



Programa de
Recursos
Humanos



anp
Agência
Nacional do
Petróleo



PROGRAMA EQ-ANP

**Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria
do Petróleo e Gás Natural**



**Conversão de metanol a propeno
empregando HZSM-5
e sua modificação com fósforo**

Rafael Bottignon Dias

Projeto de Final de Curso

Orientadores

**Prof.^a Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.
Prof. Leonardo Travalloni, D. Sc.**

Março de 2014


CONVERSÃO DE METANOL A PROPENO EMPREGANDO HZSM-5 E SUA MODIFICAÇÃO COM FÓSFORO

Rafael Bottignon Dias

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química/Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria de Petróleo e Gás Natural, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

Aprovado por:



Prof.^a Cristiane Assumpção Henriques, D. Sc.


Prof. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D. Sc.


Fabiana Magalhães Teixeira Mendes, D. Sc.

Orientado por:


Prof.^a Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.


Prof. Leonardo Travalloni, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Março de 2014

Dias, Rafael Bottignon.

Conversão de metanol a propeno empregando HZSM-5 e sua modificação com fósforo / Rafael Bottignon Dias. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2014.

xii, 75 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2014.
Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva e Leonardo Travalloni.

1. MTO. 2. HZSM-5. 3. Olefinas leves. 4. Projeto Final (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Mônica Antunes Pereira da Silva e Leonardo Travalloni. I. Conversão de metanol a propeno empregando HZSM-5 e sua modificação com fósforo.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo – ANP – e da Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo e Gás – PRH-ANP/MCT, em particular ao PRH 13, da Escola de Química - Processamento, Gestão e Meio Ambiente na Indústria do Petróleo e Gás Natural.

Ao Núcleo de Catálise (NUCAT / PEQ / COPPE / UFRJ) pela realização das análises de difração de raios-X, fluorescência de raios-X e dessorção de amônia à temperatura programada.

Ao GreenTec/EQ/UFRJ pelas análises texturais dos catalisadores.

Ao LabTer/EQ/UFRJ pela realização das análises térmicas dos catalisadores.

Ao CENPES/Petrobras pelo fornecimento das zeólitas estudadas neste trabalho.

Aos integrantes do Laboratório de Desenvolvimento de Processos Catalíticos, em especial Roberta, Matheus, Joyce, Jorge e Maria Eduarda.

Resumo do Projeto Final apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Petróleo e Gás Natural – Refino e Processamento.

CONVERSÃO DE METANOL A PROPENO EMPREGANDO HZSM-5 E SUA MODIFICAÇÃO COM FÓSFORO

Rafael Bottignon Dias
Março, 2014

Orientadores: Prof.^a Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.
Prof. Leonardo Travalloni, D. Sc.

A conversão MTO (metanol a olefinas) tem atraído atenção como uma promissora rota para a obtenção de eteno e propeno a partir do gás natural. Sabe-se que essa reação é catalisada por sólidos ácidos, mas numerosos estudos são conduzidos para aumentar a estabilidade, seletividade e atividade dos catalisadores. A literatura reporta principalmente o uso da zeólita HZSM-5 como catalisador da conversão MTO.

A finalidade deste trabalho foi avaliar a performance da HZSM-5 e da HZSM-5 modificada com fósforo na conversão de metanol a olefinas leves, especialmente propeno. Os catalisadores foram caracterizados por fluorescência de raios-X, difração de raios-X, adsorção de nitrogênio, termogravimetria, dessorção de amônia à temperatura programada e decomposição de n-propilamina à temperatura programada.

Os efeitos do tempo reacional (15-228 min), velocidade espacial (19-73 h⁻¹), temperatura (350-600 °C), teor de fósforo (0,8-5,0 %P) e razão SiO₂/Al₂O₃ (24 e 41) na seletividade a olefinas leves e na estabilidade dos catalisadores foram avaliados. A distribuição de produtos e a atividade catalítica foram relacionadas às propriedades ácidas dos catalisadores.

A adição de fósforo à zeólita comercial levou a uma redução da densidade total de sítios ácidos e de sua força ácida. O catalisador contendo 3,2% de fósforo apresentou a maior estabilidade e produtividade em propeno.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Engenheiro Químico with emphasis on Petroleum and Natural Gas – Refining and Processing.

METHANOL CONVERSION TO PROPYLENE OVER HZSM-5 AND ITS MODIFICATION WITH PHOSPHORUS

Rafael Bottignon Dias
March, 2014

Supervisors: Prof. Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.
Prof. Leonardo Travalloni, D. Sc.

The MTO (methanol to olefins) conversion has attracted attention as a promising route to obtain ethylene and propylene from natural gas. It is known that the MTO conversion is catalyzed by acid solids, but numerous studies are carried out to increase stability, selectivity and activity of catalysts. The literature mainly reports the use of HZSM-5 zeolite as MTO catalyst.

The aim of this study was to evaluate the performance of HZSM-5 and of phosphorus modified HZSM-5 in the conversion of methanol to light olefins, especially propylene. Catalysts were characterized by X-ray fluorescence, X-ray diffraction, nitrogen adsorption, thermogravimetry, temperature programmed desorption of ammonia and temperature programmed decomposition of n-propylamine.

The effects of time on stream (15-228 min), space velocity (19-73 h⁻¹), temperature (350-600 °C), phosphorus content (0.8-5.0 %P) and SiO₂/Al₂O₃ ratio (24 and 41) on the light olefin selectivity and catalysts stability were evaluated. The reaction product distribution and the catalytic activity were related to the acid properties of catalysts.

Phosphorous addition to the commercial zeolite reduced the total density of acid sites and their acid strength. The catalyst containing 3.2% phosphorus showed the highest stability and productivity in propylene.

ÍNDICE

| | |
|---|----|
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Revisão Bibliográfica | 3 |
| 2.1. Petróleo e gás natural..... | 3 |
| 2.2. Gás de síntese e metanol..... | 5 |
| 2.3. Propeno: aplicações e mercado | 6 |
| 2.4. Histórico dos processos MTG e MTO..... | 8 |
| 2.5. Mecanismos da reação MTO | 10 |
| 2.5.1 Mecanismos “diretos” | 10 |
| 2.5.2 Mecanismo do <i>pool</i> de hidrocarbonetos | 14 |
| 2.6. Catalisadores | 16 |
| 2.6.1 Zeólitas..... | 16 |
| 2.6.2 HZSM-5 | 17 |
| 2.6.3 PHZSM-5 | 18 |
| 2.7. Efeito das variáveis relevantes para a reação MTO | 20 |
| 2.7.1 Teor de fósforo no catalisador..... | 20 |
| 2.7.2 Relação Sílica-Alumina (SAR) | 22 |
| 2.7.3 Temperatura de reação..... | 23 |
| 2.7.4 Velocidade espacial horária mássica do metanol (MWHSV)..... | 24 |
| 2.8. Desativação | 26 |
| 3. Materiais e Métodos | 28 |
| 3.1. Materiais | 28 |
| 3.2. Métodos | 28 |
| 3.2.1 Síntese dos catalisadores..... | 28 |
| 3.2.2 Caracterização dos catalisadores | 29 |
| 3.2.3 Testes Catalíticos..... | 32 |
| 4. Resultados e Discussão..... | 35 |
| 4.1. Caracterização dos catalisadores..... | 35 |
| 4.1.1 Composição química..... | 35 |
| <i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i> | 35 |

