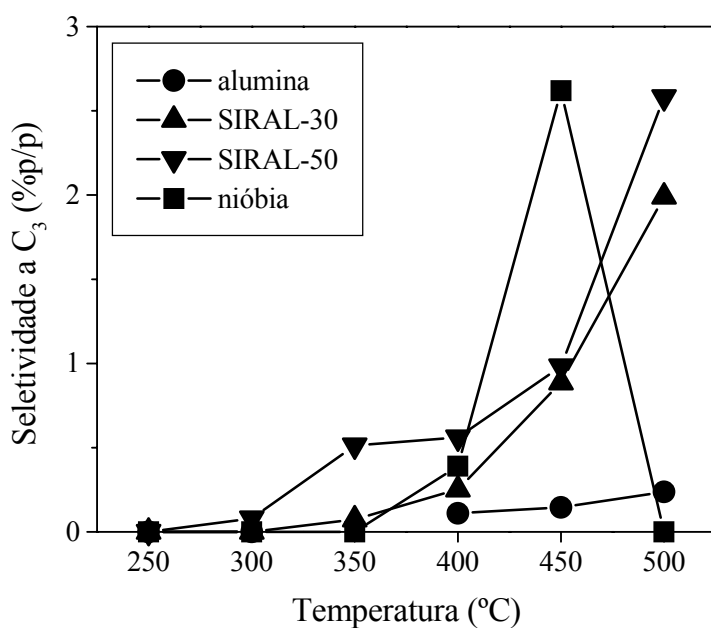


Figura 4.47 – Influência da temperatura sobre a seletividade a compostos C<sub>3</sub> para as sílicas-aluminas e a nióbia.

Não se observaram diferenças significativas entre SIRAL-30 e SIRAL-50 no que diz respeito à formação de compostos  $C_2$  e  $C_3$ , pois suas propriedades ácidas são semelhantes (enquanto a densidade de sítios ácidos é maior para o SIRAL-30, uma maior força ácida é atingida pelo SIRAL-50). Para a nióbia, ambas as seletividades foram nulas até 350 °C, mas aumentaram até 450 °C, temperatura em que se obtiveram 6% de compostos  $C_2$  e 3% de compostos  $C_3$ . A 500 °C, ambas as seletividades diminuíram, principalmente a seletividade a compostos  $C_3$ , que voltou a ser nula. Essa diminuição das seletividades a compostos  $C_2$  e  $C_3$  a altas temperaturas se deve, provavelmente, à intensa desativação da nióbia, verificada em seu perfil de conversão (Figura 4.27).

A Figura 4.48 apresenta a variação da razão  $C_2/C_3$  para as sílicas-aluminas e para a nióbia, nas temperaturas em que foram obtidos tanto compostos  $C_2$  como compostos  $C_3$ . Para esses catalisadores, observa-se uma tendência de crescimento da razão  $C_2/C_3$  com a temperatura, o que também foi observado para as zeólitas. Verifica-se que o SIRAL-30 forneceu razões  $C_2/C_3$  maiores que as fornecidas pelo SIRAL-50. Para este catalisador, a razão  $C_2/C_3$  aumentou de 0,6 para 2,0 entre 350 °C e 500 °C; para o SIRAL-30, variou de 1,0 para 2,6, na mesma faixa de temperatura. Para a nióbia, a razão  $C_2/C_3$  se situou em torno de 2 entre 400 °C e 450 °C.

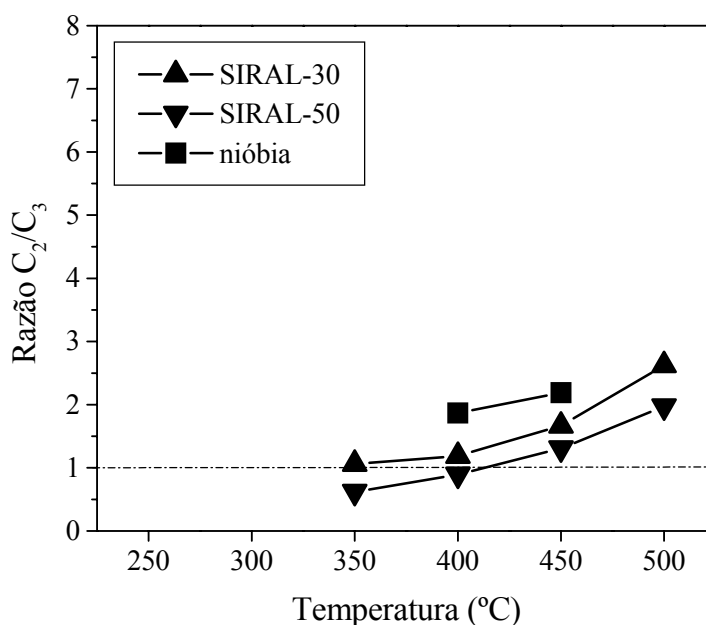


Figura 4.48 – Influência da temperatura sobre a razão  $C_2/C_3$  para as sílicas-aluminas e a nióbia.

A Figura 4.49 apresenta a influência da temperatura sobre a seletividade a butenos para as sílicas-aluminas e para a nióbia. Esses catalisadores exibiram seletividades a butenos menores que as exibidas pelas zeólitas, o que também foi observado em relação às seletividades a compostos C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>. A alumina propiciou a formação de butenos apenas a partir de 400 °C, mas em concentrações menores que 1%, devido à baixa força ácida desse catalisador. Observa-se um aumento da seletividade a butenos a partir de 400 °C para SIRAL-30 e a partir de 300 °C para SIRAL-50, sendo alcançado um máximo de 1% a 450 °C para ambos os catalisadores. Para a nióbia, observa-se o mesmo comportamento verificado para os compostos C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>, isto é, há formação de butenos apenas a partir de 400 °C, alcançando-se um máximo de 2% a 450 °C e seguindo-se o desaparecimento desses compostos a 500 °C em virtude da desativação.

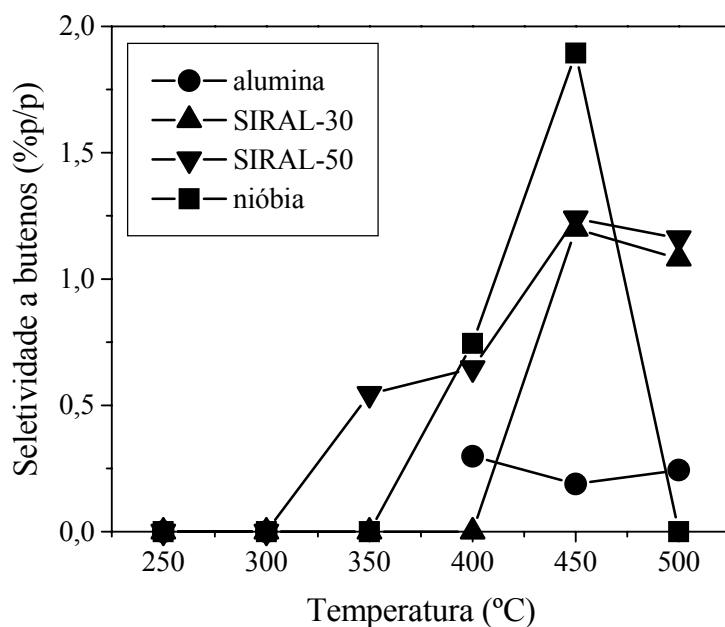


Figura 4.49 – Influência da temperatura sobre a seletividade a butenos para as sílicas-aluminas e a nióbia.

A Figura 4.50 apresenta a influência da temperatura sobre a seletividade a DME para as sílicas-aluminas e para a nióbia. Observa-se que o DME foi o principal produto da conversão do metanol sobre esses catalisadores nas temperaturas mais baixas da faixa avaliada. Para a alumina, a seletividade a DME foi pouco menor que 100% até 300 °C, mas diminuiu drasticamente a 400 °C e se tornou nula a partir de 450 °C, ao mesmo tempo em que a conversão se tornou completa. Para SIRAL-30 e SIRAL-50, a seletividade a DME também foi



pouco menor que 100% até 350 °C, mas, com o aumento subsequente da temperatura, diminuiu a uma taxa crescente (mais intensamente para o SIRAL-50, que possui sítios mais ácidos). A nióbia exibiu um comportamento similar ao das sílicas-aluminas até 450 °C, com uma diminuição ainda mais intensa da seletividade a DME, mas verificou-se um aumento a 500 °C, provavelmente devido ao fato de os sítios ativos responsáveis pela formação de hidrocarbonetos terem sido desativados, resultando na diminuição da formação de olefinas, verificada anteriormente, e no aumento da produção de DME.

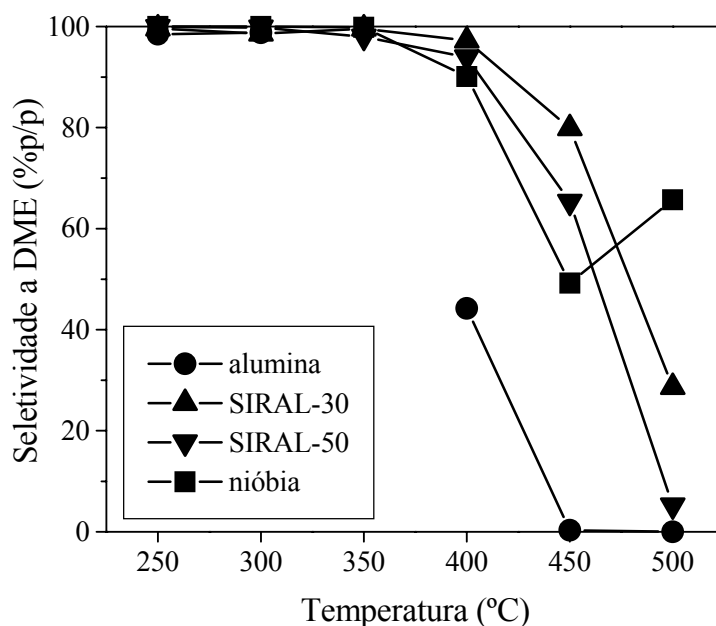


Figura 4.50 – Influência da temperatura sobre a seletividade a DME para as sílicas-aluminas e a nióbia.

As Figuras 4.51 e 4.52 apresentam a influência da temperatura sobre as seletividades a metano e a compostos  $C_5^+$ , respectivamente, para as sílicas-aluminas e para a nióbia. Pode ser observado que a seletividade a metano desses catalisadores varia de modo contrário à seletividade a DME, ou seja, até 350 °C a formação de metano é muito pequena, mas aumenta intensamente com o aumento subsequente da temperatura. A desativação da nióbia parece ter afetado a formação de metano a altas temperaturas, assim como afetou a formação de olefinas, pois se verifica uma diminuição da seletividade a metano desse catalisador a 500 °C. A concentração de compostos pesados formados sobre a alumina se manteve menor que 2% em toda a faixa de temperaturas avaliada. Para o SIRAL-30, esse comportamento também foi

observado até 450 °C, verificando-se um aumento da formação de compostos pesados para 8% apenas a 500 °C.

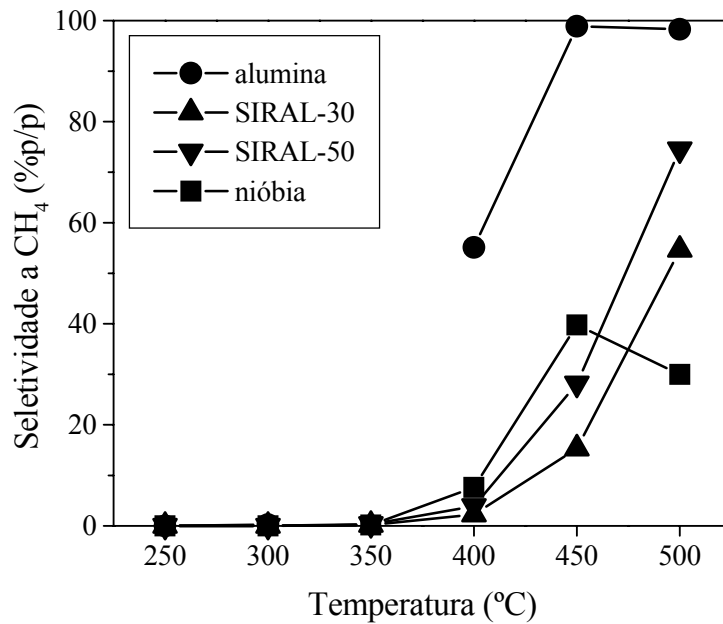


Figura 4.51 – Influência da temperatura sobre a seletividade a metano para as sílicas-aluminas e a nióbia.

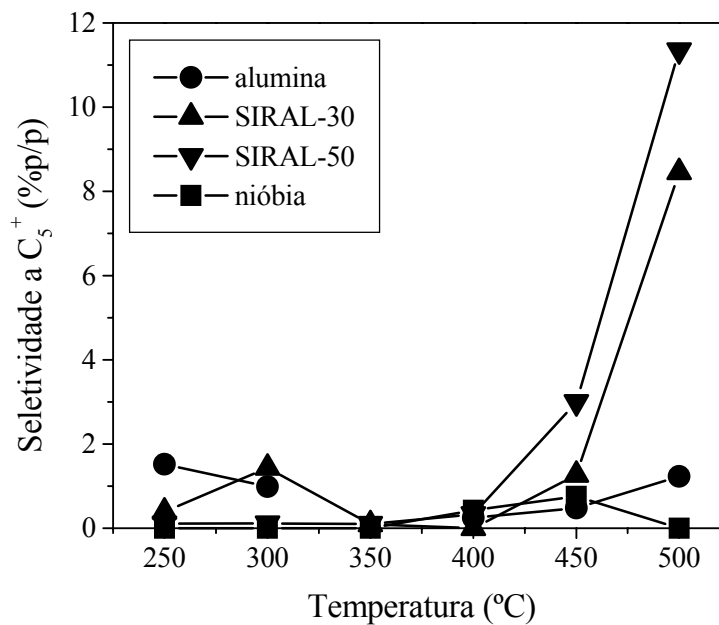


Figura 4.52 – Influência da temperatura sobre a seletividade a compostos  $C_5^+$  para as sílicas-aluminas e a nióbia.