| | | |
|-------|--|----|
| 4.1.2 | Estrutura cristalina | 35 |
| | <i>Difração de raios-X (DRX)</i> | 35 |
| 4.1.3 | Propriedades texturais | 36 |
| | <i>Adsorção física de N₂</i> | 36 |
| 4.1.4 | Propriedades térmicas | 37 |
| | <i>Termogravimetria</i> | 37 |
| 4.1.5 | Acidez | 40 |
| | <i>Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)</i> | 40 |
| | <i>Decomposição de n-propilamina à temperatura programada (TPD-C₃H₇NH₂)</i> | 41 |
| 4.2. | Testes catalíticos | 42 |
| 4.2.1 | Efeito da MWHSV | 42 |
| 4.2.2 | Efeito do teor de fósforo | 47 |
| 4.2.3 | Efeito da temperatura de reação | 53 |
| 4.2.4 | Efeito da SAR | 60 |
| 5. | Conclusões | 63 |
| 6. | Sugestões de trabalhos futuros | 65 |
| 7. | Referências Bibliográficas | 66 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Evolução dos preços do gás natural e petróleo; base: set. 1999 = 100 | 3 |
| Figura 2.2. Principais derivados do propeno (LEITE, 2013)..... | 7 |
| Figura 2.3. Relação de preços propeno/eteno nos mercados americano e asiático (LEITE, 2013). | 7 |
| Figura 2.4. Diagramas de blocos simplificados das seguintes rotas: a) Processo MTG; b) Processo TIGAS; c) Processo MTO UOP / Norsk Hydro combinado com o processo de craqueamento de olefinas; d) Processo MTP Lurgi..... | 9 |
| Figura 2.5. Conversão de metanol a olefinas leves através da reação MTO..... | 10 |
| Figura 2.6. Exemplos de mecanismos “diretos” simplificados da conversão metanol/DME a olefinas ou a um precursor direto (adaptado de HAW <i>et al.</i> , 2003). ... | 11 |
| Figura 2.7. Diferentes rotas de formação do íon TMO a partir do equilíbrio metanol / DME (LESTHAEGHE <i>et al.</i> , 2007)..... | 13 |
| Figura 2.8. Conceito de Duplo Ciclo para a conversão do metanol sobre HZSM-5 | 14 |
| Figura 2.9. Mecanismo da cadeia lateral (adaptado de OLSBYE <i>et al.</i> , 2005)..... | 15 |
| Figura 2.10. Mecanismo da reação de pareamento (OLSBYE <i>et al.</i> , 2005)..... | 16 |
| Figura 2.11. Modelo de ressonância da hidroxila ácida das zeólitas (GUINET e RIBEIRO, 2004). | 17 |
| Figura 2.12. Estrutura MFI da HZSM-5, com destaque para a unidade pentasil e sua cadeia (adaptado de OLSON <i>et al.</i> , 1981). | 17 |
| Figura 2.13. Modelos propostos para interação do fósforo com os sítios ácidos de Brønsted da HZSM-5 (adaptado de XUE <i>et al.</i> , 2007)..... | 19 |
| Figura 2.14. Perfis de TPD-NH ₃ da HZSM-5 comercial e de PHZSM-5 (adaptado de TYNJÄLÄ e PAKKANEN, 1998). | 19 |
| Figura 2.15. Rendimento de propeno em função da temperatura da reação MTO empregando PHZSM-5 (adaptado de WANG <i>et al.</i> , 2010). | 22 |
| Figura 2.16. Conversão de metanol (X _{me}) e rendimentos (Y _i) de DME, eteno, propeno, butenos e butanos em função da temperatura (adaptado de WANG <i>et al.</i> , 2006)..... | 24 |
| Figura 2.17. Efeito do MWHSV na razão molar eteno/propeno e na conversão de metanol (adaptado de WU <i>et al.</i> , 2004). | 25 |
| Figura 3.1. Condições empregadas para calcinação das amostras..... | 29 |
| Figura 3.2. Unidade de testes catalíticos..... | 33 |
| Figura 4.1. Difractogramas dos catalisadores estudados. | 36 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.2. Propriedades texturais dos catalisadores estudados:..... | 37 |
| Figura 4.3. Perfis de perda de massa dos catalisadores calcinados: | 39 |
| Figura 4.4. Perfis de TPD-NH ₃ dos catalisadores estudados. | 40 |
| Figura 4.5. Perfis de dessorção de propeno em função da temperatura..... | 41 |
| Figura 4.6. Conversão de metanol em função do tempo de reação para diferentes MWHSV, empregando HZSM-5 a 500 °C..... | 42 |
| Figura 4.7. Produtividade instantânea em função do tempo de reação para diferentes MWHSV, empregando HZSM-5 a 500 °C..... | 43 |
| Figura 4.8. Distribuição de produtos em função do tempo, empregando HZSM-5 a 500 °C e MWHSV de 19 h ⁻¹ | 44 |
| Figura 4.9. Distribuição de produtos em função do tempo, empregando HZSM-5 a 500 °C e MWHSV de 38 h ⁻¹ | 44 |
| Figura 4.10. Distribuição de produtos em função do tempo, empregando HZSM-5 a 500 °C e MWHSV de 57 h ⁻¹ | 45 |
| Figura 4.11. Distribuição de produtos em função do tempo, empregando HZSM-5 a 500 °C e MWHSV de 73 h ⁻¹ | 45 |
| Figura 4.12. Conversão de metanol em função do tempo de reação para diferentes MWHSV, empregando 3,2PHZSM-5 a 500 °C..... | 46 |
| Figura 4.13. Produtividade instantânea em função do tempo de reação para diferentes MWHSV, empregando 3,2PHZSM-5 a 500 °C..... | 46 |
| Figura 4.14. Produtividade acumulada de propeno em função do teor de fósforo, empregando MWHSV de 19 h ⁻¹ a 500 °C..... | 47 |
| Figura 4.15. Rendimento de propeno em função do teor de fósforo e do tempo de reação, empregando MWHSV de 19 h ⁻¹ a 500 °C..... | 48 |
| Figura 4.16. Distribuição de produtos após 15 min de reação em função do teor de fósforo no catalisador, empregando MWHSV de 19 h ⁻¹ a 500 °C..... | 49 |
| Figura 4.17. Distribuição de produtos após 228 min de reação em função do teor de fósforo no catalisador, empregando MWHSV de 19 h ⁻¹ a 500 °C..... | 49 |
| Figura 4.18. Distribuição de produtos em função do tempo de reação, empregando 3,2PHZSM-5 e MWHSV de 19 h ⁻¹ a 500 °C..... | 50 |
| Figura 4.19. Distribuição de produtos em função do tempo de reação, empregando 5,0PHZSM-5 e MWHSV de 19 h ⁻¹ a 500 °C..... | 51 |
| Figura 4.20. Conversão de metanol em função do tempo de reação para diferentes teores de fósforo, empregando MWHSV de 19 h ⁻¹ a 500 °C. | 51 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.21. Razão molar propeno/eteno em função do tempo de reação para diferentes teores de fósforo, empregando MWHSV de 19 h ⁻¹ a 500 °C. | 53 |
| Figura 4.22. Produtividade acumulada de propeno em função da temperatura, empregando MWHSV de 19 h ⁻¹ | 53 |
| Figura 4.23. Distribuição de produtos após 15 min de reação em função da temperatura, empregando HZSM-5 e MWHSV de 19 h ⁻¹ | 54 |
| Figura 4.24. Distribuição de produtos após 228 min de reação em função da temperatura, empregando HZSM-5 e MWHSV de 19 h ⁻¹ | 55 |
| Figura 4.25. Distribuição de produtos após 15 min de reação em função da temperatura, empregando 3,2PHZSM-5 e MWHSV de 19 h ⁻¹ | 56 |
| Figura 4.26. Distribuição de produtos após 228 min de reação em função da temperatura, empregando 3,2PHZSM-5 e MWHSV de 19 h ⁻¹ | 56 |
| Figura 4.27. Razão molar propeno/eteno em função do tempo de reação e da temperatura, empregando HZSM-5 e MWHSV de 19 h ⁻¹ | 58 |
| Figura 4.28. Razão molar propeno/eteno em função do tempo de reação e da temperatura, empregando 3,2PHZSM-5 e MWHSV de 19 h ⁻¹ | 58 |
| Figura 4.29. Rendimento de eteno + propeno em função do tempo de reação e da temperatura, empregando HZSM-5 e MWHSV de 19 h ⁻¹ | 59 |
| Figura 4.30. Rendimento de eteno + propeno em função do tempo de reação e da temperatura, empregando 3,2PHZSM-5 e MWHSV de 19 h ⁻¹ | 59 |
| Figura 4.31. Rendimento de propeno em função do tempo de reação e da SAR, empregando MWHSV de 19 h ⁻¹ a 500 °C. | 60 |
| Figura 4.32. Conversão de metanol em função do tempo de reação e da SAR, empregando MWHSV de 19 h ⁻¹ a 500 °C. | 61 |
| Figura 4.33. Distribuição de produtos após 15 min de reação em função da SAR, empregando MWHSV de 19 h ⁻¹ a 500 °C. | 61 |
| Figura 4.34. Razão molar propeno/eteno em função do tempo de reação e da SAR, empregando MWHSV de 19 h ⁻¹ a 500 °C. | 62 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 2.1. Estimativas das reservas mundiais de <i>shale gas</i> (ANP, 2012)..... | 5 |
| Tabela 4.1. Composição química dos catalisadores estudados. | 35 |
| Tabela 4.2. Propriedades texturais dos catalisadores estudados..... | 37 |
| Tabela 4.3. Resultado termogravimétrico para os catalisadores calcinados. | 38 |
| Tabela 4.4. Propriedades ácidas dos catalisadores estudados (TPD-NH ₃). | 41 |
| Tabela 4.5. Propriedades ácidas dos catalisadores estudados (TPD-C ₃ H ₇ NH ₂). | 42 |
| Tabela 4.6. Conversão de metanol empregando HZSM-5 e MWHSV de 19 h ⁻¹ | 55 |
| Tabela 4.7. Conversão de metanol empregando 3,2HZSM-5 e MWHSV de 19 h ⁻¹ | 57 |

1. Introdução

Olefinas leves são componentes vitais na indústria petroquímica. Assim como o eteno, o propeno constitui uma importante matéria-prima para a produção de variadas *commodities*; dentre elas, plásticos de polipropileno, acrilonitrila e óxido de propileno. Em 2011, o consumo mundial de propeno foi de 79 milhões de toneladas (CARR, 2012) e um crescimento de demanda próximo a 5% a.a. é esperado até 2015 (NEXANT, 2011). Com a baixa oferta de propeno e o aumento da produção mundial de eteno, o preço do propeno já superou o do eteno em importantes mercados, como EUA e Ásia, o que evidencia a necessidade de se estimular sua produção.

Tradicionalmente, esses compostos são obtidos por craqueamento a vapor e por craqueamento catalítico fluido de frações de petróleo bruto. Entretanto, as reservas de petróleo mundiais, finitas, não serão capazes de suprir a crescente demanda em petroquímicos, em particular, poliolefinas. Nesse sentido, novas linhas de pesquisa têm sido desenvolvidas no que diz respeito a tecnologias baseadas em matérias-primas alternativas. Em virtude das recentes descobertas de grandes reservas de gás de folhelho (*shale gas*), principalmente nos EUA, a petroquímica baseada no gás natural tem se fortalecido nos últimos anos.

Na conversão de materiais brutos a olefinas, a reação MTO (*methanol to olefins*) tem ganhado interesse após as duas crises do petróleo, na década de 70, quando foi descoberta. Em 1985, o processo desenvolvido pela Mobil denominado MTG (*methanol to gasoline*) foi testado comercialmente na Nova Zelândia, resultando na produção de 14500 barris por dia de gasolina de elevado índice de octanagem. Atualmente, há dois processos comerciais no que se refere à conversão do metanol a olefinas leves: o primeiro foi desenvolvido pelas companhias UOP e Norsk Hydro, baseado em catalisadores de silicoaluminofosfato (SAPO-34), e o segundo, desenvolvido pela Lurgi, também conhecido como MTP (*methanol to propylene*) que usa zeólita HZSM-5.

Uma série de catalisadores já foi testada na reação de transformação do metanol a hidrocarbonetos, com destaque para a zeólita microporosa HZSM-5 e a peneira molecular do tipo SAPO-34. Estudam-se formas de se melhorar a estabilidade catalítica e o rendimento em olefinas leves, seja por meio de otimizações dos parâmetros operacionais (como temperatura, velocidade espacial, pressão parcial de reagente, etc.), seja por meio de modificações na estrutura do catalisador pós-síntese, como é o caso da incorporação de elementos químicos.

Sabe-se que a adição de fósforo à zeólita HZSM-5 é responsável pela diminuição da densidade ou da força de seus sítios ácidos mais fortes, associados à produção de compostos mais pesados. Dessa forma, muitos estudos vêm sendo realizados com o objetivo de se entender a interação do fósforo com a estrutura zeolítica e de que forma esta é capaz de influenciar as propriedades catalíticas durante a reação MTO. Outro importante parâmetro que influencia a acidez da zeólita e, por conseguinte, a distribuição dos produtos de reação é a razão sílica-alumina (SAR) da zeólita. Diferenças na síntese do catalisador podem significar maiores ou menores densidades de sítios ácidos.