Para o SIRAL-50, a concentração de compostos pesados se manteve menor que 2% apenas até 400 °C e, em temperaturas superiores, aumentou rapidamente, atingindo 11% a 500 °C. Pode ser observado, portanto, que a formação de compostos pesados sobre as sílicas-aluminas foi proporcional à força ácida. A nióbia não propiciou uma formação significativa de compostos pesados em nenhuma temperatura da faixa avaliada.

As zircônias-aluminas apresentaram seletividades a compostos C<sub>2</sub>, compostos C<sub>3</sub> e butenos praticamente nulas na faixa de temperaturas avaliada, pois esses são os catalisadores com menor força ácida. A Figura 4.53 apresenta a influência da temperatura sobre a seletividade a DME para esses catalisadores. Observa-se que a adição de até 20% de zircônia à alumina não alterou sua curva de seletividade a DME. Para a zircônia, o DME foi o principal produto da conversão do metanol, com seletividades sempre maiores que 93%. Isso se deve, provavelmente, ao fato de a zircônia possuir apenas sítios ácidos fracos, incapazes de propiciar a formação de hidrocarbonetos nas condições de reação empregadas.

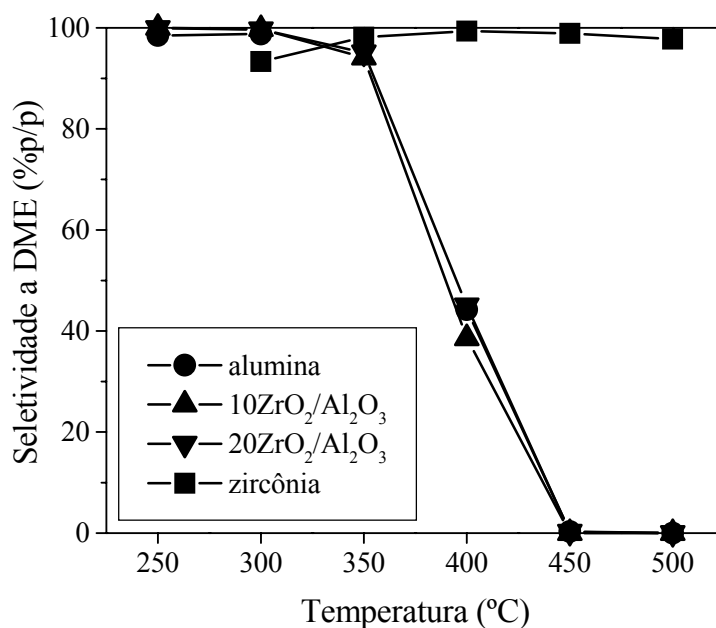


Figura 4.53 – Influência da temperatura sobre a seletividade a DME para as zircônias-aluminas.

As Figuras 4.54 e 4.55 apresentam a influência da temperatura sobre as seletividades a metano e a compostos C<sub>5</sub><sup>+</sup>, respectivamente, para as zircônias-aluminas. Observa-se que também a curva de seletividade a metano da alumina não foi afetada pela adição de até 20%

de zircônia. A formação de metano sobre a zircônia foi nula até 400 °C e aumentou levemente em temperaturas superiores, mas se restringiu a apenas 2% a 500 °C.

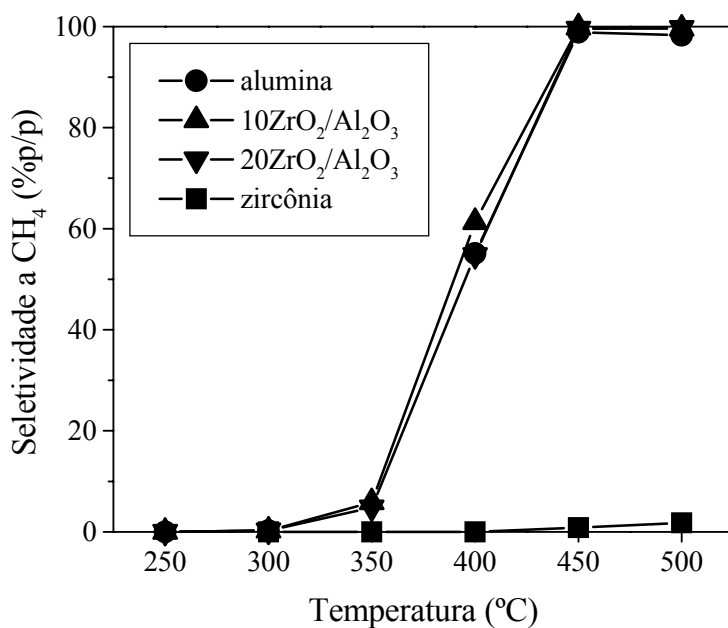


Figura 4.54 – Influência da temperatura sobre a seletividade a metano para as zircônias-aluminas.

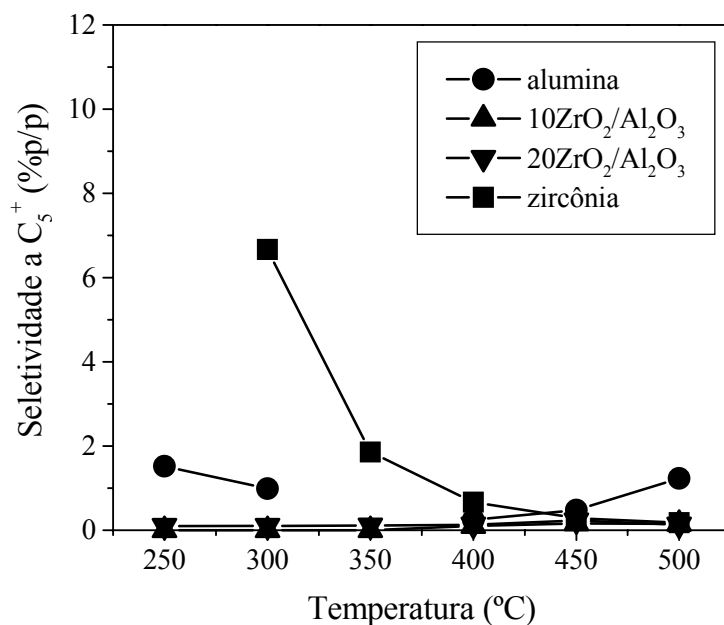


Figura 4.55 – Influência da temperatura sobre a seletividade a compostos  $\text{C}_5^+$  para as zircônias-aluminas.

Em relação à formação de compostos pesados, a adição de apenas 10% de zircônia à alumina resultou em seletividades ainda menores (praticamente nulas) em relação à alumina pura. Para a zircônia, apenas traços de compostos pesados foram detectados; a seletividade a esses compostos é relativamente alta em baixas temperaturas pois, nessas condições, apenas pequenas quantidades de DME são formadas, devido às baixas conversões.

Os desempenhos dos catalisadores estudados para certos níveis de conversão do metanol foram comparados. Como apenas o SAPO-34, a zircônia e a nióbia apresentaram conversões próximas de zero nas condições de reação empregadas, esses catalisadores foram comparados para conversão de 5-6% (Figura 4.56) e para conversão de 27-31% (Figura 4.57). Observa-se que, em ambos os casos, o DME é o produto principal da conversão do metanol sobre esses catalisadores, e sua seletividade aumenta segundo a seqüência: SAPO-34 < zircônia < nióbia.

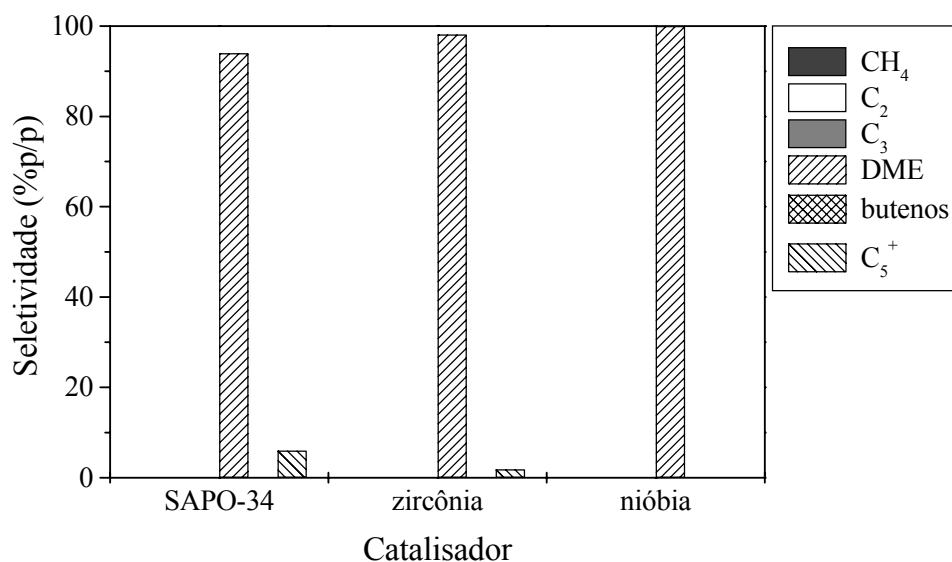


Figura 4.56 – Seletividades do SAPO-34, da zircônia e da nióbia para conversão do metanol de 5-6%.

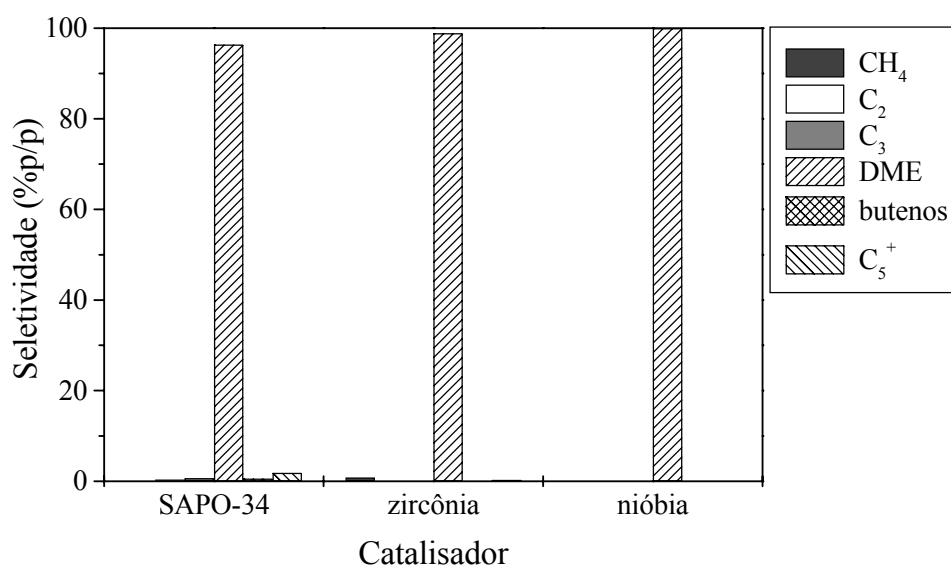


Figura 4.57 – Seletividades do SAPO-34, da zircônia e da nióbia para conversão do metanol de 27-31%.

As zeólitas, sílicas-aluminas e zircônias-aluminas apresentaram conversões maiores que 80% em toda a faixa de temperaturas avaliada. Esses catalisadores foram comparados para conversão de 85-89%, pois esta é a faixa mais estreita e mais baixa que inclui conversões exibidas por todos esses catalisadores. A Figura 4.58 apresenta o desempenho das zeólitas, para as quais o DME foi o principal produto nesse nível de conversão.

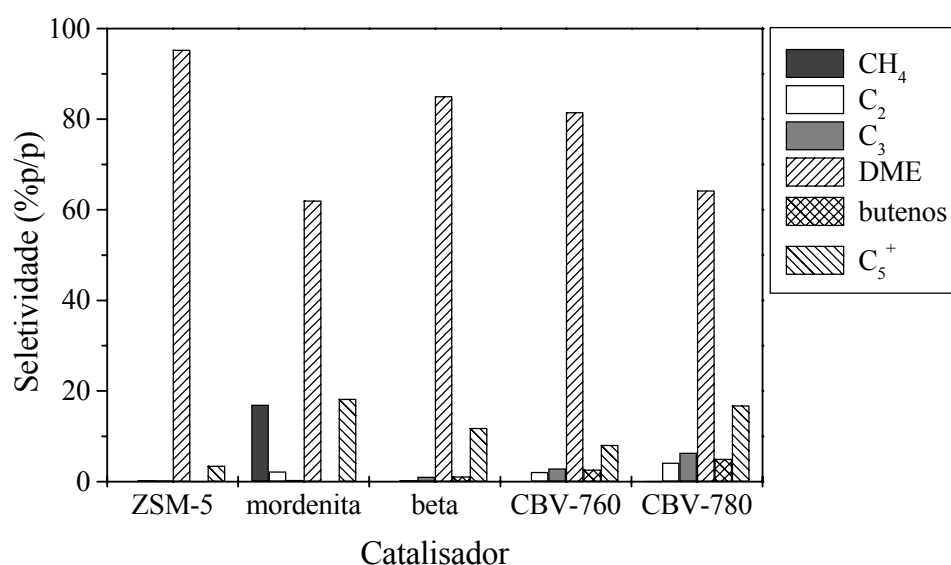


Figura 4.58 – Seletividades das zeólitas para conversão do metanol de 85-89%.

A seletividade a DME das zeólitas diminuiu segundo a seqüência: ZSM-5 > zeólita beta > CBV-760 > CBV-780 > mordenita. Para as zeólitas ZSM-5 e beta, observou-se apenas uma pequena formação de compostos pesados (maior para a zeólita beta), além do DME. A mordenita exibiu a maior formação de compostos pesados, aliada a uma significativa formação de metano. Das zeólitas do tipo Y, a CBV-780 exibiu as maiores seletividades a compostos C<sub>2</sub>, compostos C<sub>3</sub> e butenos, mas sua seletividade a compostos pesados foi maior que o dobro da observada para a CBV-760.