O presente trabalho teve como objetivo geral avaliar o desempenho da HZSM-5 e da HZSM-5 modificada por fósforo na conversão de metanol a olefinas leves, especialmente propeno. O desempenho dos catalisadores com determinados teores de fósforo foi comparado, analisando-se a influência de duas condições reacionais: temperatura e velocidade espacial horária mássica do reagente. Buscou-se o teor ótimo de fósforo no catalisador, bem como as condições que maximizassem o rendimento no produto de interesse. Por último, avaliou-se a influência da razão sílica-alumina da zeólita na performance catalítica.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Petróleo e gás natural

Em geral, materiais brutos primários são substâncias encontradas na natureza e que não tenham sofrido mudanças químicas após terem sido recuperados. Petróleo e gás natural são os materiais brutos básicos para a manufatura de petroquímicos, enquanto os secundários podem ser hidrocarbonetos leves, como o metano e etano, ou misturas de hidrocarbonetos pesados, como a nafta e o gasóleo. A Figura 2.1 representa a evolução dos preços do petróleo e do gás natural no mercado internacional nos últimos 15 anos. Os comportamentos apresentados ilustram o fortalecimento da petroquímica baseada no gás natural, principalmente nos EUA, e sugerem a necessidade de alternativas às rotas convencionais dependentes de petróleo.

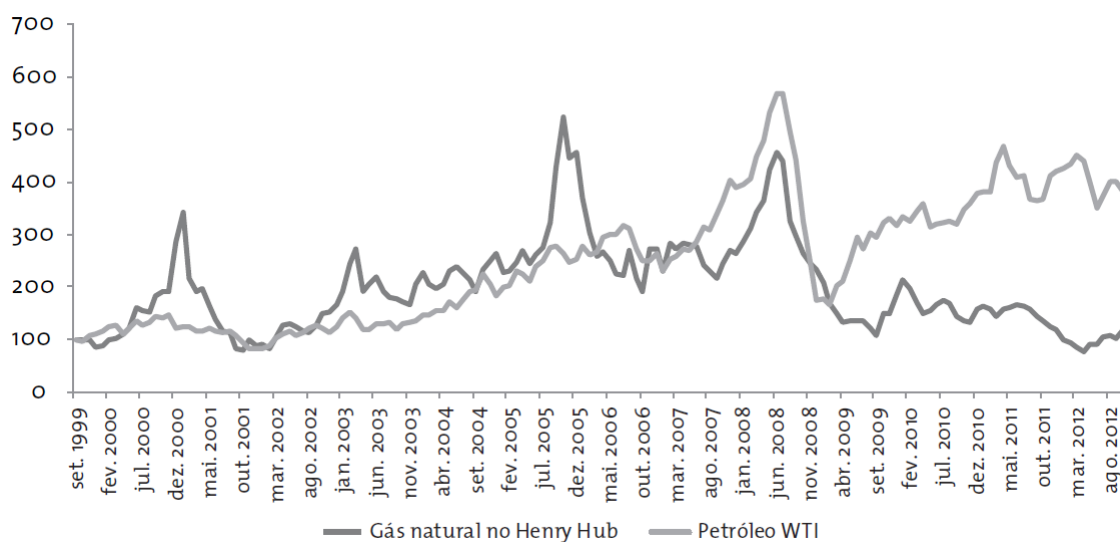


Figura 2.1. Evolução dos preços do gás natural e petróleo; base: set. 1999 = 100 (LAGE *et al.*, 2013).

Estudos apontam que o gás natural terá uma parcela mais importante no fornecimento de energia no Brasil nas próximas décadas. Estimativas do Plano Decenal de Expansão de Energia 2021 (PDE 2021) indicam uma participação do gás natural na matriz energética além dos 10,2% de 2010. Largamente associado com a produção de petróleo, o uso do gás natural se expandirá com a operação dos campos do pré-sal e com a maior extensão das redes de distribuição de gás. Estima-se que a produção dos campos

de gás natural a serem desenvolvidos na camada do pré-sal corresponda a 20% da produção de petróleo no país.

As reservas provadas de gás natural do país totalizam 459,4 bilhões de m³ e estão localizadas principalmente no mar. Com relação à distribuição regional, os estados do Rio de Janeiro, do Espírito Santo e de São Paulo concentram 76,9% das reservas provadas (Anuário Estatístico da ANP, 2012).

Em 2010, o fornecimento de gás no Brasil foi de 61,7 de milhões m³ por dia, dos quais 45% foram produzidos domesticamente, 43% importados da Bolívia (via Gasoduto Bolívia-Brasil – Gasbol) e 12%, importados de Trinidad e Tobago e Nigéria, na forma de gás natural liquefeito (LNG). No período de 2000-2010, a produção local cresceu numa taxa de 5% por ano e o maior crescimento deriva fundamentalmente da produção *offshore*. Enquanto isso, as importações da Bolívia cresceram a uma taxa de 16% por ano, sob um contrato de 20 anos entre os dois países (ERNST & YOUNG TERCO, 2011). O contrato será renegociado em 2019, quando se estima que a produção de gás natural no Brasil alcance 176 milhões de m³ por dia, o que permitirá um maior poder de barganha do país frente à Bolívia.

Durante a década de 2010-2020, em adição aos campos do pré-sal a serem desenvolvidos, dois novos campos devem se tornar operacionais: o campo de Mexilhão, de gás não associado, na Bacia de Santos (com reserva de 70 bilhões de m³ e produção estimada de 10 milhões de m³ por dia) e o campo de Camarupim, na Bacia do Espírito Santo (também com produção estimada de 10 milhões de m³ por dia).

Espera-se que, nessa década, novas áreas de produção de *shale gas* sejam exploradas na União Europeia, Estados Unidos e Ásia, mas ainda há muita incerteza no que diz respeito ao volume provável de extração e aos custos de produção. Atualmente, o Brasil aparece como o décimo maior detentor de reservas de gás de folhelho tecnicamente recuperáveis do mundo (ANP, 2012). O possível desenvolvimento da produção desse gás não convencional no país traz boas perspectivas para a indústria gás-intensiva nacional. A Tabela 2.1 apresenta estimativas das reservas mundiais de *shale gas* que podem ser exploradas por meio de tecnologias atuais.

Tabela 2.1. Estimativas das reservas mundiais de *shale gas* (ANP, 2012).

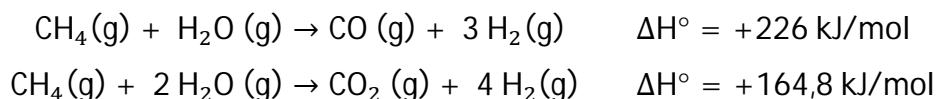
| País | Reservas de <i>shale gas</i> tecnicamente recuperáveis (trilhões de m ³) |
|---------------------|--|
| China (1°) | 36,10 |
| Estados Unidos (2°) | 24,40 |
| Argentina (3°) | 21,91 |
| México (4°) | 19,28 |
| África do Sul (5°) | 13,73 |
| Brasil (10°) | 6,40 |
| Bolívia (18°) | 1,36 |

2.2. Gás de síntese e metanol

O gás de síntese se refere geralmente a uma mistura de CO e H₂. A razão entre hidrogênio e monóxido de carbono varia de acordo com o tipo de alimentação, o tipo de produção e a finalidade do uso do gás. Há muitas rotas de produção de gás de síntese, mas a principal é a reforma a vapor do gás natural, quando disponível em reservatórios de gás (gás não associado) ou de petróleo (gás associado).

O primeiro passo na produção do gás de síntese é o tratamento do gás natural para remover H₂S. O gás purificado é então combinado ao vapor e introduzido ao primeiro reator (reformador primário). A razão vapor / gás natural pode variar de 4 a 5, dependendo da composição do gás natural (ele pode conter etano e outros hidrocarbonetos mais pesados) e da pressão utilizada.

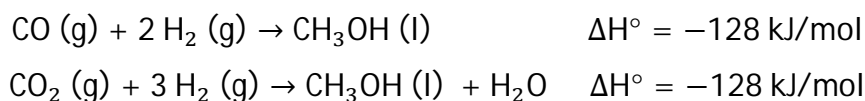
A temperatura e pressão empregadas variam nas faixas de 700-800 °C e 30-50 atm, respectivamente. A reação ocorre sobre um catalisador promovido de níquel e é favorecida a altas temperaturas, baixas pressões e uma alta razão vapor / carbono. Essas condições favorecem a reação do metano e garantem uma mistura rica em hidrogênio. As principais reações de reforma a vapor são:



Essa rota é muito utilizada quando o gás natural é abundante e barato, como nos casos da Arábia Saudita e Estados Unidos. Outras opções são a reforma a vapor da nafta

(mais comum na Europa) e a oxidação parcial não catalítica de hidrocarbonetos (com menor razão H₂/CO).

Para a produção de metanol, essa mistura pode ser utilizada diretamente, sem nenhum tratamento adicional, exceto pelo ajuste da razão H₂/ (CO + CO₂) para aproximadamente 2:1, uma vez que a razão do gás de síntese a partir do gás natural é de 3:1. Esse ajuste é muitas vezes alcançado ao se combinar o processo de reforma a vapor com a reforma autotérmica (reforma combinada). Se a reforma autotérmica é adicionada, oxigênio puro deve ser empregado (essa é a principal diferença entre o reformador secundário no caso de produção de amônia, onde ar é utilizado para fornecer o nitrogênio necessário). Nota-se um alto custo para esse processo, devido à unidade de separação de ar. As reações a seguir são representativas da síntese de metanol:



2.3. Propeno: aplicações e mercado

As olefinas leves são os mais importantes blocos de construção da indústria química. A dupla ligação presente nas moléculas as torna quimicamente reativas, permitindo uma grande variedade de reações químicas e, por conseguinte, de produtos.

O propeno, ou propileno, é um petroquímico básico usado como matéria-prima para grande variedade de polímeros e intermediários químicos, que geram um amplo espectro de aplicações finais na indústria automobilística, de construção civil, bens duráveis e não duráveis, embalagens, área médica e aparelhos eletrônicos (LEITE, 2013). Seu consumo mundial, em 2011, foi de 79 milhões de toneladas (CARR, 2012) e espera-se um crescimento de demanda próximo a 5% a.a. até 2015 (NEXANT, 2011).

A Figura 2.2 representa a cadeia produtiva do propeno, destacando seus principais derivados no cenário mundial.

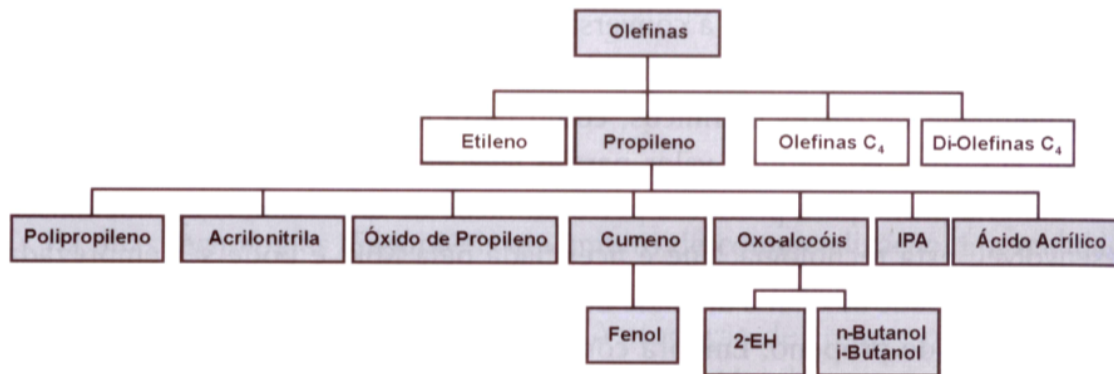


Figura 2.2. Principais derivados do propeno (LEITE, 2013).