A Figura 4.59 apresenta o desempenho das sílicas-aluminas e zircônias-aluminas, as quais, nesse nível de conversão, se mostraram totalmente seletivas a DME.

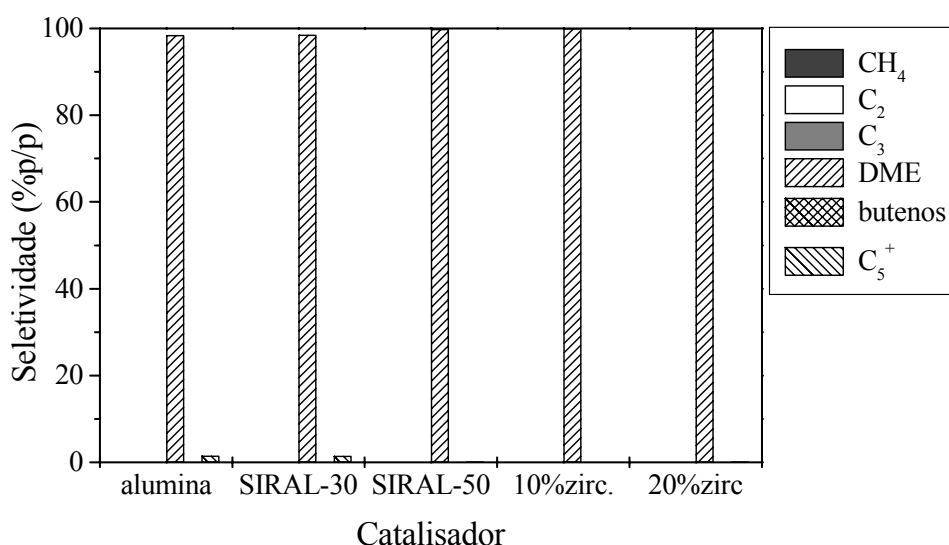


Figura 4.59 – Seletividades das sílicas-aluminas e das zircônias-aluminas para conversão do metanol de 85-89%.

Os catalisadores que atingiram a conversão completa do metanol em alguma temperatura da faixa avaliada foram comparados em termos de seu desempenho nesse nível de conversão. A Figura 4.60 apresenta o desempenho das zeólitas que atingiram conversão de 100%. Observa-se que essas zeólitas, nesse nível de conversão, propiciaram a formação de compostos C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>, a qual diminuiu segundo a seqüência: mordenita > zeólita beta > ZSM-5 > CBV-760. Para as zeólitas ZSM-5 e beta, no entanto, compostos pesados foram os produtos principais da conversão do metanol. A ZSM-5 propiciou a maior formação de compostos pesados e, também, alguma formação de butenos, os quais praticamente não foram observados para a zeólita beta. A mordenita propiciou uma distribuição de produtos mais equilibrada, com uma menor formação de compostos pesados e uma maior formação de

butenos em relação às zeólitas ZSM-5 e beta, exibindo ainda uma pequena formação de metano. Para a CBV-760, o metano foi o produto principal, seguido pelos compostos pesados. A Figura 4.61 apresenta o desempenho das zircônias-aluminas, que também atingiram conversão de 100%. Esses catalisadores se mostraram totalmente seletivos a metano para conversão completa do metanol.

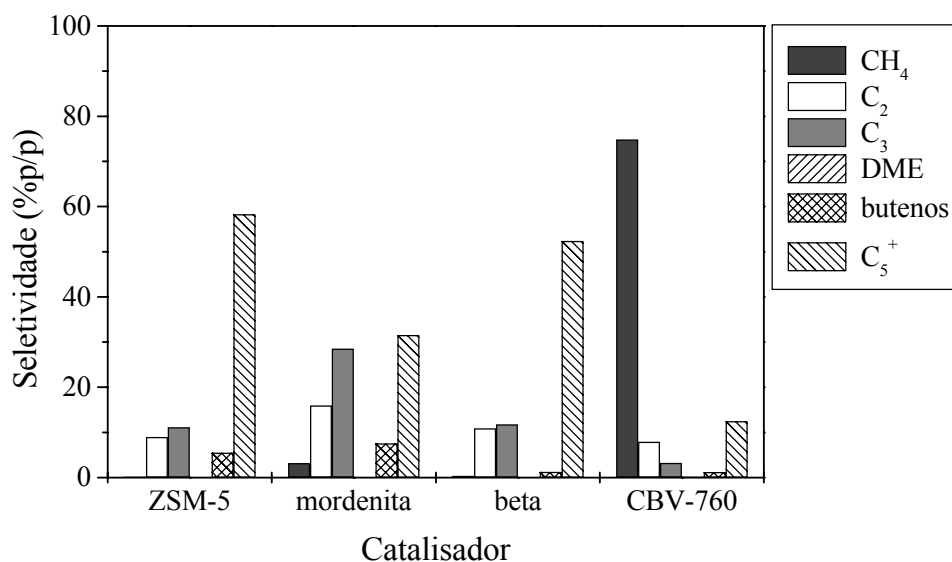


Figura 4.60 – Seletividades das zeólitas para conversão do metanol de 100%.

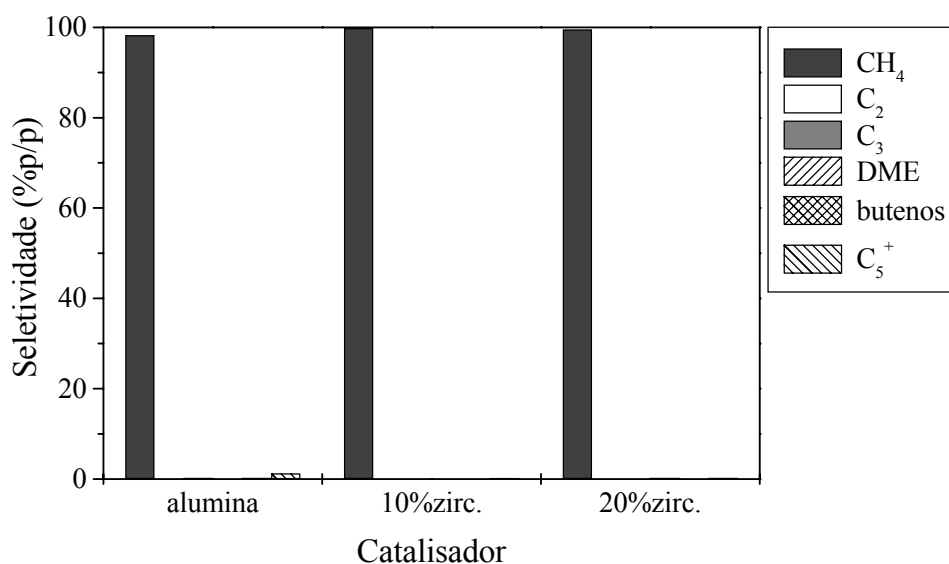


Figura 4.61 – Seletividades das zircônias-aluminas para conversão do metanol de 100%.



#### 4.2.2 – Influência do tempo sobre a conversão do metanol

A Figura 4.62 apresenta a influência do tempo de reação sobre a conversão do metanol para as zeólitas ZSM-5 e mordenita e para o SAPO-34. Observa-se que, para a ZSM-5, a conversão se manteve em 100% durante 5,5 h de reação a 450 °C. Para a mordenita, a conversão foi praticamente completa até 2,5 h e, apenas 1 h depois, diminuiu para 78%, permanecendo relativamente estável até 5,5 h. Essa diminuição abrupta da conversão deve estar relacionada com a desativação dos sítios ácidos mais fortes da mordenita, discutida no item 4.2.1.

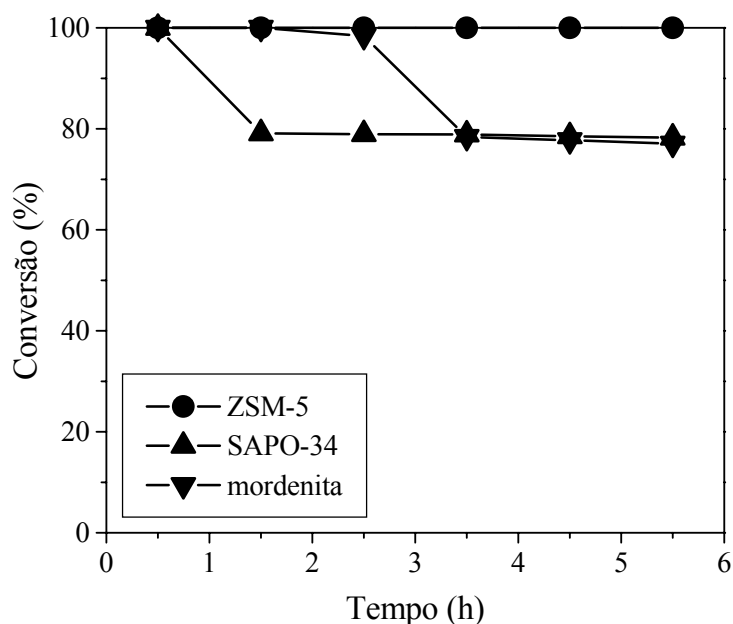


Figura 4.62 – Influência do tempo de reação sobre a conversão do metanol para ZSM-5, SAPO-34 e mordenita.

O SAPO-34 exibiu um comportamento similar ao da mordenita, mas apenas para 0,5 h observou-se conversão de 100% e, em seguida, a conversão diminuiu para o mesmo nível a que se reduziu a conversão exibida pela mordenita. A 450 °C, o craqueamento de oligômeros é mais intenso que a 250 °C, mas, por outro lado, a formação de coque é mais rápida, de modo que, neste teste catalítico, a desativação dos sítios mais fortes do SAPO-34 deve estar relacionada, essencialmente, à deposição de coque sobre a superfície do catalisador, assim como no caso da mordenita. Observa-se que a desativação dos sítios mais fortes do SAPO-34 é extremamente rápida, mesmo em comparação com a mordenita, apesar de o SAPO-34 exibir

uma menor força ácida. Novamente, a elevada densidade de sítios ácidos fortes do SAPO-34 parece ter comprometido a vida útil desses sítios. Após a desativação dos sítios mais fortes, SAPO-34 e mordenita exibiram atividades semelhantes na conversão do metanol.

As Figuras 4.63 e 4.64 apresentam a influência do tempo de reação sobre as seletividades a compostos  $C_2$  e a compostos  $C_3$ , respectivamente, para as zeólitas ZSM-5 e mordenita e para o SAPO-34. Para a ZSM-5, a seletividade inicial a compostos  $C_2$  foi de 20% e diminuiu muito lentamente com o tempo. Já a seletividade a compostos  $C_3$  da ZSM-5 diminuiu um pouco mais rapidamente, variando de 29% em 0,5 h para 25% em 5,5 h. Para a mordenita, as seletividades iniciais a compostos  $C_2$  e  $C_3$  foram de 13% e 44%, respectivamente, mas diminuíram intensamente nas primeiras 3,5 h de reação, devido à desativação dos sítios mais ácidos desse catalisador. Em 5,5 h, a seletividade a compostos  $C_2$  e  $C_3$  da mordenita tornou-se inferior a 1%. Isso confirma a grande suscetibilidade à desativação dos sítios ativos da mordenita responsáveis pela formação das olefinas leves. Para o SAPO-34, observou-se uma formação significativa de compostos  $C_2$  e  $C_3$  apenas para 0,5 h, mas com as excelentes seletividades de 49% para compostos  $C_2$  e 36% para compostos  $C_3$ .

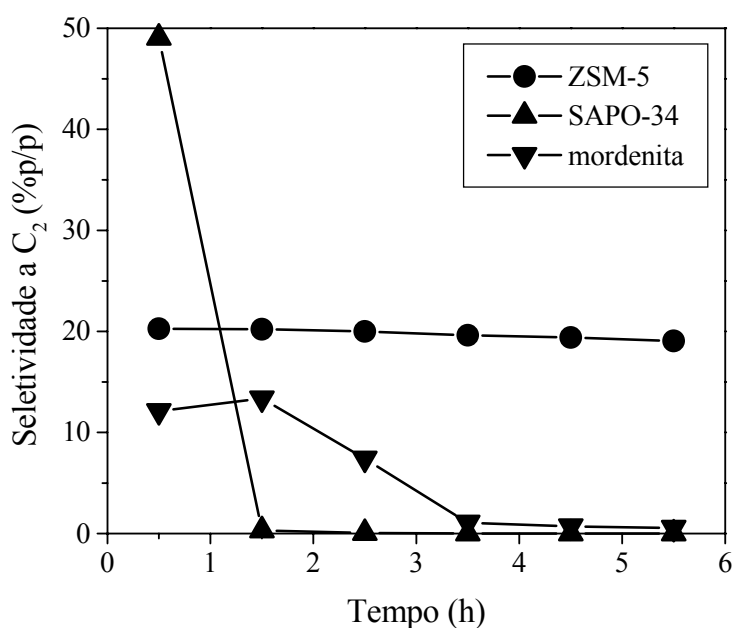


Figura 4.63 – Influência do tempo de reação sobre a seletividade a compostos  $C_2$  para ZSM-5, mordenita e SAPO-34.

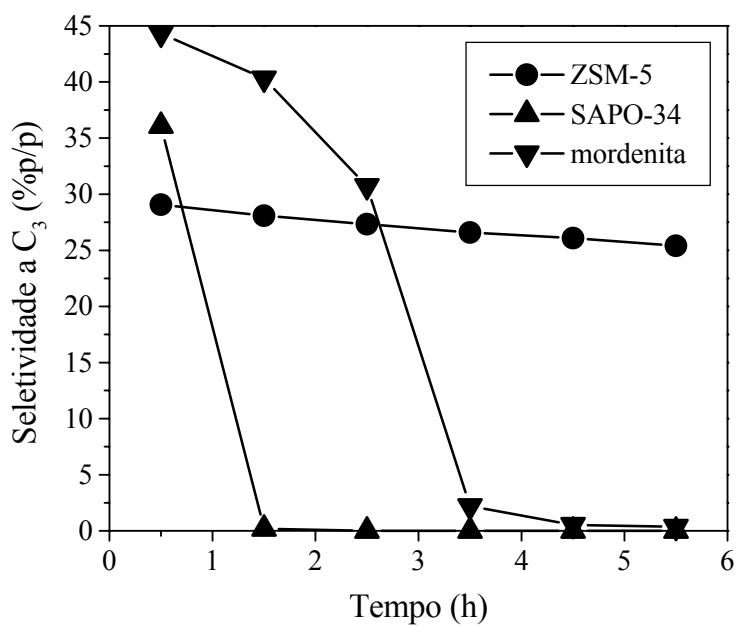


Figura 4.64 – Influência do tempo de reação sobre a seletividade a compostos C<sub>3</sub> para ZSM-5, mordenita e SAPO-34.

A Figura 4.65 apresenta a influência do tempo de reação sobre a razão C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> para as zeólitas ZSM-5 e mordenita e para o SAPO-34.

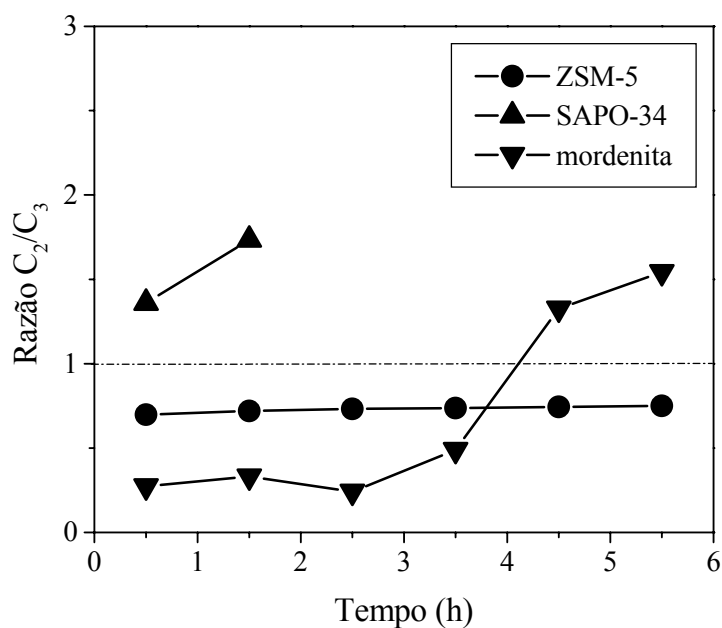


Figura 4.65 – Influência do tempo de reação sobre a razão C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> para ZSM-5, mordenita e SAPO-34.

Para a ZSM-5, a razão  $C_2/C_3$  permaneceu praticamente constante em 0,7 até 5,5 h de reação. Para a mordenita, a razão  $C_2/C_3$  permaneceu em 0,2-0,3 até 2,5 h e, então, aumentou intensamente, atingindo 1,5 em 5,5 h. Novamente, o aumento da razão  $C_2/C_3$  foi proporcional à força ácida das zeólitas. Para o SAPO-34, observou-se a formação simultânea de compostos  $C_2$  e  $C_3$  apenas até 1,5 h de reação; nesse curto intervalo, a razão  $C_2/C_3$  aumentou de 1,4 para 1,7.

A Figura 4.66 apresenta a influência do tempo de reação sobre a seletividade a butenos para as zeólitas ZSM-5 e mordenita e para o SAPO-34. Para ZSM-5 e SAPO-34, a seletividade a butenos se comportou à semelhança das seletividades a compostos  $C_2$  e  $C_3$ , isto é, diminuiu lentamente com o tempo para a ZSM-5 (partindo de 5%) e, para o SAPO-34, se mostrou apreciável (7%) apenas durante a primeira 0,5 h. Para a mordenita, a formação de butenos aumentou com o tempo até 2,5 h (atingindo 11%) e, em seguida, diminuiu até menos de 1% em 5,5 h, provavelmente devido à desativação dos sítios mais fortes desse catalisador.

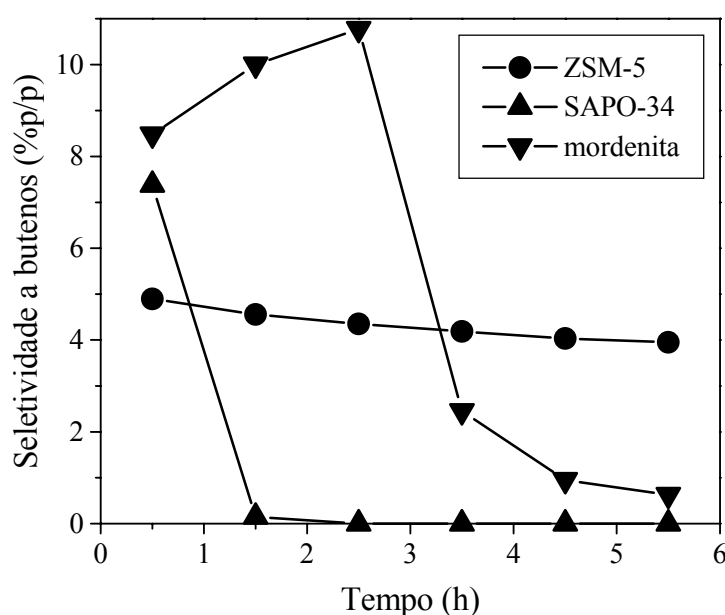


Figura 4.66 – Influência do tempo de reação sobre a seletividade a butenos para ZSM-5, mordenita e SAPO-34.

A Figura 4.67 apresenta a influência do tempo de reação sobre a seletividade a DME para as zeólitas ZSM-5 e mordenita e para o SAPO-34. Até 5,5 h, o produto de reação sobre a ZSM-5 se mostrou isento de DME, o que foi observado sempre que o metanol foi completamente convertido sobre zeólitas. Para a mordenita, a seletividade a DME foi nula até

2,5 h e, a seguir, aumentou intensamente, ao mesmo tempo em que a formação de compostos  $C_2$ , compostos  $C_3$  e butenos se tornou pouco relevante. Em 5,5 h, a seletividade a DME da mordenita atingiu 91%, confirmando que os sítios ácidos mais fracos, envolvidos apenas na desidratação do metanol, são mais resistentes à desativação que os sítios mais fortes, responsáveis pela formação de olefinas. Para o SAPO-34, os sítios ácidos mais fortes são desativados ainda mais rapidamente, de modo que a seletividade inicial a DME desse catalisador é praticamente nula, mas alcança 100% após 1,5 h de reação.

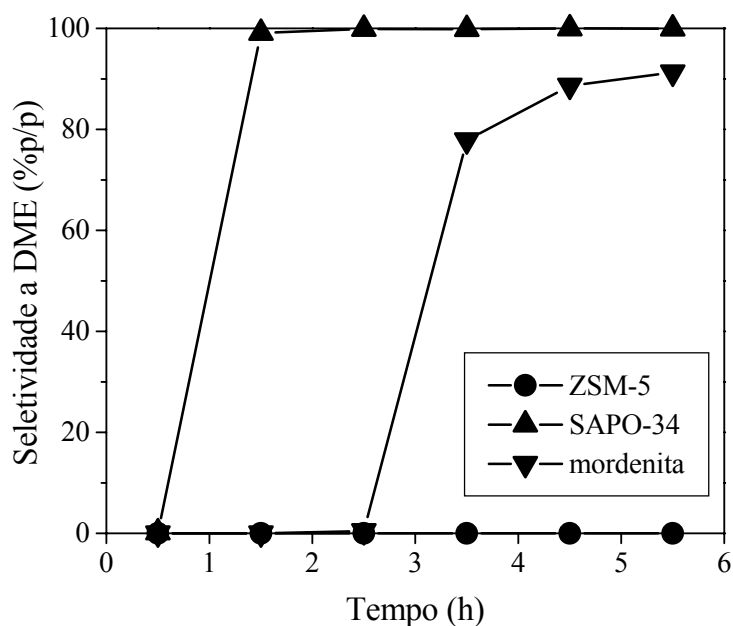


Figura 4.67 – Influência do tempo de reação sobre a seletividade a DME para ZSM-5, mordenita e SAPO-34.

As Figuras 4.68 e 4.69 apresentam a influência do tempo de reação sobre as seletividades a metano e a compostos  $C_5^+$ , respectivamente, para as zeólitas ZSM-5 e mordenita e para o SAPO-34. Para a ZSM-5, a formação de metano aumentou suavemente com o tempo, mas não ultrapassou 2% em 5,5 h, e a formação de compostos pesados também exibiu um pequeno aumento (de 33% para 38%). Para o SAPO-34, a formação de metano foi de apenas 1% em 0,5 h e tendeu a diminuir com o tempo; compostos pesados foram detectados apenas no início da reação (6%), antes da obstrução dos sítios mais ácidos. Para a mordenita, as seletividades a metano e a compostos  $C_5^+$  partiram de 1% e 24%, respectivamente, e apresentaram máximos para 2,5 h (21% de metano e 29% de compostos pesados), antes da desativação dos sítios mais ácidos desse catalisador.

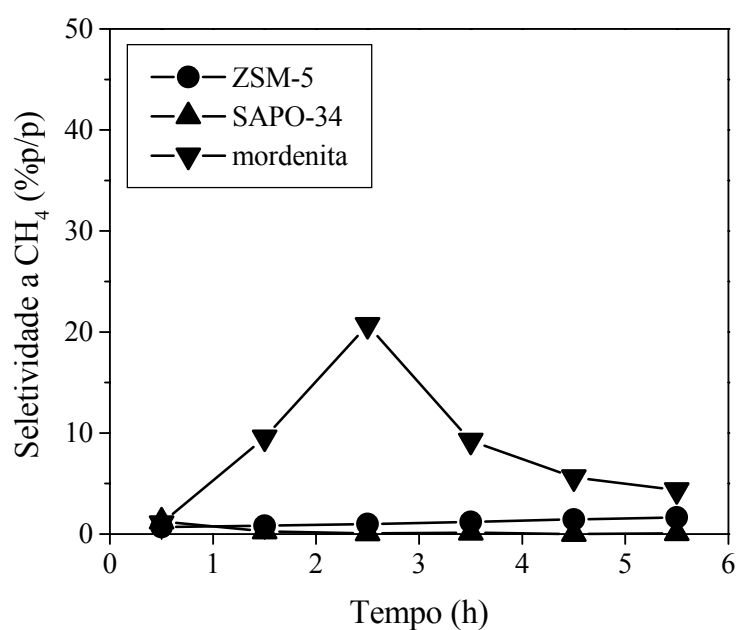


Figura 4.68 – Influência do tempo de reação sobre a seletividade a metano para ZSM-5, mordenita e SAPO-34.

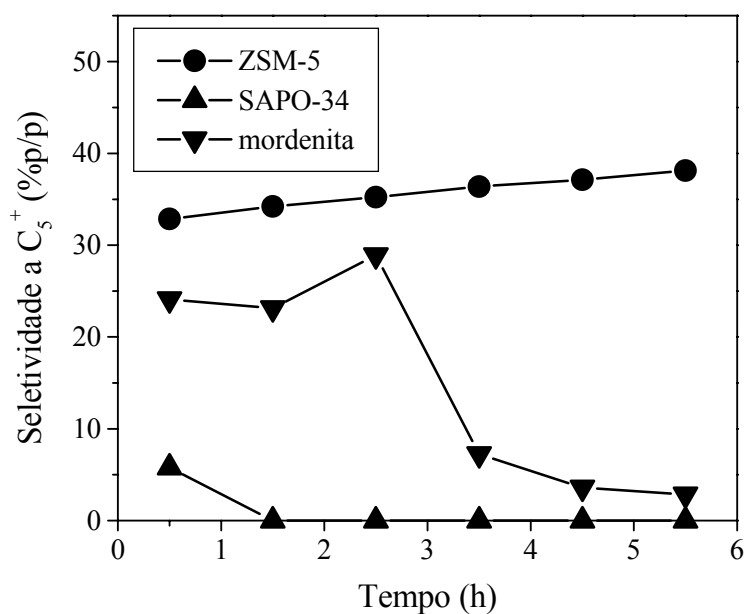


Figura 4.69 – Influência do tempo de reação sobre a seletividade a compostos C<sub>5</sub><sup>+</sup> para ZSM-5, mordenita e SAPO-34.

A Figura 4.70 apresenta a influência do tempo de reação sobre a conversão do metanol para os demais catalisadores submetidos a este teste catalítico. Observa-se que a conversão se

manteve em 100% para a zeólita beta e em 85% para SIRAL-50. Para CBV-780, a conversão inicial foi de 100% e, 3 h depois, se reduziu ao nível da conversão do SIRAL-50. Isso indica um comportamento semelhante ao da mordenita, ou seja, uma rápida desativação de uma parte dos sítios ativos, provavelmente os mais ácidos, cuja força é comparável à da mordenita. Para a zircônia, a conversão diminuiu levemente (de 35% a 31%) em 5,5 h de reação, indicando uma desativação bastante lenta, o que era esperado, uma vez que esse catalisador possui apenas sítios ácidos fracos, que são desativados lentamente. Já para a nióbia, a conversão diminuiu drasticamente nas primeiras 2,5 h (de 72% para 6%) e continuou diminuindo, a seguir. Isso corrobora a observação, feita no item 4.2.1, de que a nióbia sofre significativa desativação.