Até a década passada, a grande demanda de derivados do propeno era suprida pelas fontes convencionais, como o craqueamento a vapor e o craqueamento catalítico fluido (FCC). O fortalecimento do craqueamento de etano no Oriente Médio e as descobertas recentes de grandes reservas de gás natural de folhelho nos Estados Unidos apontam um cenário deficitário para o suprimento do propeno. Isso se dá devido à baixa produção de propeno como subproduto em unidades de pirólise de cargas leves gasosas, acompanhada da alta produção de eteno. Por esse motivo, a oferta de propeno nos EUA tem declinado nos últimos anos, fazendo o preço desse composto superar o de eteno, fato não muito comum historicamente (Figura 2.3). Na realidade, a previsão para os próximos anos é de preços de propeno ainda maiores nos mercado americano e europeu.

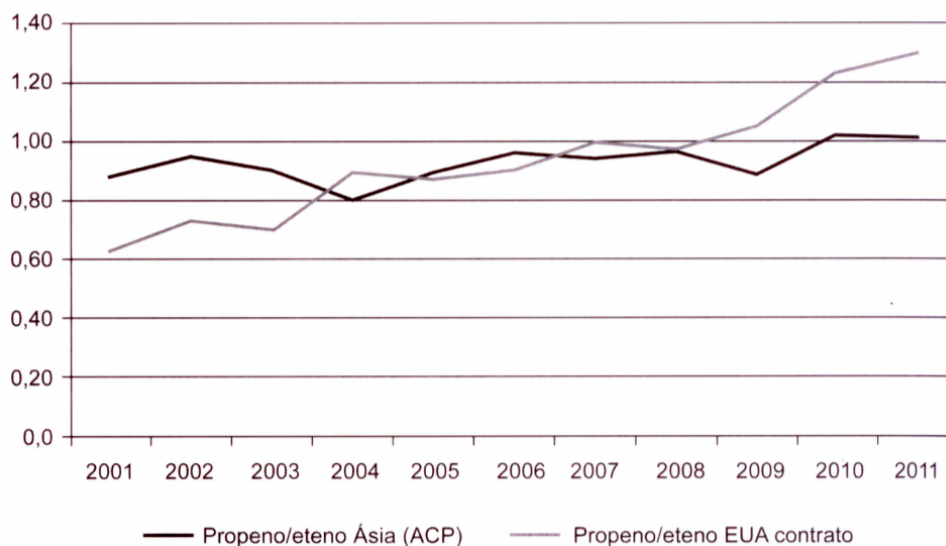


Figura 2.3. Relação de preços propeno/eteno nos mercados americano e asiático (LEITE, 2013).

Outro fator impactante à produção americana de propeno é a redução gradual da capacidade produtiva do FCC, devido ao menor consumo de gasolina. A diminuição da demanda desse combustível é consequência direta do aumento da adição de álcool ao seu *pool*, bem como da melhor eficiência dos motores automotivos. A fim de aumentar a produção de propeno nas unidades americanas de FCC, esperam-se sobrecrequeamentos da nafta através de processos mais severos e modificações no sistema catalítico. Para isso, é necessário explorar as folgas existentes nos conversores de FCC e que sejam disponíveis sistemas de fracionamento e purificação de propeno na refinaria. A maioria de unidades de FCC da Petrobras dispõe de torre fracionadora de propano/propeno. No Brasil, mais de um terço do propeno produzido é oriundo do parque de refino, sendo sua capacidade produtiva atual maior que 1,1 milhões de toneladas/ano (LEITE, 2013).

2.4. Histórico dos processos MTG e MTO

O processo de produção de hidrocarbonetos sobre zeólitas ácidas (especialmente HZSM-5) tem recebido atenção nos âmbitos acadêmico e industrial desde sua descoberta, na década de 1970. Em 1985, o processo MTG foi comercializado na Nova Zelândia, onde a Mobil, em parceria com o governo neozelandês, construiu uma planta de produção de 14500 barris por dia (OLSBYE *et al.*, 2012). Mais tarde, a Haldor Topsøe A/S demonstrou em uma planta piloto seu processo integrado de síntese de gasolina (TIGAS), também baseado em zeólitas HZSM-5 e no qual as sínteses de gasolina e metanol eram integradas em um *loop* (TOPP-JØRGENSEN, 1988).

Evidenciou-se, assim, que o metanol podia ser convertido em olefinas da faixa C2-C8, dependendo das condições de reação. Já na década de 1990, a UOP, em parceria com a Norsk Hydro, desenvolveu o processo MTO baseado em catalisadores do tipo SAPO-34, empregando reatores de leito fluidizado a baixas pressões (VORA *et al.*, 1997). O aumento das seletividades de eteno e propeno desse processo ainda seria atingido ao combiná-lo com o processo de craqueamento de olefinas (PCO) desenvolvido pela Total Petrochemicals e UOP. Entretanto, nessa época, a comercialização das rotas até então testadas não era possível devido ao alto preço do metanol e à complexidade dos sistemas de reação requeridos.

A produção de propeno a partir do metanol começou a se tornar tecnicamente viável em 1999, quando a Lurgi optou pela utilização de uma zeólita própria como catalisador (HZSM-5 com altos teores de silício) e iniciou testes de otimização em uma

planta piloto. Uma unidade de demonstração foi então construída na Noruega para avaliar se o tempo de vida do catalisador sob condições realísticas era longo o suficiente para tornar o processo economicamente viável. O objetivo principal foi atingido e a produção de propileno-glicol através da conversão MTP (*methanol to propylene*) também foi comprovada (INTRATEC, 2013).

Recentemente, em 8 de agosto de 2010, em Baotou, na China, a primeira unidade comercial de DMTO (processo MTO desenvolvido por pesquisadores do DICP - Dalian Institute of Chemical Physics), com uma capacidade de produção de 600.000 toneladas de olefinas leves por ano provou ser um sucesso em seu primeiro processo de comissionamento operacional (DNL, 2013).

A Figura 2.4 ilustra os esquemas simplificados de algumas das rotas mencionadas anteriormente.

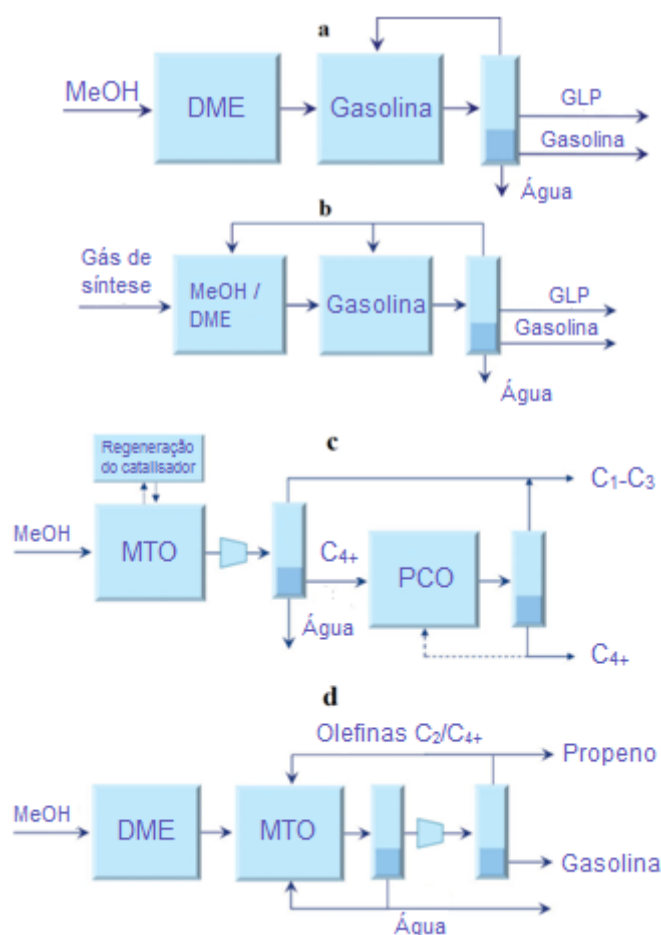


Figura 2.4. Diagramas de blocos simplificados das seguintes rotas: a) Processo MTG; b) Processo TIGAS; c) Processo MTO UOP / Norsk Hydro combinado com o processo de craqueamento de olefinas; d) Processo MTP Lurgi (adaptado de OLSBYE *et al.*, 2012).

2.5. Mecanismos da reação MTO

Na busca pelo controle e melhoria da seletividade dos produtos de interesse, é essencial um entendimento detalhado do mecanismo da reação MTO. A literatura é repleta de diferentes sugestões, incertas e muitas vezes conflitantes (LESTHAEGHE, 2007). Ao longo de 40 anos, mais de 20 diferentes mecanismos foram propostos (STØCKER *et al.*, 1999), muitos dos quais incapazes de explicar todas as lacunas existentes. A Figura 2.5 é uma representação esquemática de toda a rota reacional, desde a reforma do gás natural até a formação de coque.

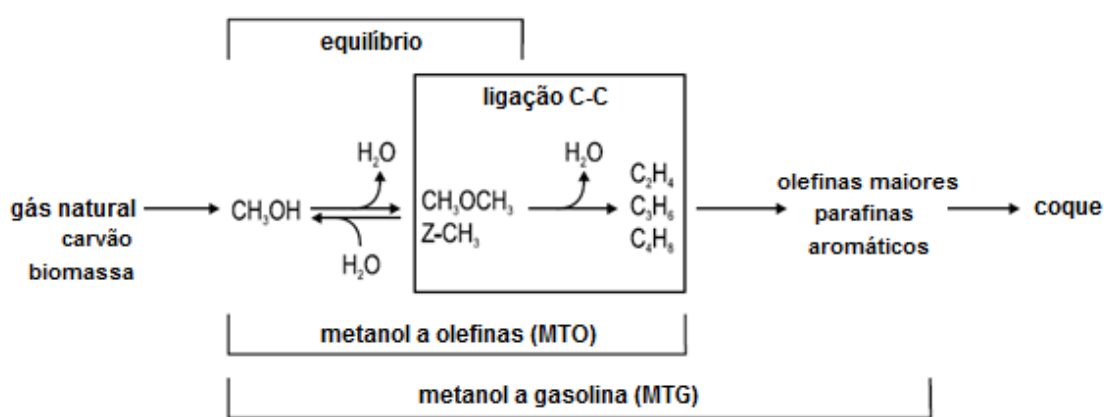


Figura 2.5. Conversão de metanol a olefinas leves através da reação MTO

(adaptado de LESTHAEGHE, 2007).