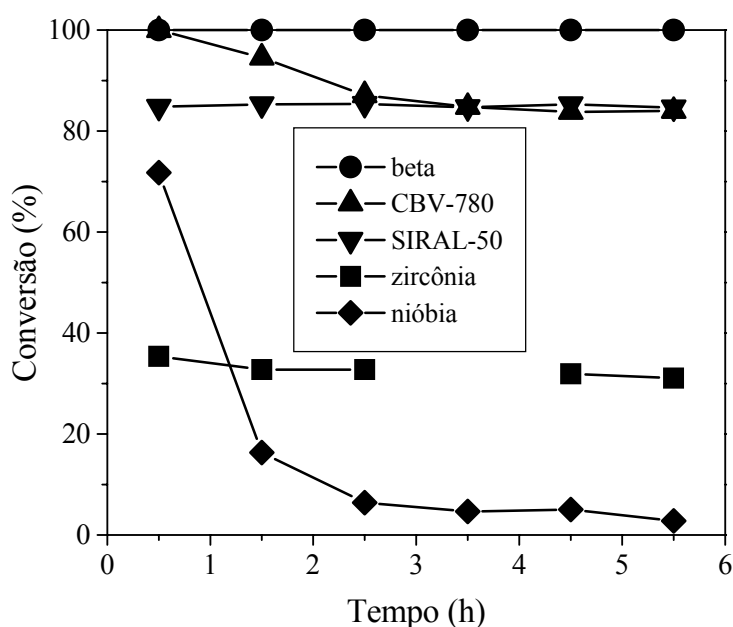


Figura 4.70 – Influência do tempo de reação sobre a conversão do metanol para diversos catalisadores.

As Figuras 4.71 e 4.72 apresentam a influência do tempo de reação sobre as seletividades a compostos  $C_2$  e a compostos  $C_3$ , respectivamente, para diversos catalisadores. Para a zeólita beta, a formação de compostos  $C_2$  aumentou levemente com o tempo (sendo da ordem de 14%), enquanto a formação de compostos  $C_3$  diminuiu (de 16% em 0,5 h para 12% em 5,5 h). Isso se deve à formação de coque nos poros do catalisador, conforme discutido anteriormente. Para a CBV-780, obtiveram-se 18% de compostos  $C_2$  e 22% de compostos  $C_3$

em 0,5 h, mas ambas as seletividades diminuíram consideravelmente com o tempo, confirmando que os sítios mais ácidos desse catalisador são desativados rapidamente.

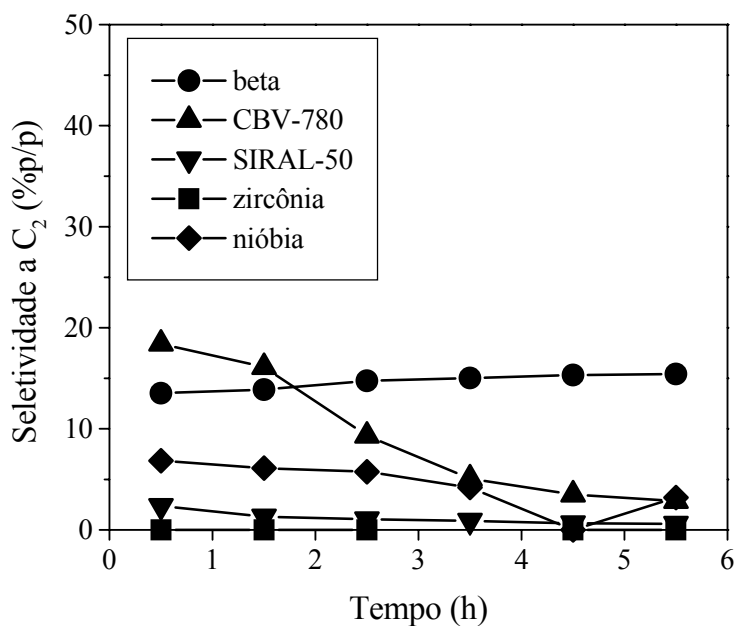


Figura 4.71 – Influência do tempo de reação sobre a seletividade a compostos C<sub>2</sub> para diversos catalisadores.

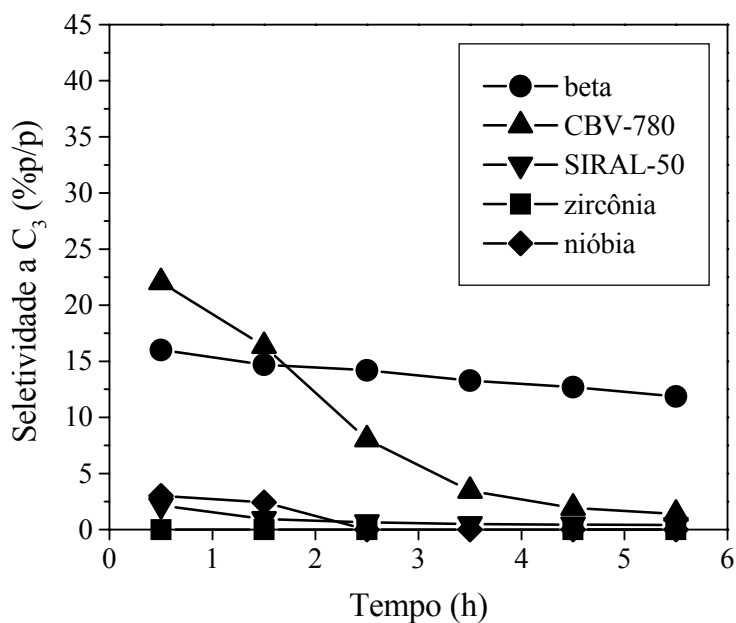


Figura 4.72 – Influência do tempo de reação sobre a seletividade a compostos C<sub>3</sub> para diversos catalisadores.



Para o SIRAL-50, as seletividades iniciais a compostos  $C_2$  e  $C_3$  foram de apenas 2% (devido à baixa densidade de sítios ácidos de Brønsted fortes desse catalisador) e diminuíram com o tempo, aproximando-se de zero em 5,5 h. A nióbia forneceu 7% de compostos  $C_2$  e 3% de compostos  $C_3$  no início da reação, mas essas seletividades diminuíram com o tempo, especialmente a seletividade a compostos  $C_3$ , que se reduziu a zero em apenas 2,5 h de reação em virtude da rápida desativação desse catalisador. A zircônia não propiciou a formação de compostos  $C_2$  e  $C_3$  nas condições deste teste catalítico (devido à baixa densidade de sítios ácidos fortes).

A Figura 4.73 apresenta a influência do tempo de reação sobre a razão  $C_2/C_3$  para diversos catalisadores. Para as zeólitas beta e CBV-780, a razão  $C_2/C_3$  aumentou continuamente com o tempo, partindo de 0,8 em 0,5 h e atingindo 1,3 para a zeólita beta e 2,0 para a CBV-780 após 5,5 h de reação. A razão  $C_2/C_3$  fornecida pelo SIRAL-50 exibiu um mínimo de 1,1 para 0,5 h e um máximo de 1,8 para 3,5 h. Para a nióbia, observou-se a formação simultânea de compostos  $C_2$  e  $C_3$  apenas até 1,5 h de reação; nesse curto intervalo, a razão  $C_2/C_3$  aumentou levemente, sendo da ordem de 2,4.

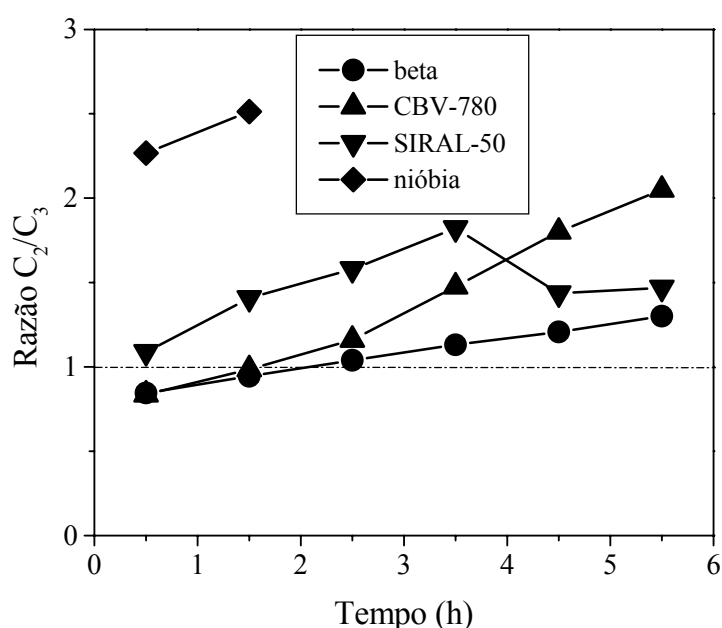


Figura 4.73 – Influência do tempo de reação sobre a razão  $C_2/C_3$  para diversos catalisadores.

A Figura 4.74 apresenta a influência do tempo de reação sobre a seletividade a butenos para diversos catalisadores. A seletividade a butenos da zeólita beta diminuiu levemente com o tempo, sendo da ordem de 1-2%. Para a CBV-780, a formação de butenos foi de 8% em 0,5

h e diminuiu rapidamente com o tempo, assim como foi observado em relação aos compostos C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>, devido à desativação dos sítios mais ácidos. Para SIRAL-50, a seletividade a butenos se manteve abaixo de 2% até 5,5 h. A formação inicial de butenos sobre a nióbia foi de apenas 1% e se reduziu a zero em apenas 2,5 h de reação, o que também foi observado para a formação de compostos C<sub>3</sub>. A zircônia não propiciou a formação de butenos nas condições deste teste catalítico, bem como de compostos C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>.

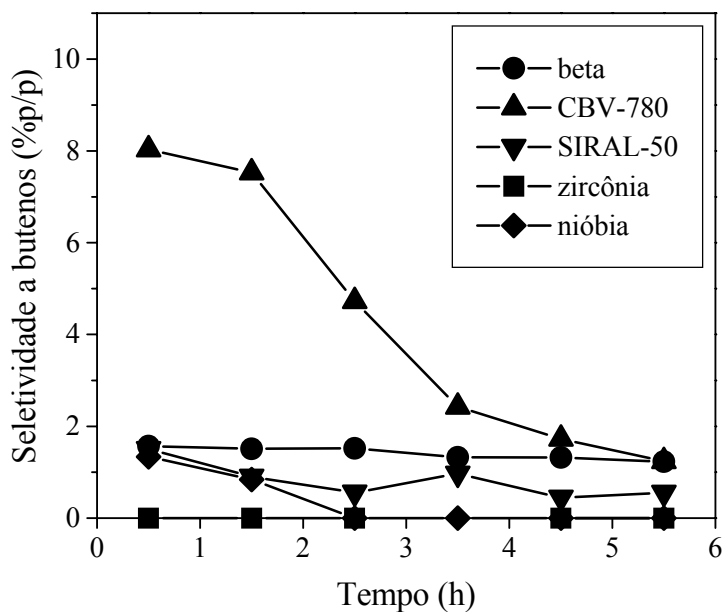


Figura 4.74 – Influência do tempo de reação sobre a seletividade a butenos para diversos catalisadores.

A Figura 4.75 apresenta a influência do tempo de reação sobre a seletividade a DME para diversos catalisadores. Não houve produção de DME sobre a zeólita beta durante o tempo de reação avaliado, enquanto, para a zircônia, esse foi o produto principal da conversão do metanol, com uma seletividade constante de quase 100%. Para os outros catalisadores, a seletividade a DME aumentou com o tempo, enquanto as seletividades a compostos C<sub>2</sub>, compostos C<sub>3</sub> e butenos diminuíram, o que deve estar relacionado à maior velocidade de desativação dos sítios mais ácidos. Em 5,5 h de reação, a seletividade a DME variou de zero a 57% para a CBV-780, de 60% a 70% para o SIRAL-50 e de 43% a 74% para a nióbia.

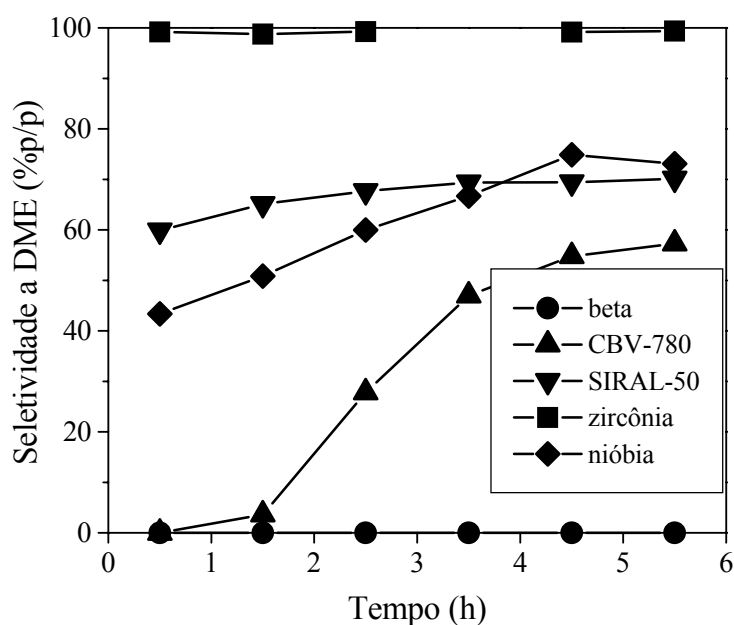


Figura 4.75 – Influência do tempo de reação sobre a seletividade a DME para diversos catalisadores.

As Figuras 4.76 e 4.77 apresentam a influência do tempo de reação sobre as seletividades a metano e a compostos  $C_5^+$ , respectivamente, para diversos catalisadores. Para a zeólita beta, a formação de metano aumentou de 2% a 5% em 5,5 h e a formação de compostos pesados aumentou ligeiramente de 49% a 52%. Para a CBV-780, a seletividade a metano partiu de 13% e aumentou durante as primeiras 2,5 h de reação (atingindo um patamar de 33%), o que acompanhou a desativação inicial desse catalisador. A formação inicial de compostos pesados sobre a CBV-780 foi de 34%, mas diminuiu rapidamente com o tempo, assim como a formação dos outros hidrocarbonetos contendo mais de um átomo de carbono por molécula, devido à desativação dos sítios mais ácidos. Para o SIRAL-50, a formação de metano permaneceu constante em torno de 29% durante as 5,5 h de reação, enquanto a seletividade a compostos pesados diminuiu com o tempo, partindo de 5% e atingindo praticamente zero após 3,5 h de reação. Sobre zircônia e nióbia, não houve formação de compostos pesados até 5,5 h de reação. Para a zircônia, a formação de metano também foi insignificante (sempre menor que 1%). Já para a nióbia, a formação de metano foi significativa, partindo de 45%, mas diminuiu rapidamente com o tempo, à medida que o catalisador se desativava.

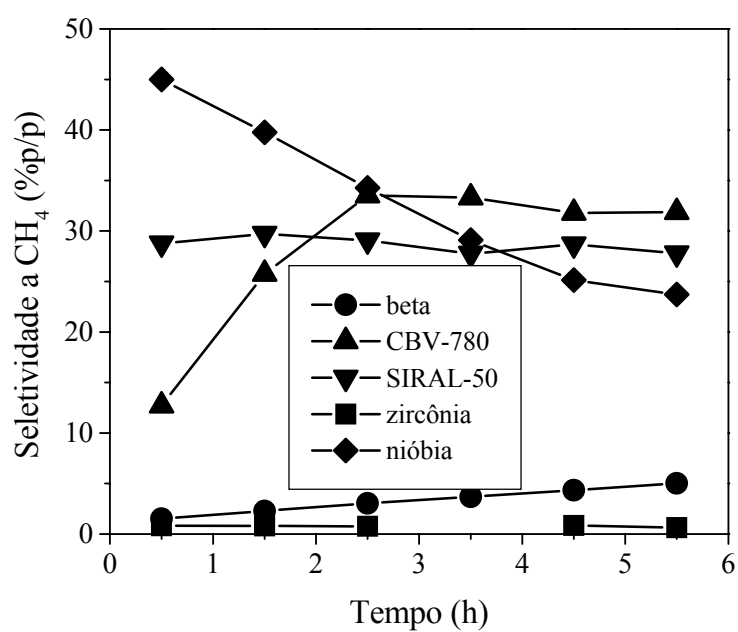


Figura 4.76 – Influência do tempo de reação sobre a seletividade a metano para diversos catalisadores.

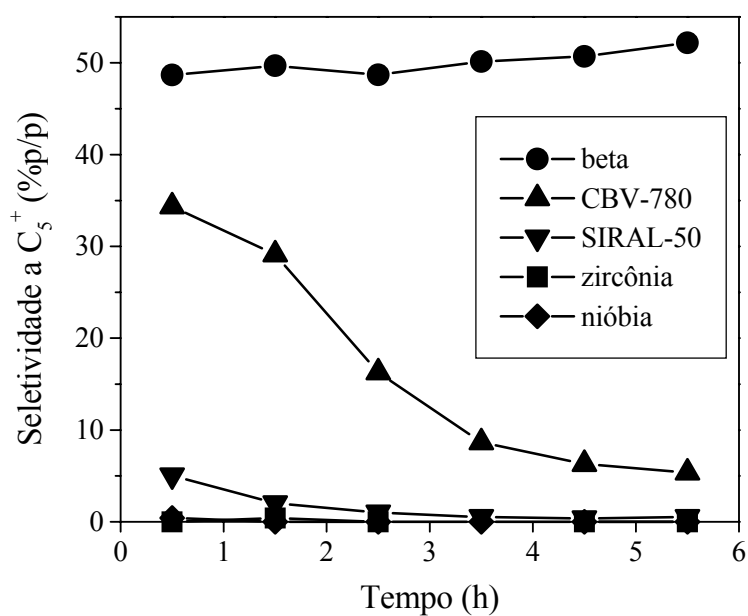


Figura 4.77 – Influência do tempo de reação sobre a seletividade a compostos C<sub>5</sub><sup>+</sup> para diversos catalisadores.

### 4.2.3 – Influência da concentração e da velocidade espacial do reagente sobre a conversão do metanol

Para a ZSM-5, a conversão do metanol se manteve em 100%, sem produção de DME, durante as 5,5 h de reação, mesmo quando a pressão de vapor do reagente foi aumentada por um fator de aproximadamente 3,6, ou quando a velocidade espacial foi aumentada por um fator de 4, o que indica a excelente atividade dessa zeólita. A Figura 4.78 apresenta as influências da concentração e da velocidade espacial do metanol sobre a seletividade a compostos  $C_2$  para a ZSM-5. O aumento da concentração do metanol desfavoreceu a formação de compostos  $C_2$  (que diminuiu de 20% para 13%), enquanto o aumento da velocidade espacial praticamente não alterou a formação desses compostos, sugerindo que o eteno não é um produto primário da conversão do metanol.

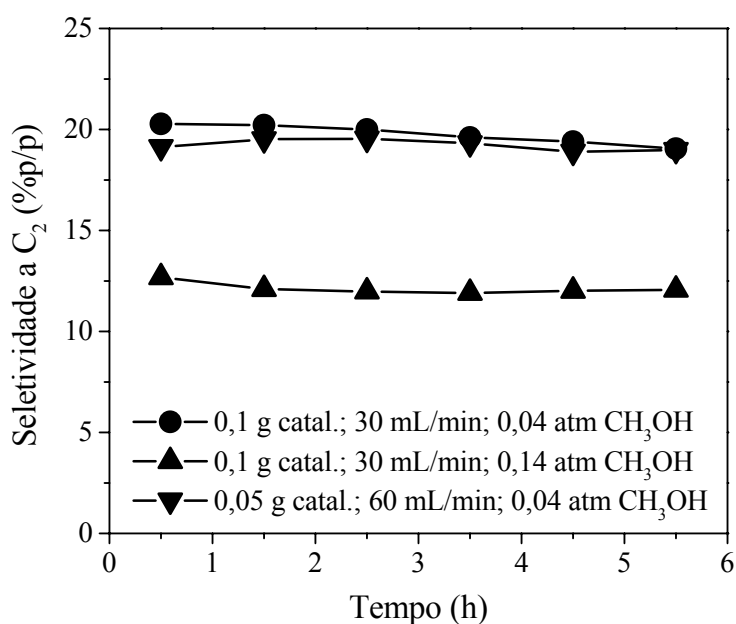


Figura 4.78 – Influências da concentração e da velocidade espacial sobre a seletividade a compostos  $C_2$  da ZSM-5.

As Figuras 4.79 e 4.80 apresentam as influências da concentração e da velocidade espacial do metanol sobre as seletividades a compostos  $C_3$  e a butenos, respectivamente, para a ZSM-5. O aumento da concentração do metanol provocou uma redução sutil da formação desses compostos. Por outro lado, o aumento da velocidade espacial favoreceu a formação desses compostos (com um aumento da seletividade inicial a compostos  $C_3$  de 29% para 33%

e da seletividade a butenos de 5% para 7%), indicando que eles são formados mais rapidamente do que o eteno.

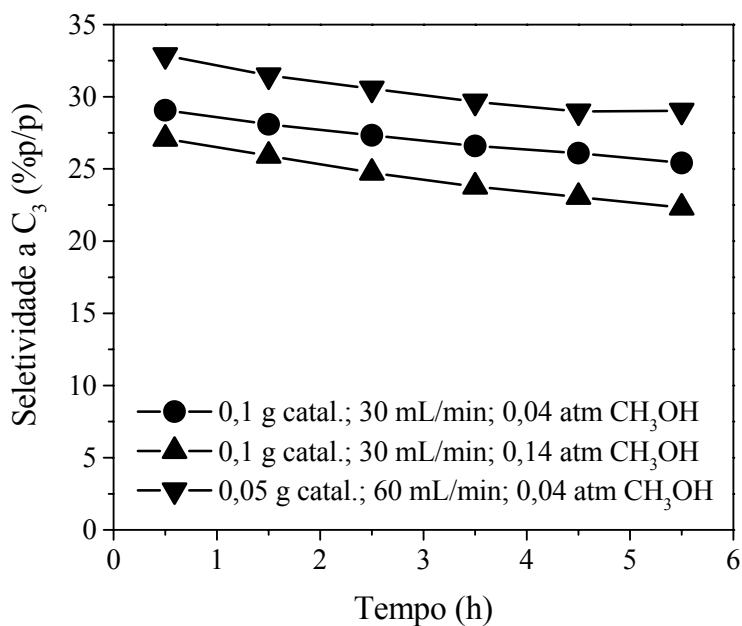


Figura 4.79 – Influências da concentração e da velocidade espacial sobre a seletividade a compostos C<sub>3</sub> da ZSM-5.

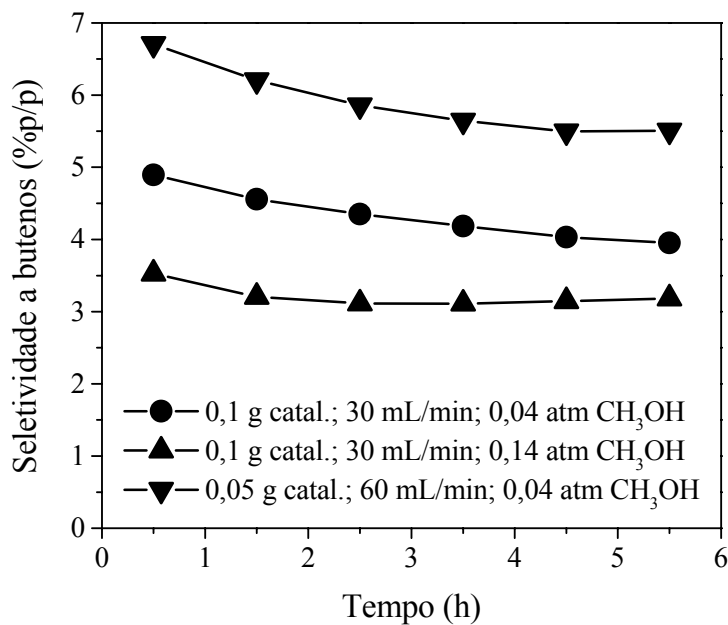


Figura 4.80 – Influências da concentração e da velocidade espacial sobre a seletividade a butenos da ZSM-5.

A Figura 4.81 apresenta as influências da concentração e da velocidade espacial do metanol sobre a seletividade a compostos  $C_5^+$  para a ZSM-5. O aumento da concentração do metanol favoreceu a formação de compostos pesados (com um aumento da seletividade inicial de 33% para 42%), enquanto desfavoreceu a formação de olefinas leves. O aumento da velocidade espacial do metanol provocou a diminuição da formação de compostos pesados (com uma diminuição da seletividade inicial de 33% para 30%), uma vez que esses compostos são produtos secundários da conversão do metanol, formados a partir dos hidrocarbonetos mais leves. A formação de metano praticamente não foi afetada pelo aumento da concentração ou da velocidade espacial do metanol. Isso está de acordo com a hipótese de que o metano é um produto primário que não está envolvido em reações secundárias (Anthony e Singh, 1980).

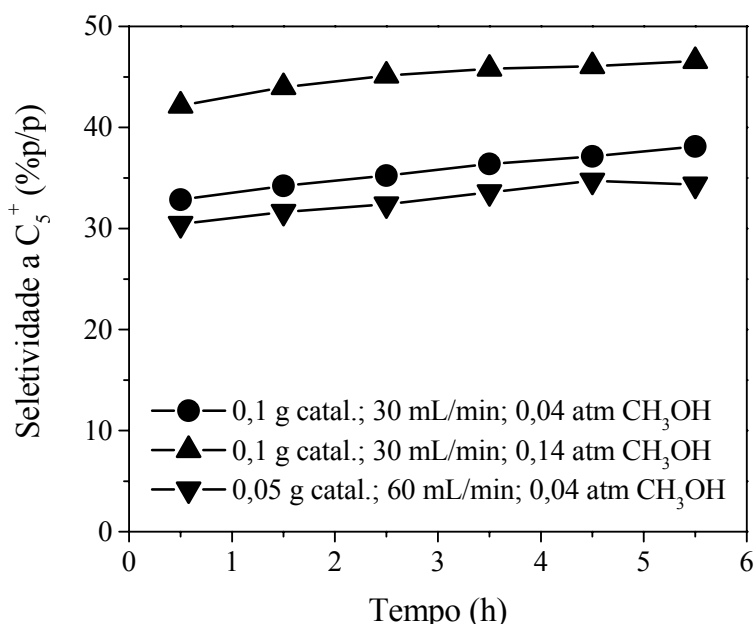


Figura 4.81 – Influências da concentração e da velocidade espacial sobre a seletividade a compostos  $C_5^+$  da ZSM-5.

A Figura 4.82 apresenta as influências da concentração e da velocidade espacial do metanol sobre a razão  $C_2/C_3$  para a ZSM-5. O aumento da velocidade espacial do metanol provocou uma pequena redução da razão  $C_2/C_3$ , pois o propeno, sendo um produto primário da conversão do metanol, teve sua formação estimulada. O aumento da concentração do metanol provocou uma redução ainda maior da razão  $C_2/C_3$  (de 0,7-0,8 para 0,5), indicando

que o aumento da concentração favorece o crescimento da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos formados a partir do metanol.

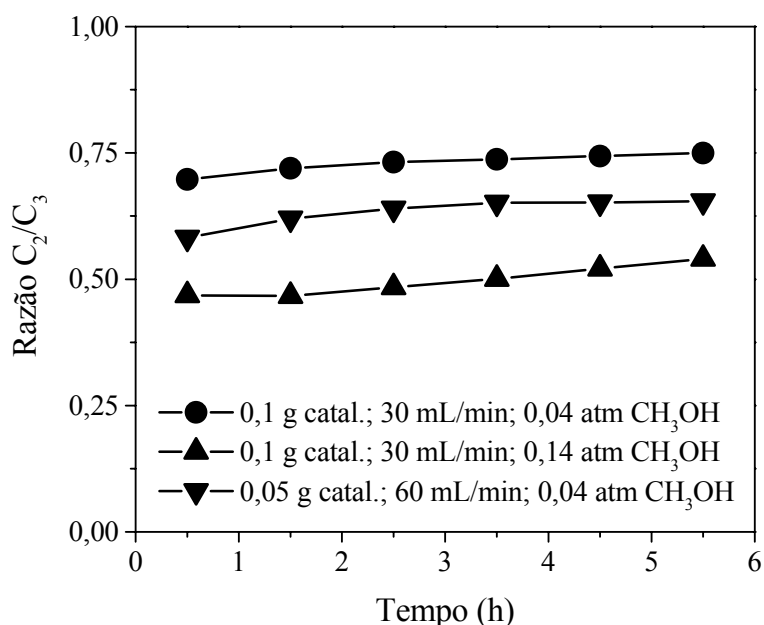


Figura 4.82 – Influências da concentração e da velocidade espacial sobre a razão  $C_2/C_3$  da ZSM-5.