De acordo com Haw *et al.* (2003), a reação MTO pode ser dividida em 5 estágios. O primeiro, e relativamente simples, é o equilíbrio entre metanol, dimetiléter (DME) e água. A segunda etapa corresponde a um período de indução cinética no catalisador puro, que precede a formação de hidrocarbonetos a partir do metanol e DME. O terceiro, que consiste no principal passo, é a formação do primeiro produto hidrocarboneto. Nesse contexto, se dá a maior questão acerca do mecanismo da reação MTO: como surge a primeira ligação C-C, partindo-se de uma espécie C1. As etapas seguintes, também ilustradas na Figura 2.5, são a conversão de olefinas leves a uma mistura de outros hidrocarbonetos e a formação de coque.

2.5.1 Mecanismos “diretos”

Os primeiros estudos centravam-se, principalmente, na formação “direta” de olefinas leves a partir do metanol, DME e outros derivados de apenas um carbono.

Inicialmente, sugeriu-se que o metanol seria ativado no catalisador para formar um íon carbênio (CH_3^+) ou carbeno ($:\text{CH}_2$). Variações desses mecanismos aparecem na literatura e duas delas são ilustradas na Figura 2.6 a, b.

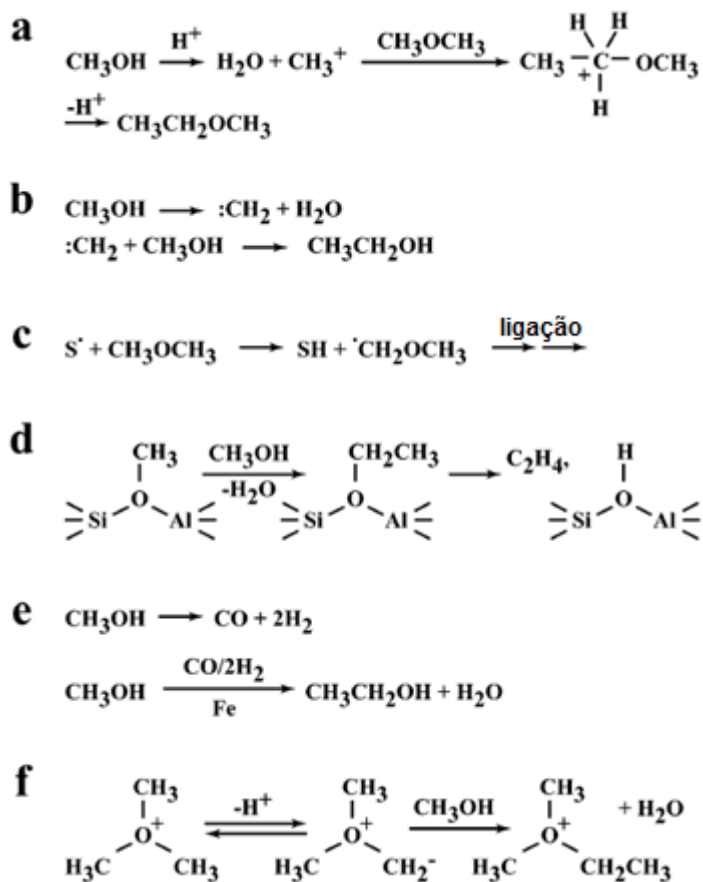


Figura 2.6. Exemplos de mecanismos “diretos” simplificados da conversão metanol/DME a olefinas ou a um precursor direto (adaptado de HAW *et al.*, 2003).

As rotas ilustradas na Figura 2.6 para a formação da primeira ligação C-C podem ser descritas conforme a seguir:

- Uma rota mostrando o íon carbênio alquilando o dimetiléter para formar o íon carbônio;
- Um dos vários caminhos propostos para o carbeno;
- Uma simplificação de uma das muitas rotas por radical livre. S^\bullet é um radical superficial não especificado;
- Um processo de crescimento de cadeia alcóxi ocorrendo em um sítio da rede;
- Um dos mecanismos propostos envolvendo CO, mostrando um papel para impurezas com metais de transição.
- Uma rota simplificada do íon de oxônio.

Estudos prévios acerca da rota do carbeno provaram uma relativa instabilidade desse íon, bem como uma barreira energética extremamente alta (SINCLAIR *et al.*, 1997). Por esse motivo, as taxas de formação de carbeno coordenado à rede são muito baixas (LESTHAEGHE, 2007). Muitas rotas de radicais livres foram propostas em um primeiro momento (Figura 2.6 c). O metanol pode reagir com os sítios ácidos da zeólita para formar espécies metóxi ligadas à rede (metoxônio) (FORESTER *et al.*, 1987; MURRAY *et al.*, 1993), mas o processo de crescimento da cadeia metóxi na Figura 2.6 d nunca foi observado.

No processo Fischer-Tropsch, CO e H₂ reagem em catalisadores de ferro ou outros metais de transição para formar alcanos lineares. Pequenas quantidades de CO são encontradas nas correntes de produto dos reatores MTO e MTG e ferro é uma impureza em muitos catalisadores (Figura 2.6 e). Em um gama de mecanismos propostos, CO foi considerado tanto um intermediário quanto um cocatalisador na conversão do metanol. Estudos mostraram, no entanto, que a taxa de reação era invariante à adição de CO e quando ¹³CO era adicionado ao ¹²CH₃OH reagente, nenhum ¹³C foi incorporado aos produtos hidrocarbonetos (MUNSON *et al.*, 1991).

A partir do equilíbrio metanol / DME, foi proposta a formação direta do íon trimetiloxônio (TMO) por ataque nucleofílico pelo DME adsorvido a espécies metóxidas ligadas à rede (Figura 2.7 c) ou através da correção de DME e metanol (TAJIMA *et al.*, 1998; BLASZKOWSKI *et al.*, 1997), conforme a Figura 2.7 b. TMO também poderia ser formado através da correção de duas moléculas de DME (Figura 2.7 a).

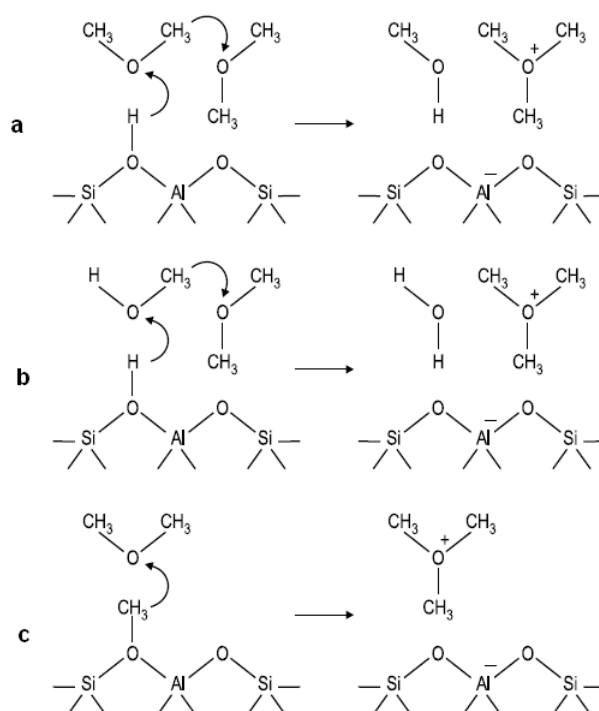


Figura 2.7. Diferentes rotas de formação do íon TMO a partir do equilíbrio metanol / DME (LESTHAEGHE *et al.*, 2007).

Uma vez gerado, o TMO pode ser desprotonado por um sítio básico adjacente para formar metileto de dimetiloxônio (DOMY) (LESTHAEGHE *et al.*, 2006). A próxima etapa, de formação da primeira ligação C-C, poderia ser um rearranjo intramolecular de Stevens a metil-etil-éter ou uma metilação intermolecular ao íon etildimetiloxônio (Figura 2.6 f). Metileto de metiloxônio (MOMY) também é um intermediário sugerido. Dimetiléter adsorvido poderia formar o íon dimetiloxônio e, em seguida, ser desprotonado a MOMY (DEWAELE *et al.*, 1999). Um rearranjo de Stevens levaria a etanol, formando a requerida ligação C-C. Entretanto, as duas rotas sugeridas mostraram-se impossíveis devido à elevada energia das espécies íoneto. De forma geral, a ponte de hidrogênio é insuficientemente básica para formar os íonetos desejados.

Assim, analisando as conclusões a respeito dos diversos mecanismos apresentados, é possível afirmar que não há nenhuma rota “direta” que leve à produção de olefinas leves. De fato, estudos recentes comprovam essa teoria (LESTHAEGHE *et al.*, 2006; MARCUS *et al.*, 2006).

2.5.2 Mecanismo do *pool* de hidrocarbonetos

Alternativamente aos mecanismos “diretos”, estudiosos propuseram o mecanismo do *pool* de hidrocarbonetos (HAAG *et al.*, 1984; HOELDERICH *et al.*, 1984; DESSAU, 1986; DAHL *et al.*, 1986; KOLBOE *et al.*, 1986), que vem ganhando cada vez mais aceitação. O *pool* de hidrocarbonetos ainda não é totalmente definido, mas, nos últimos anos, ficou claro o papel dos metilbenzenos em seu mecanismo. Mole *et al.* (1983) observaram que o tolueno atuava como um cocatalisador na reação de metanol a hidrocarbonetos e Mikkelsen *et al.* (2000) notaram uma mistura isotópica dos produtos olefínicos com a alimentação de tolueno ^{12}C e metanol ^{13}C , ao empregarem HZSM-5. Mais recentemente, outros autores provaram a importância dos polimetilbenzenos no *pool* de hidrocarbonetos e na formação de olefinas (ARSTAD *et al.*, 2001; SASSI *et al.*, 2002).

Hoje, acredita-se que alcenos e aromáticos são ambos metilados com metanol ou DME para formar hidrocarbonetos maiores e subsequentemente craqueados ou dealquilados para formar alcenos leves e regenerar os compostos iniciadores (ERICHSEN *et al.*, 2013). Essa divisão entre as duas classes de intermediários é, muitas vezes, mencionada como o conceito do Duplo Ciclo (Figura 2.8). Os dois ciclos são relacionados: alcenos maiores podem sofrer ciclizações e transferências de hidrogênio levando à formação de aromáticos e alcanos, enquanto os aromáticos podem contribuir para a formação de alcenos leves, que fazem parte do ciclo dos alcenos.