A Figura 4.83 apresenta as influências da concentração e da velocidade espacial sobre a conversão do metanol para o SAPO-34. O aumento da concentração do metanol parece ter induzido uma desativação mais rápida dos sítios mais ácidos do SAPO-34, pois a conversão inicial não foi maior que o valor exibido no período subsequente de reação (74%). Este valor foi menor que o exibido após a desativação dos sítios mais ácidos do SAPO-34 no teste catalítico em que se empregou uma menor concentração do metanol (79%), pois os sítios ácidos fracos possuem atividade relativamente baixa, o que torna a conversão mais sensível às condições de reação. O aumento da velocidade espacial do metanol parece ter provocado uma desativação mais gradual do SAPO-34, pois a conversão diminuiu de 70% em 0,5 h para 62% em 5,5 h, uma redução mais acentuada que a provocada pelo aumento da concentração do metanol.



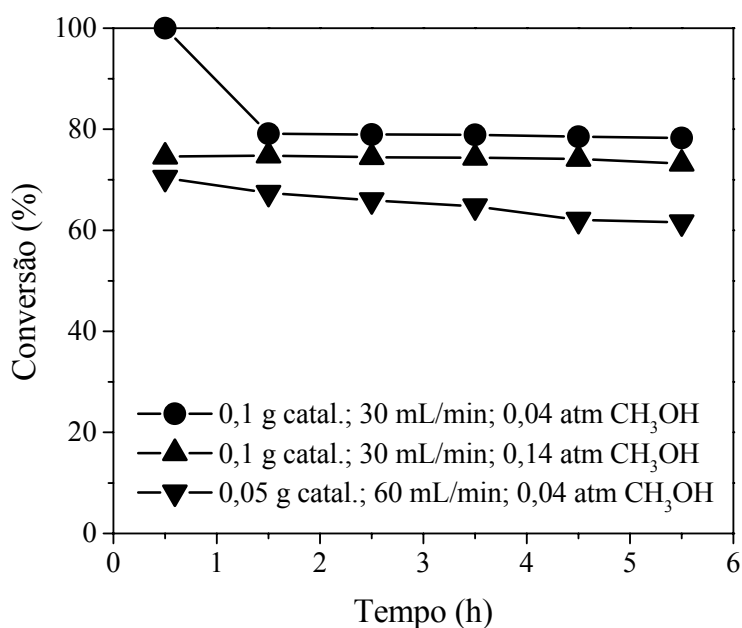


Figura 4.83 – Influências da concentração e da velocidade espacial sobre a conversão do metanol para o SAPO-34.

A Figura 4.84 apresenta as influências da concentração e da velocidade espacial do metanol sobre a seletividade do SAPO-34 para 0,5 h de reação. Devido à rápida desativação dos sítios ácidos fortes do SAPO-34, após 0,5 h de reação o catalisador mostrou-se totalmente seletivo a DME nos três testes catalíticos. O aumento da concentração do metanol resultou em uma alta seletividade a DME também para 0,5 h de reação, pois a desativação dos sítios ácidos fortes do SAPO-34 ocorreu antes da amostragem do produto de reação. O aumento da velocidade espacial do metanol provocou um efeito semelhante ao do aumento da concentração, porém menos intenso, pois ainda foram detectados hidrocarbonetos no produto de reação, indicando que uma pequena parte dos sítios mais ácidos do SAPO-34 permaneceu ativa por mais tempo que no teste catalítico em que se aumentou a concentração do metanol. Isso pode se dever ao fato de a maior velocidade espacial do metanol desfavorecer a formação de produtos secundários, entre os quais o coque, resultando na desativação mais lenta dos sítios ácidos fortes do SAPO-34, o que também foi observado no perfil de conversão da Figura 4.83. No entanto, esse efeito parece ter se manifestado apenas após uma intensa desativação inicial, pois a formação de hidrocarbonetos sobre o SAPO-34 já era muito pequena para 0,5 h de reação.

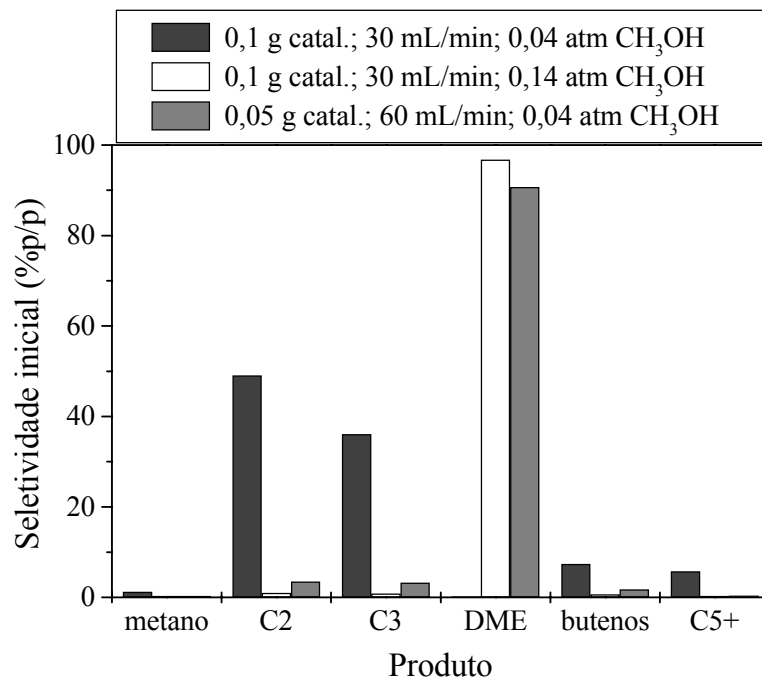


Figura 4.84 – Influências da concentração e da velocidade espacial sobre as seletividades iniciais a diversos produtos para o SAPO-34.

## 5 – Conclusões

Uma peneira molecular SAPO-34 contendo alta densidade de sítios ácidos fortes foi sintetizada. Apesar de esses sítios serem essenciais à formação de hidrocarbonetos a partir do metanol, sua elevada densidade no SAPO-34 parece ter-lhes conferido uma grande suscetibilidade à desativação, tanto em baixas temperaturas (devido à obstrução por oligômeros) como em altas temperaturas (devido à formação de coque). Isso impediu a manutenção de uma produção expressiva de olefinas leves sobre o SAPO-34. Conseqüentemente, o produto principal da conversão do metanol sobre o SAPO-34 na faixa de temperaturas avaliada foi o DME, tendo em vista que os sítios mais fracos do catalisador são capazes de promover a desidratação do metanol e são muito mais resistentes à desativação. No entanto, entre os catalisadores estudados, o SAPO-34 propiciou a maior seletividade inicial a compostos C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> a 450 °C, o que indica um grande potencial para a produção de eteno e propeno, desde que se realize a regeneração desse catalisador paralelamente à reação.

As zeólitas ZSM-5, mordenita e beta apresentaram elevadas atividades, propiciando a conversão completa do metanol sem produção de DME em temperaturas maiores que 300 °C. No entanto, a mordenita também sofreu rápida desativação de seus sítios ácidos mais fortes em altas temperaturas, provavelmente em virtude da elevada força ácida desse catalisador, que resulta em uma maior velocidade de formação de coque. Isso provocou uma intensa diminuição da formação de olefinas leves, tornando a mordenita mais seletiva a DME. As zeólitas do tipo Y exibiram menores atividades em relação às demais zeólitas, o que deve estar relacionado às suas baixas densidades de sítios ácidos fortes.

As maiores seletividades a compostos C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub> foram fornecidas pela ZSM-5 a altas temperaturas e pela mordenita a temperaturas mais baixas, antes de uma desativação extensiva de seus sítios ácidos fortes. A zeólita beta, CBV-760 e CBV-780 exibiram menores seletividades a olefinas leves em relação às outras zeólitas para a maior parte das temperaturas avaliadas, devido à baixa densidade de sítios ácidos fortes presentes nesses catalisadores. No entanto, a formação de olefinas leves sobre a zeólita beta se manteve relativamente estável durante 5,5 h de reação a 450 °C (o que também foi observado para a ZSM-5), enquanto a formação desses compostos sobre a mordenita e sobre as zeólitas do tipo Y diminuiu rapidamente. Portanto, para promover uma produção significativa e estável de olefinas leves, tanto a densidade de sítios ácidos do catalisador quanto a sua força devem ser moderadas.

Para as zeólitas mordenita e beta, a razão  $C_2/C_3$  aumentou tanto com a temperatura como com o tempo de reação, e o aumento foi tão mais intenso quanto maior a força ácida do catalisador, devido à maior formação de coque. Para as zeólitas do tipo Y, a razão  $C_2/C_3$  aumentou significativamente apenas a altas temperaturas, indicando uma desativação mais lenta em relação à mordenita. A razão  $C_2/C_3$  fornecida pela ZSM-5 se manteve estável durante 5,5 h de reação a 450 °C, sugerindo que a formação de coque sobre esse catalisador é relativamente lenta.

A alumina exibiu atividade comparável à verificada para as zeólitas do tipo Y, enquanto as sílicas-aluminas foram um pouco menos ativas, provavelmente devido a sua baixa densidade de sítios ácidos. Esses catalisadores foram muito menos seletivos a olefinas leves que as zeólitas, o que pode estar relacionado a sua baixa densidade de sítios ácidos de Brønsted, responsáveis pela formação de olefinas leves. As zircônias-aluminas exibiram um comportamento catalítico muito semelhante ao da alumina, indicando que a adição de até 20% de zircônia à alumina não modifica suas propriedades catalíticas. Esses catalisadores não propiciaram a formação de olefinas leves nas condições de reação empregadas neste trabalho, o que deve estar relacionado tanto à pequena densidade de sítios ácidos presentes nas zircônias-aluminas como a sua baixa força ácida. A alumina, as sílicas-aluminas e as zircônias-aluminas foram muito seletivas a DME a baixas temperaturas e mais seletivas a metano a altas temperaturas.

A zircônia exibiu a menor atividade dentre os catalisadores estudados, sendo totalmente seletiva a DME, devido à baixa densidade de sítios ácidos fortes. A nióbia também exibiu pequena atividade e alta seletividade a DME a baixas temperaturas, mas sofreu intensa desativação a altas temperaturas, acompanhada de um aumento da formação de metano. Nas condições de reação empregadas, a formação de olefinas leves sobre a nióbia foi pouco relevante.

Sobre a ZSM-5, o aumento da concentração do metanol parece favorecer a formação de compostos pesados. Propeno e butenos parecem ser formados mais rapidamente que o eteno, sugerindo que esta olefina não é um produto primário da conversão do metanol.

## 6 – Sugestões

- Empregar métodos capazes de reduzir a densidade de sítios ácidos fortes do SAPO-34 e verificar se essa medida contribui para o aumento da vida útil desses sítios, resultando em uma produção de olefinas leves mais estável.
- Incorporar metais de transição (Ni, Mn ou Co, por exemplo) à estrutura do SAPO-34 e avaliar sua influência sobre as propriedades ácidas e catalíticas da peneira molecular.
- Sintetizar o SAPO-34 de acordo com uma metodologia diversa da que foi adotada neste trabalho, de modo a avaliar a influência das matérias-primas (do agente modelador, em especial) e das condições de cristalização sobre as propriedades da peneira molecular.
- Analisar por espectroscopia de infravermelho os catalisadores que não foram caracterizados por essa técnica, de modo a verificar se a seletividade dos catalisadores a olefinas leves é proporcional à densidade de sítios ácidos de Brønsted.
- Avaliar o desempenho dos catalisadores estudados na conversão do metanol durante períodos maiores que 5,5 h, em temperaturas diferentes de 450 °C.
- Avaliar o desempenho de outros sólidos ácidos na catálise da conversão do metanol.

## 7 – Referências

ABI / INFORM Global. New CMAI study outlines prospects for light olefins. *Oil & Gas Journal*, v. 100, n. 15, p. 58, 2002.

Aguayo, A. T.; Gayubo, A. G.; Vivanco, R.; Olazar, M.; Bilbao, J. Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins. *Applied Catalysis A: General*, v. 283, p. 197, 2005.

Alberti, A. Location of Brønsted sites in mordenite. *Zeolites*, v. 19, p. 411, 1997.

Alcheev, I. S. Effect of methods of modification of synthetic mordenite with respect to acidity and catalytic activity in the conversion of methanol. *Theoretical and Experimental Chemistry*, v. 37, n. 6, p. 366, 2001.

Alves, K. S. Estudo de catalisadores de níquel para hidrogenação de estireno utilizando planejamento fatorial de experimentos. Projeto Final de Curso, Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

Amigó, A. M. Vida y comportamiento catalíticos en la conversión de metanol a hidrocarburos en condiciones cercanas a las supercríticas. Tese de Doutorado, Departament d'Enginyeria Química – Universitat Rovira i Virgili, 2004.

Anderson, J. R.; Mole, T.; Christoo, V. *J. Catal.*, v. 61, p. 477, 1980.

Anthony, R. G. *Chem. Engng. Sci.*, v. 36, p. 789, 1981.

Anthony, R. G.; Singh, B. B. *Chem. Engng. Comm.*, v. 6, p. 215, 1980.

Ashtekar, S. A.; Chilukiri, S. V. V.; Chakrabarty, D. K. *J. Phys. Chem.*, v. 98, p. 4878, 1994.

Barbosa, F.G. Avaliação e caracterização de catalisadores sólidos ácidos na síntese do éter dimetílico (DME) a partir do metanol. Tese de Mestrado, Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

Behrsing, T.; Jaeger, H.; Sanders, J. *Applied Catalysis*, v. 54, p. 289, 1989.

Beyerlein, R. A.; Choi-Feng, C.; Hall, J. B.; Huggins, B. J.; Ray, G. J. Effect of steaming on the defect structure and acid catalysis of protonated zeolites. *Topics in Catalysis*, v. 4, p. 27, 1997.

Bittencourt, R. C. P.; Lam, Y. L.; Scham, M.; Bittencourt, C. P. Hidroisomerização de n-heptano sobre HZSM-5 e H[Fe]ZSM-5. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul, p. 984, 2001.

Breck, D. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use. John Wiley, New York, 1974.

Caesar, P.; Morrison, R. US Patent 4083888, 1978.

Chang, C.; Lang, W. US Patent 4025576, 1977.

Chang, C. D. Hydrocarbons from methanol. Marcel Dekker, New York, 1983.

Chang, C. D. *Chem. Engng. Sci.*, v. 35, p. 619, 1980.

Chang, C. D.; Kuo, J. C. W.; Lang, W. H.; Jacob, S. M.; Wise, J. J.; Silvestri, A. J. *Ind. Engng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 17, p. 255, 1978.

Chang, C. D.; Silvestri, A. J. *J. Catal.*, v. 47, p. 249, 1977.

Chen, D.; Rebo, H. P.; Holmen, A. Diffusion and deactivation during methanol conversion over SAPO-34: a percolation approach. *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 3465, 1999.

Chen, N. Y.; Reagan, W. J. *J. Catal.*, v. 59, p. 123, 1979.

Chen, J.; Wright, P. A.; Thomas, J. M.; Natarajan, S.; Marchese, L.; Bradley, S. M.; Sankar, G.; Catlow, R. A.; Gay-Boyes, P. L.; Yowsend, R. P.; Lok, C. M. *J. Phys. Chem.*, v. 98, p. 10216, 1994.

Chuah, G. K.; Jaenicke, S.; Cheong, S. A.; Chan, K. S. The influence of preparation conditions on the surface area of zirconia. *Applied Catalysis A: General*, v. 145, p. 267, 1996.

Chuah, G. K.; Jaenicke, S.; Pong, B. K. The preparation of high-surface-area zirconia – Influence of precipitating agent and digestion on the morphology and microstructure of hydrous zirconia. *Journal of Catalysis*, v. 175, p. 80, 1998.

Clarke, J. K. A.; Darcy, R.; Hegarty, B. F.; O'Donoghue, E.; Amir-Ebrahimi, V.; Rooney, J. *J. J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, p. 425, 1986.

Correia, D. R. Desenvolvimento de catalisadores Pd/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para hidrotreamento utilizando planejamento experimental. Projeto Final de Curso, Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.

Dahl, I. M.; Kolboe, S. *Catal. Lett.*, v. 20, p. 329, 1993.

Dahl, I. M.; Mostad, H.; Akporiaye, D.; Wendelbo, R. Structural and chemical influences on the MTO reaction: a comparison of chabazite and SAPO-34 as MTO catalysts. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, p. 185, 1999 – a.

Dahl, I. M.; Wendelbo, R.; Andersen, A.; Akporiaye, D.; Mostad, H.; Fuglerud, T. The effect of crystallite size on the activity and selectivity of the reaction of ethanol and 2-propanol over SAPO-34. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, p. 159, 1999 – b.

Damyanova, S.; Grange, P.; Delmon, B. Surface characterization of zirconia-coated alumina and silica carriers. *Journal of Catalysis*, v. 168, p. 421, 1997.

Derouane, E. G.; Gilson, J. P.; Nagy, J. B. *J. Mol. Catal.*, v. 10, p. 331, 1981.

Dessau, R. M. *J. Catal.*, v. 99, p. 111, 1986.

Dewaele, O.; Geers, V. L.; Froment, G. F.; Marin, G. B. The conversion of methanol to olefins: a transient kinetic study. *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 4385, 1999.

Dietz, W. A. Response factors for gas chromatographic analyses. *Journal of Gas Chromatography*, p. 68, 1967.

Djieugoue, M. A.; Prakash, A. M.; Kevan, L. *J. Phys. Chem. B*, v. 104, p. 6452, 2000.



Dominguez, J. M.; Hernandez, J. L.; Sandoval, G. Surface and catalytic properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions prepared by sol-gel methods. *Applied Catalysis A: General*, v. 197, p. 119, 2000.

Dubois, D. R.; Obrzut, D. L.; Liu, J.; Thundimadathil, J.; Adekkanattu, P. M.; Guin, J. A.; Punnoose, A.; Seehra, M. S. Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves. *Fuel Processing Technology*, v. 83, p. 203, 2003.

Emeis, C. A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 141, p. 347, 1993.

Espinoza, R. L.; Mandersloot, W. G. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 24, p. 127, 1984.

Flego, C.; Carati, A.; Perego, C. Methanol interaction with mesoporous silica-aluminas. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 44-45, p. 733, 2001.

Forment, M.; De Meyer, J.; Derouane, E. *Journal of Catalysis*, v. 124, p. 391, 1990.

Fougerit, J. M.; Gnep, N. S.; Guisnet, M. Selective transformation of methanol into light olefins over a mordenite catalyst: reaction scheme and mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, p. 79, 1999.

Froment, G. F.; Dehertog, W. J. H.; Marchi, A. J. Zeolite catalysis in the conversion of methanol into olefins – A review of the literature. *Catalysis*, v. 9, p. 1, 1992.

Gaspar, A. B.; Oliveira, B. N.; Dieguez, L. C. Desidrogenação de isobutano em catalisadores de cromo suportados em SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Anais do 11º Congresso Brasileiro de Catálise, v. 2, p. 651, 2001.

Gomes, A. C. L. β-Mo<sub>2</sub>C/MCM-41 como catalisador de hidrodessulfurização. Tese de Doutorado, PEQ – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2003.

Góra-Marek, K.; Derewinski, M.; Sarv, P.; Datka, J. IR and NMR studies of mesoporous alumina and related aluminosilicates. *Catalysis Today*, v. xxx, p. xxx-xxx, 2005.

Gregg, S.; Sing, K. Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, London, 1982.

Guisnet, M.; Magnoux, P. *Applied Catalysis*, v. 54, p. 1, 1989.

Guisnet, M.; Ribeiro, F. R. Zeólitos – Um nanomundo ao serviço da catálise, Fundação Caluoste Gulbenkian, Lisboa, 2004.

Haag, W. O.; Lago, R. M.; Rodeward, P. G. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 17, p. 161, 1982.

HCP. Petrochemical processes. Hydrocarbon Processing, 1997.

Hocevar, S.; Levec, J. *J. Catal.*, v. 135, p. 518, 1992.

IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo. Manual de caracterização de catalisadores. Comissão de Catálise, 1995.

INT – Instituto Nacional de Tecnologia. DME: o combustível do futuro. Cadernos de Tecnologia, n. 1, 2005.

Inui, T. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 67, p. 233, 1991.

Ito, M.; Shimoyama, Y.; Saito, Y.; Tsurita, Y.; Otake, M. *Acta Crystallogr.*, v. 41, p. 1698, 1985.

JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards. International Center for Diffraction Data, Pennsylvania, 1998.

Jhung, S. H.; Chang, J.-S.; Hwang, J. S.; Park, S.-E. Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 64, p. 33, 2003.

Jin, Y.; Asaoka, S.; Li, X.; Asami, K.; Fujimoto, K. Synthesis of liquefied petroleum gas via methanol / dimethyl ether from natural gas. *Fuel Processing Technology*, v. 85, p. 1151, 2004.

Kaiser, S. W. US Patent 4677243, 1987.

Kang, M.; Inui, T. Dynamic reactions characteristics affected by water molecules during the methanol to olefin conversion on NiAPSO-34 catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 140, p. 55, 1999.

Katada, N.; Niwa, M. Analysis of acidic properties of zeolitic and non-zeolitic solid acid catalysts using temperature-programmed desorption of ammonia. *Catalysis Surveys from Asia*, v. 8, n. 3, p. 161, 2004.

Keil, F. J. Methanol-to-hydrocarbons: process technology. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, p. 49, 1999.

Kim, J. W.; Kim, D. J.; Han, J. U.; Kang, M.; Kim, J. M.; Yie, J. E. Preparation and characterization of zeolite catalysts for etherification reaction. *Catalysis Today*, v. 87, p. 195, 2003.

Kvisle, S.; Wendelbo, R.; Øren, H. M. US Patent 5663471, 1997.

Lischke, G.; Parlitz, B.; Lohse, U.; Schreier, E.; Fricke, R. Acidity and catalytic properties of MeAPO-5 molecular sieves. *Appl. Catal. A*, v. 166, p. 351, 1998.

Liu, Z.; Liang, J. Methanol to olefin conversion catalysts. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, v. 4, p. 80, 1999.

Liu, Z.; Sun, C.; Wang, G.; Wang, Q.; Cai, G. New progress in R & D of lower olefin synthesis. *Fuel Processing Technology*, v. 62, p. 161, 2000.

Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 106, p. 6092, 1984 – a.

Lok, B. M.; Messina, C. A.; Patton, R. L.; Gajek, R. T.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M. US Patent 4440871, 1984 – b.

Luna, F. J.; Schuchardt, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, v. 24, n. 6, p. 885, 2001.

Marchese, L.; Frache, A.; Gianotti, E.; Martra, G.; Causà, M.; Coluccia, S. ALPO-34 and SAPO-34 synthesized by using morpholine as templating agent – FTIR and FT-Raman studies of the host-guest and guest-guest interactions within the zeolitic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 30, p. 145, 1999.

Masuda, T.; Asanuma T.; Shouji, M.; Mukai, S. R.; Kawase, M.; Hashimoto, K. Methanol to olefins using ZSM-5 zeolite catalyst membrane reactor. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 649, 2003.

Mihail, R.; Straja, S.; Maria, G.; Musca, G.; Pop, G. *Ind. Engng. Chem. Process Res. Div.*, v. 22, p. 532, 1983.

Mikkelsen, O.; Kolboe, S. The conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-beta. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, p. 173, 1999.

Moreau, P.; Finiels, A.; Meric, P.; Fajula, F. Acetylation of 2-methoxynaphthalene in the presence of beta zeolites: influence of reaction conditions and textural properties of the catalysts. *Catalysis Letters*, v. 85, p. 199, 2003.

Olah, G. A. *Pure Appl. Chem.*, v. 53, p. 201, 1981.

Ono, Y.; Mori, T. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, v. 77, p. 2209, 1981.

Parlitz, B.; Schreier, E.; Zubowa, H.-L.; Eckelt, R.; Lieschke, E.; Fricke, R. *J. Catal.*, v. 155, p. 1, 1995.

Popova, M.; Minchev, C.; Kanazirev, V. Methanol conversion to light alkenes over SAPO-34 molecular sieves synthesized using various sources of silicon and aluminium. *Applied Catalysis A: General*, v. 169, p. 227, 1998.

Prakash, A. M.; Unnikrishnan, S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, v. 90, p. 2291, 1994.

Prinz, D.; Rieckert, L. *Applied Catalysis*, v. 37, p. 139, 1988.

Salvatore, L. Hidrotreatmento de cortes de gasolina de pirólise utilizando catalisadores de níquel. Projeto Final de Curso, Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.

Sedran, U.; Mahay, A.; De Lasa, H. I. *Chem. Engng. Sci.*, v. 45, p. 1161, 1990.

Skoog, D. A.; Leary, J. J. *Principles of Instrumental Analysis*, 4<sup>th</sup> ed., Saunders College Publishing, USA, 1997.

Stöcker, M. Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, p. 3, 1999.

Takeguchi, T.; Yanagisawa, K.; Inui, T.; Inoue, M. Effect of the property of solid acid upon syngas-to-dimethyl ether conversion on the hybrid catalysts composed of Cu-Zn-Ga and solid acids. *Applied Catalysis A: General*, v. 192, p. 201, 2000.

Tan, J.; Liu, Z.; Bao, X.; Liu, X.; Han, X.; He, C.; Zhai, R. Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 53, p. 97, 2002.

Tonetto, G.; Atias, J.; de Lasa, H. FCC catalysts with different zeolite crystallite sizes: acidity, structural properties and reactivity. *Applied Catalysis A: General*, v. 270, p. 9, 2004.

Triantafillidis, C. S.; Vlessidis, A. G.; Nalbandian, L.; Evmiridis, N. P. Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 47, p. 369, 2001.

van den Berg, J. P.; Wolthuizen, J. P.; van Hooff, J. H. C. Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Zeolites, Ed. L. V. C. Rees, London, p. 649, 1980.

van Niekerk, M. J.; Fletcher, J. C. Q.; O'Connor, C. T. Effect of catalyst modification on the conversion of methanol to light olefins over SAPO-34. *Applied Catalysis A: General*, v. 138, p. 135, 1996.

Venuto, P. B.; Landis, S. *Adv. Catal.*, v. 18, p. 259, 1968.

Vishwanathan, V.; Roh, H.; Kim, J.; Jun, K. Surface properties and catalytic activity of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides in dehydration of methanol to dimethyl ether. *Catalysis Letters*, v. 96, p. 23, 2004.

Wang, B.; Lee, C.; Cai, T.; Park, S. Benzene alkylation with 1-dodecene over H-mordenite zeolite. *Catalysis Letters*, v. 76, p. 99, 2001.

Wendelbo, R.; Akporiaye, D.; Anderson, A.; Dahl, I. M.; Mostad, H. B. *Appl. Catal.*, v. 142, p. 197, 1996.

Wu, X.; Abraha, M. G.; Anthony, R. G. Methanol conversion on SAPO-34: reaction condition for fixed-bed reactor. *Applied Catalysis A: General*, v. 260, p. 63, 2004.

Wu, X.; Anthony, R. G. Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over SAPO-34. *Applied Catalysis A: General*, v. 218, p. 241, 2001.

Yurdakoç, M.; Akçay, M.; Tonbul, Y. Acidity of silica-alumina catalysts by amine titration using Hammett Indicators and FT-IR study of pyridine adsorption. *Turkish Journal Chemistry*, v. 23, p. 319, 1999.

Zatorski, W.; Krzyzanowski, S. *Acta Phys. Chem.*, v. 29, p. 347, 1978.