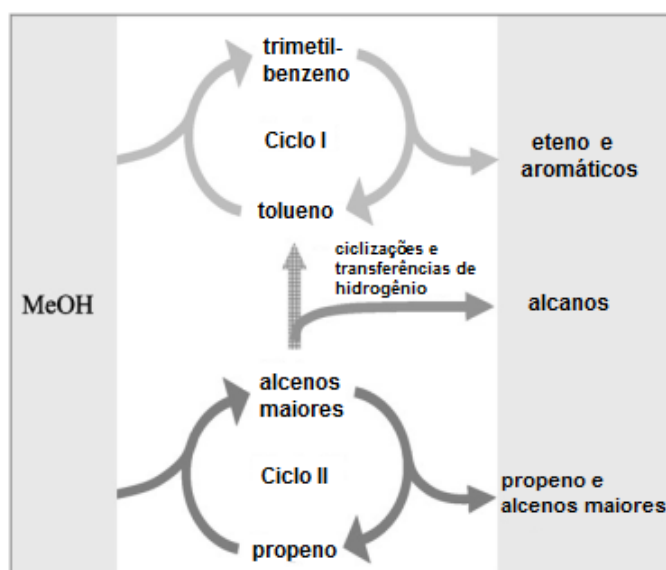


Figura 2.8. Conceito de Duplo Ciclo para a conversão do metanol sobre HZSM-5 (adaptado de BJØRGEN *et al.*, 2007).

Estudos mais detalhados apontaram uma reatividade mais elevada para os hexametilbenzenos (hexaMB) em relação aos polimetilbenzenos menores (SASSI *et al.*, 2002; BJØRGEN *et al.*, 2003). Sob condições de metilação, os hexaMB podem tomar um íon CH_3^+ e formar o íon heptametilbenzênio (heptaMB⁺). As possíveis rotas reacionais para esse íon são função da força ácida da zeólita (OLSBYE *et al.*, 2005). Duas rotas principais foram propostas: o mecanismo da cadeia lateral e o da reação de “pareamento”.

No esquema da reação da cadeia lateral, cadeias de alquila laterais são construídas a partir da metilação da ligação dupla formada pela desprotonação do grupo metila no íon heptaMB⁺ (Figura 2.9). O grupo etila resultante no anel benzênico é subsequentemente dealquilado como eteno. A formação do propeno também é representada, enquanto a formação do buteno não é, devido ao impedimento estérico (ARSTAD *et al.*, 2004).

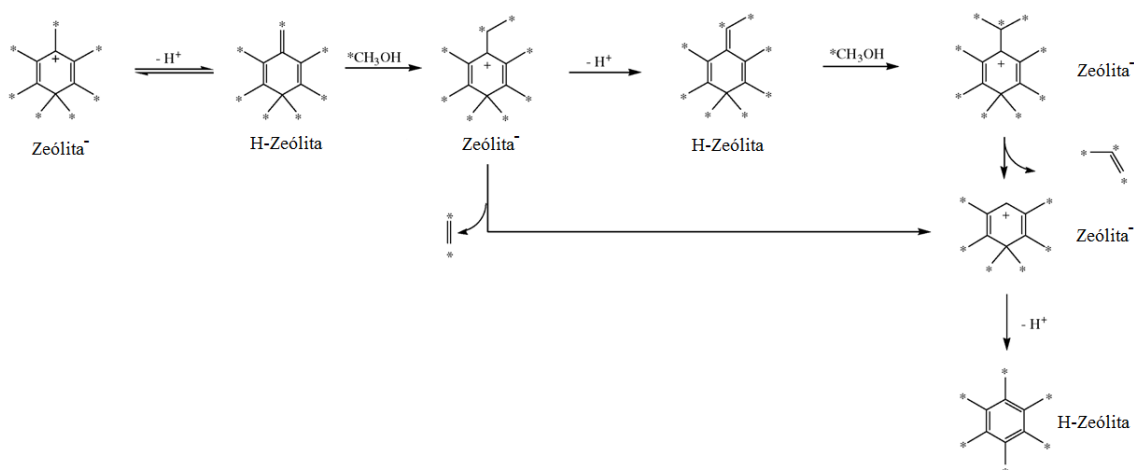


Figura 2.9. Mecanismo da cadeia lateral (adaptado de OLSBYE *et al.*, 2005).

Na reação de pareamento (Figura 2.10), contudo, as cadeias de alquila laterais são formadas por contração / expansão do anel aromático. Ao comparar a cinética de ambas as rotas, Wang *et al.* (2012) confirmaram que o mecanismo de pareamento não está envolvido na reação MTO e o mecanismo da cadeia lateral parece ser mais plausível.

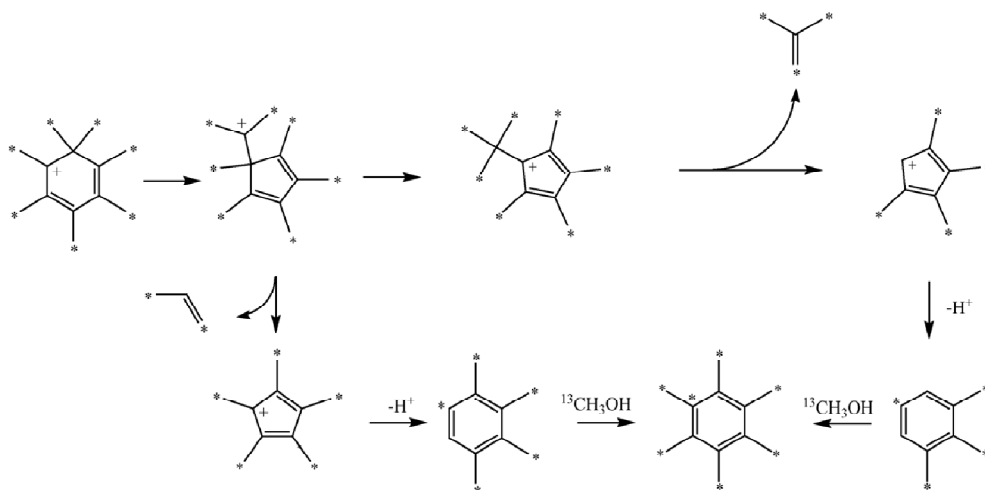


Figura 2.10. Mecanismo da reação de pareamento (OLSBYE *et al.*, 2005).

2.6. Catalisadores

2.6.1 Zeólitas

A história das zeólitas começou há 250 anos, quando o mineralogista sueco Crønstedt descobriu um mineral que inchava e liberava vapor d'água ao ser aquecido por uma chama. A essa família de aluminossilicatos hidratados, Crønstedt deu o nome de zeólita (em grego, *pedra que ferve*). De lá para cá, mais de 130 zeólitas já foram sintetizadas por especialistas, permitindo que sejam utilizadas em muitas áreas de aplicação, de acordo com suas estruturas. Zeólitas são estruturas cristalinas, que contêm poros e cavidades de dimensões moleculares. Estão sujeitas à adsorção de moléculas de certos tamanhos, rejeitando aquelas de maiores dimensões. Por esse motivo, esses materiais são também conhecidos como peneiras moleculares, sendo utilizados para diversos processos comerciais de separação baseados no conceito de seletividade de forma (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

Empregados em reações de catálise desde o final da década de 1950, os catalisadores zeolíticos podem ser ácidos, básicos, ácido-básicos, redox ou bifuncionais. Na conversão MTO, a catálise é ácida e a formação dos produtos hidrocarbonetos se dá por meio dos centros protônicos (RABO, 1993). A acidez protônica está associada, principalmente, aos grupos hidroxila em ponte, Al(OH)Si, conforme a Figura 2.11. A forte interação entre O e Al enfraquece a ligação OH, o que aumenta a força ácida do próton.

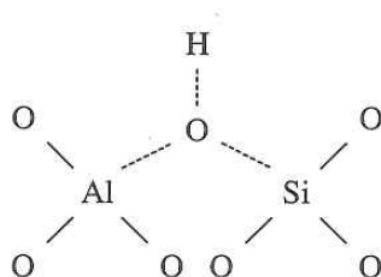


Figura 2.11. Modelo de ressonância da hidroxila ácida das zeólitas (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

2.6.2 HZSM-5

Patenteada pela Mobil em 1975, a HZSM-5 ou ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5) é uma zeólita de poros médios, com sistema de canais tridimensional constituído de canais elípticos, com abertura de $5,6 \times 5,3 \text{ \AA}$, e sinuosos, com abertura de $5,5 \times 5,1 \text{ \AA}$. Com fórmula química $M_nAl_nSi_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O$ (onde M é o cátion de valência e $n < 27$) e tipo de rede conhecido por HMFI ou MFI, possui elevada razão Si/Al, sendo utilizada na isomerização de aromáticos, no craqueamento e na separação de hidrocarbonetos, bem como na conversão de metanol a gasolina e olefinas.

Faz parte da família pentasil de zeólitas, isto é, unidades de 8 anéis cujos 5 vértices são Si ou Al ligados na forma tetraédrica (SiO_4 ou AlO_4). Tais blocos são ligados em cadeias, que, por sua vez, interconectam-se para formar camadas, conforme ilustrado na Figura 2.12.

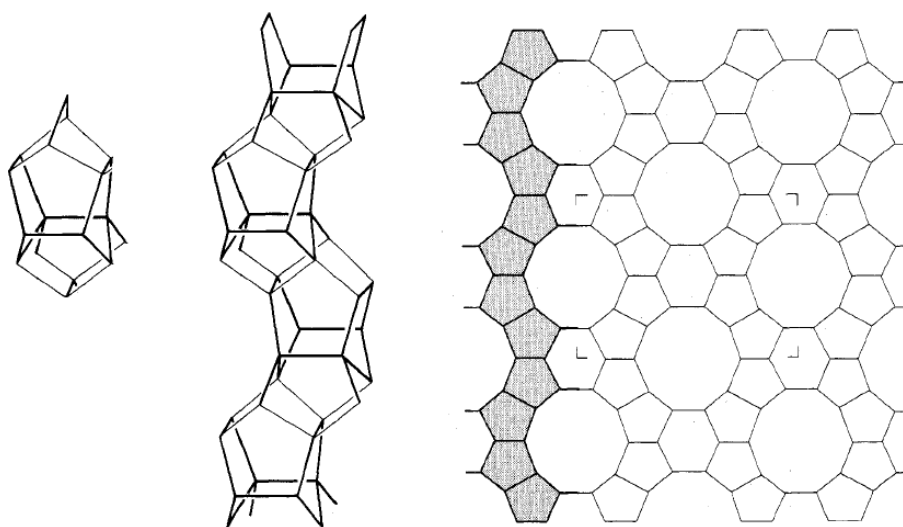


Figura 2.12. Estrutura MFI da HZSM-5, com destaque para a unidade pentasil e sua cadeia (adaptado de OLSON *et al.*, 1981).

A HZSM-5 tem canais tridimensionais formados por anéis de 10 oxigênios, que garantem efeitos estéricos mais acentuados que em outras estruturas de poros maiores. Inúmeros estudos são desenvolvidos para explicar as estruturas das zeólitas existentes, de forma a relacioná-las às propriedades e performances catalíticas.

Por possuir poros médios, maiores que os de outros catalisadores comerciais, como a SAPO-34, acredita-se que a HZSM-5 possa ser estável frente à reação MTO. Contudo, os sítios ácidos fortes desse catalisador são responsáveis pela formação de subprodutos através de reações de oligomerização, especialmente compostos aromáticos (WAN *et al.*, 2008; ZHU *et al.*, 2009). A estabilidade hidrotérmica das zeólitas é muito importante, pois sujeitas a vapor e altas temperaturas, perdem atividade, fruto da desaluminização da rede zeolítica e da correspondente queda da acidez de Brønsted. Muitas técnicas têm sido propostas para melhorar a especificidade catalítica da HZSM-5 para a formação seletiva de olefinas leves (VU *et al.*, 2010) e uma delas é a incorporação de elementos à estrutura da zeólita comercial (AHMED, 2012), como alumínio, cromo, cobre, ferro e fósforo.

2.6.3 PHZSM-5

Estudos de caracterização de zeólitas contendo fósforo revelam a coexistência de diferentes espécies resultantes da interação desse elemento com a estrutura do catalisador. Os autores relatam que a estabilidade hidrotérmica dos sítios ácidos da zeólita modificada é resultado da proteção do alumínio contra a desaluminização (TYNJÄLÄ e PAKKANEN, 1998; BLASCO *et al.*, 2006; CAEIRO *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2009). Apesar de um consenso geral acerca da formação de uma fase aluminofosfato extrarrede durante a desaluminização, diferentes modelos foram propostos para explicar os resultados experimentais obtidos na literatura (BLASCO *et al.*, 2006).

A Figura 2.13 A ilustra a espécie resultante da interação do fósforo com o sítio ácido de Brønsted da zeólita, conforme sugerido por Védrine *et al.* (1982) e Kaeding *et al.* (1980). A Figura 2.13 B mostra um modelo alternativo (LERCHER *et al.*, 1989), que envolve a ligação direta entre o átomo de fósforo e o oxigênio do grupo Si-O-Al, com a quebra da ligação Al-O e a abertura da rede da zeólita. Blasco *et al.* (2006) propuseram a formação dos cátions $P(OH)_4^+$ e $H_5P_2O_7^+$ por meio da protonação do ácido ortofosfórico pelos sítios ácidos de Brønsted da zeólita (Figura 2.13 C,D). Xue *et al.* (2007), mais recentemente, comprovaram a redução do número de hidroxilas nas

HZSM-5 modificadas por fósforo. Baseados nesse fato, propuseram um modelo no qual duas hidroxilas zeolíticas se condensam com uma molécula de fosfato, o que está de acordo com os resultados obtidos experimentalmente (Figura 2.13 E).

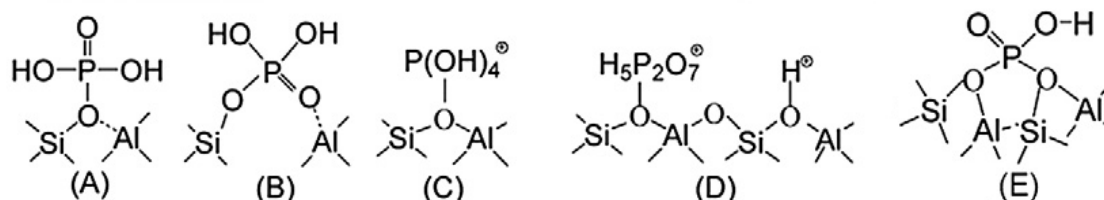


Figura 2.13. Modelos propostos para interação do fósforo com os sítios ácidos de Brønsted da HZSM-5 (adaptado de XUE *et al.*, 2007).

A literatura destaca como efeito principal da incorporação de fósforo a redução do número ou da força de sítios ácidos fortes da zeólita como resultado de sua substituição por novos centros ácidos, mais fracos. Tynjälä e Pakkanen (1998) explicaram a forma assimétrica dos perfis de dessorção de amônia (TPD-NH₃) obtidos (Figura 2.14), sugerindo forças ácidas levemente diferentes dos sítios ácidos fracos da zeólita não modificada e dos novos sítios de Brønsted formados a partir da modificação dos grupos hidroxila fortemente ligados.

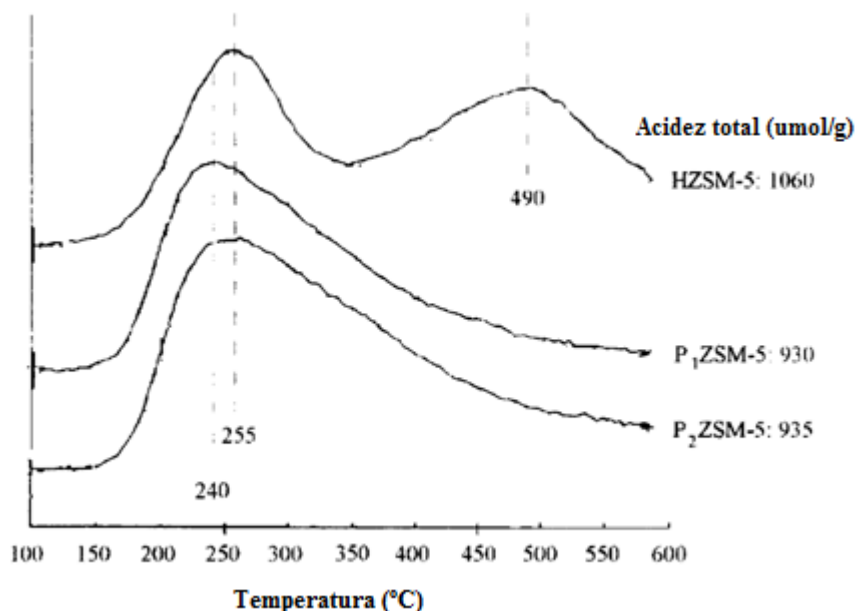


Figura 2.14. Perfis de TPD-NH₃ da HZSM-5 comercial e de PHZSM-5 (adaptado de TYNJÄLÄ e PAKKANEN, 1998).

Os sítios ácidos fortes são associados principalmente à formação de aromáticos. Dessa forma, é natural que sejam obtidos rendimentos em olefinas leves maiores para os catalisadores com fósforo. Nesse contexto, muitos estudos reportam mudanças na estabilidade hidrotérmica após a impregnação de zeólitas com fósforo (KAEDING *et al.*, 1980; VÉDRINE *et al.*, 1982; VINEK *et al.*, 1989; TYNJÄLÄ e PAKKANEN, 1998; BLASCO *et al.*, 2006; CAEIRO *et al.*, 2006; XUE *et al.*, 2007).

Foi comprovado que o fósforo, nas formas de H_3PO_4 e $NH_4H_2PO_4$, é capaz de estabilizar o alumínio da rede da zeólita HZSM-5 contra tratamentos hidrotérmicos severos. De forma geral, esse efeito positivo reflete na retenção da estrutura microporosa e na conservação das espécies de alumínio tetraédricas da rede, responsáveis pelos grupos ativos -OH. Como resultado, cria sítios ácidos hidrotérmicamente estáveis, garantindo melhores performances catalíticas.

No entanto, alguns autores (BLASCO *et al.*, 2006; CAEIRO *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2009; VU *et al.*, 2010) evidenciaram a existência de teores ótimos de fósforo na HZSM-5, o que justifica a importância de estudos sobre os mecanismos de interação do fósforo com os sítios ácidos da zeólita e seus efeitos na conversão do metanol a hidrocarbonetos.

2.7. Efeito das variáveis relevantes para a reação MTO

2.7.1 Teor de fósforo no catalisador

Lee *et al.* (2009) avaliaram a incorporação de fósforo na zeólita comercial de forma a aumentar a atividade catalítica da HZSM-5 na conversão do metanol a DME. Empregando temperaturas que variavam de 190 a 250 °C, obtiveram 1,05 como valor para a razão P/Al ótima. Nesse trabalho, propuseram a formação de principalmente duas espécies provenientes da interação do fósforo com a estrutura zeolítica: os fosfatos de alumínio e os polifosfatos (P_4O_{10}). Acima da razão igual a 1,05, predominam os polifosfatos, os quais, ao contrário do efeito benéfico dos fosfatos de alumínio à atividade catalítica, provocam a diminuição do volume de poros, da área específica e da acidez da zeólita. Dessa forma, notaram que, para o teor acima de 1,05, a conversão metanol / DME era prejudicada.

Os resultados encontrados por Vu *et al.* (2010) também sugeriram bloqueio dos sítios ativos por espécies fosfóricas, na reação de metanol a olefinas leves. Enquanto o catalisador com 3% (m/m) P apresentou 100% de conversão de metanol e alta

seletividade em propeno, a zeólita com 5,5% (m/m) P teve a conversão reduzida a 71,1% e a seletividade à olefina de interesse quase nula. Para o maior teor de P, o principal produto foi o DME, resultado da primeira etapa da reação, de desidratação do metanol. De acordo com os autores, os sítios ácidos fortes foram cobertos pelas moléculas de H_3PO_4 em excesso, as quais inibiram a conversão do DME a hidrocarbonetos.

Por sua vez, estudando o emprego da HZSM-5 como aditivo no craqueamento do n-decano, Blasco *et al.* (2006) concluíram que, por mais que o fósforo estabilize o alumínio da rede, seu emprego acima do valor ótimo encontrado diminui a acidez e a atividade de forma significativa. Por não notarem variações importantes de área específica e volume de microporos, constataram que a adição de fósforo não resultou em bloqueio de poros do catalisador.

Caeiro *et al.* (2006) avaliaram dois efeitos opostos resultantes da incorporação de fósforo à zeólita do tipo MFI durante a reação de craqueamento do n-hexano: por um lado, a desaluminização e o bloqueio parcial dos poros causado pelo fósforo impregnado; por outro, a fixação dos átomos de alumínio ao interagir com o fósforo durante o tratamento térmico. Já que ambos os efeitos acentuam-se com o teor de fósforo, um máximo na acidez (e atividade) das amostras é obtido quando o efeito positivo supera o negativo. O ponto ótimo é resultado, portanto, das condições reacionais às quais o catalisador é submetido.

Wang *et al.* (2010) estudaram os efeitos da temperatura e da adição de fósforo à HZSM-5, na obtenção de propeno a partir do metanol (reação MTO) e do 1-buteno (craqueamento). Os teores de P avaliados foram 0,1; 0,5; 1,0; 3,0 e 6,0% (m/m), recebendo a nomenclatura de 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. A Figura 2.15 ilustra o rendimento de propeno para a zeólita comercial (curva 0), bem como para os teores de fósforo testados, em função da temperatura da reação MTO. O rendimento em propeno aumentou com o teor de fósforo, exceto para o de 6,0% (m/m). Enquanto a HZSM-5 comercial atingiu rendimento de 14,5% a 500 °C, os catalisadores com 3,0 e 6,0% (m/m) de fósforo alcançaram rendimento ótimo (39,5%) e quase nulo (1,8%), respectivamente.

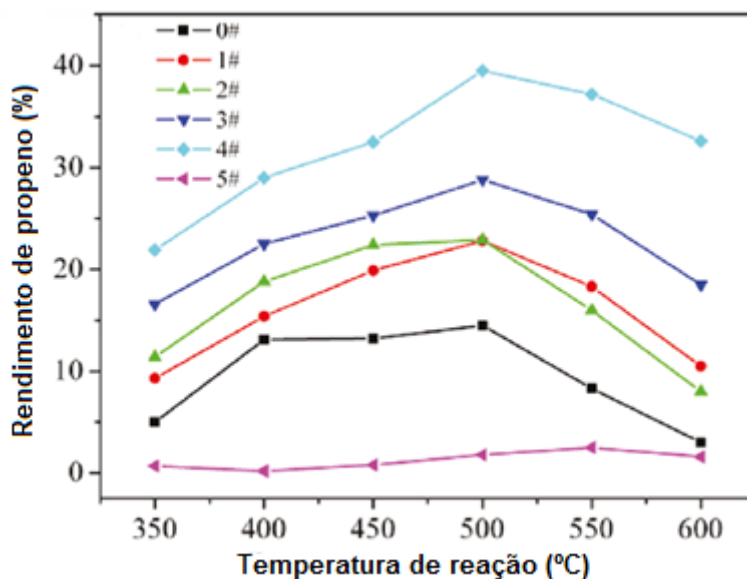


Figura 2.15. Rendimento de propeno em função da temperatura da reação MTO empregando PHZSM-5 (adaptado de WANG *et al.*, 2010).

2.7.2 Relação Sílica-Alumina (SAR)

Ione *et al.* (1984) estudaram o efeito da SAR da HZSM-5 na formação de coque durante a reação MTO. Para menores SAR, notou-se um aumento na produção de aromáticos, o que resultou numa desativação mais rápida. Bibby *et al.* (1986) confirmaram esse resultado ao notarem que a taxa de formação de coque era relacionada à quantidade de alumínio na zeólita.

Liu *et al.* (2009) avaliaram os efeitos da relação sílica-alumina da HZSM-5 na conversão do metanol a olefinas leves, para a SAR variando na faixa de 12 a 360. Os resultados sugeriram que para maiores SAR a aromatização é significativamente suprimida e o propeno torna-se o produto predominante. Segundo os autores, a desativação catalítica na reação MTP é atribuída à deposição de coque na superfície do catalisador e sua causa são as reações laterais que ocorrem nos sítios ácidos. Diminuir o número de sítios ácidos ao se aumentar a SAR suprimiria as reações laterais, resultando em catalisadores mais estáveis. Para a maior SAR testada, no entanto, notou-se uma ligeira queda na estabilidade, ainda que tivesse sido obtido um maior rendimento em propeno nesse caso. Devido à menor quantidade total de sítios ácidos na superfície do catalisador, mesmo uma pequena parcela de sítios ácidos cobertos por coque resultaria na perda de atividade. Assim, obtiveram 220 como SAR ótima, de forma que pudessem balancear o rendimento em propeno, a razão propeno/eteno e a estabilidade do catalisador.

Anos mais tarde, outro grupo de pesquisadores estudou a reação MTO para distinguir as diferentes rotas de formação do eteno e do propeno e de que forma a relação sílica-alumina e as espécies carbonáceas depositadas nas zeólitas podiam afetar o processo. Liu *et al.* (2012) avaliaram HZSM-5 com SAR de 50 e 150 e discutiram sua influência na acidez do catalisador e na distribuição dos produtos da conversão de metanol. Os perfis de TPD-NH₃ mostraram que a HZSM-5 com a maior SAR apresentava densidade total de sítios ácidos próxima da metade do valor obtido para a zeólita com a SAR menor. Os autores concluíram que altas razões Si/Al na zeólita levam a maiores razões propeno/eteno nos produtos da reação MTO. A HZSM-5 com SAR de 150 apresentou menor formação de coque; no entanto, devido à menor acidez, apresentou uma menor conversão de metanol, em relação à outra zeólita.

2.7.3 Temperatura de reação

Numerosos estudos acerca da importância da temperatura na reação MTO já foram realizados. Park e Froment (2001) estudaram a conversão MTO sobre HZSM-5 à pressão atmosférica em um reator tubular. Analisando a conversão de metanol em função do tempo reacional para as temperaturas de 360, 400 e 440 °C, concluíram que a conversão do reagente aumenta com a temperatura empregada, atingindo 100% em menores tempos reacionais.

Wang *et al.* (2006), empregando SAPO-34, observaram o mesmo comportamento para a faixa de temperaturas testada (Figura 2.16). Nota-se que a reação de conversão do DME aos hidrocarbonetos (eteno, propeno, buteno e butano), ou seja, a formação da primeira ligação C-C, iniciou-se apenas a partir de 250 °C. O rendimento em propeno aumentou até 377 °C.

Lee *et al.* (2007) também verificaram que a etapa de desidratação do metanol a DME era desfavorecida a baixas temperaturas, enquanto o metanol era totalmente convertido a temperaturas elevadas.

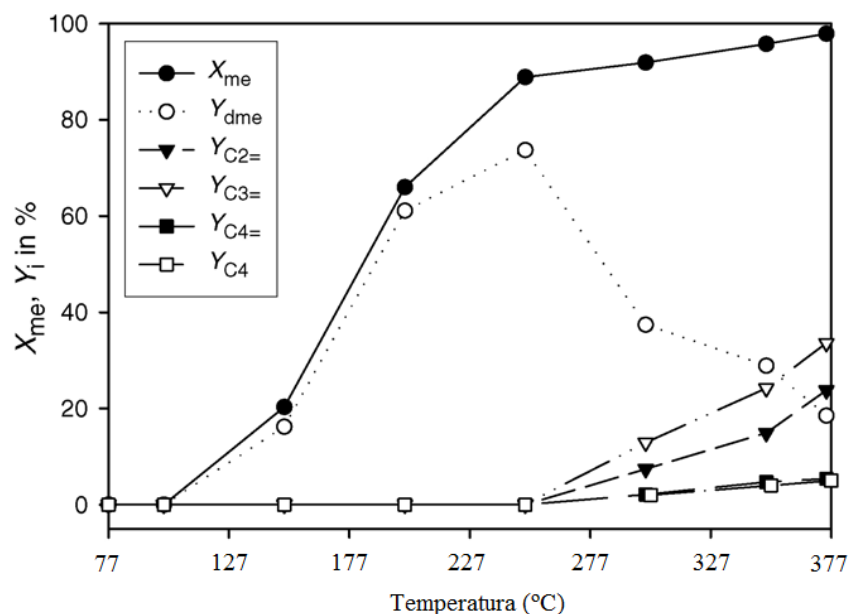


Figura 2.16. Conversão de metanol (X_{me}) e rendimentos (Y_i) de DME, eteno, propeno, butenos e butanos em função da temperatura (adaptado de WANG *et al.*, 2006).

Conforme ilustrado pela Figura 2.15, Wang *et al.* (2010) notaram que a seletividade a propeno aumentou com a elevação da temperatura até 500 °C, diminuindo significativamente em temperaturas superiores. Os autores atribuíram esse comportamento ao fato de que alcenos menores, como os propenos e os butenos, podem formar oligômeros, que, por sua vez, se quebram para formar eteno a temperaturas maiores (conceito do Duplo Ciclo).

Outra condição de redução do rendimento em propeno com a elevação da temperatura foi discutida por Chen *et al.* (2000). Sua pesquisa concentrou-se na modelagem cinética da formação de coque durante a reação MTO empregando SAPO-34. Dentre seus resultados, vale destacar as seletividades médias a coque de 0,6% e 4,5% para as temperaturas de 400 e 550 °C, respectivamente. Pelos modelos cinéticos testados, elevadas temperaturas podem ser associadas a uma maior formação de coque e ao conseqüente bloqueio dos poros do catalisador.

2.7.4 Velocidade espacial horária mássica do metanol (MWHSV)

Outra condição reacional capaz de influenciar a distribuição dos produtos na reação MTO é a velocidade espacial horária mássica do metanol. A literatura destaca comportamentos variados e não há uma resposta definida no que se refere aos efeitos desse parâmetro. É importante destacar, ainda, que há diversas formas possíveis de se

alterar a MWHSV (por exemplo, fixando a velocidade espacial total ou a pressão parcial do reagente), o que dificulta a comparação dos resultados apresentados por diversos autores.

Wu *et al.* (2004) estudaram os efeitos da temperatura e da MWHSV na conversão do metanol a olefinas, empregando SAPO-34 e uma alimentação composta por 20% (molar) de metanol e 80% de água. A MWHSV foi variada na faixa de 0,54-6,00 h⁻¹. Os autores demonstraram que valores muito baixos ou muito altos de MWHSV resultam em uma rápida desativação dos catalisadores (Figura 2.17). Segundo discussão proposta, operar o reator a velocidades espaciais elevadas diminui a conversão de metanol e DME a hidrocarbonetos (que ocorre nos sítios ácidos) em função da maior decomposição desses reagentes em subprodutos, como CH₄, CO e CO₂ (que ocorre nos sítios básicos). Portanto, a formação desses subprodutos depende da reação e da adsorção competitiva nesses sítios. Catalisadores parcialmente desativados (elevadas temperaturas e valores de MWHSV muito baixos ou muito altos) apresentaram maiores razões eteno/propeno.

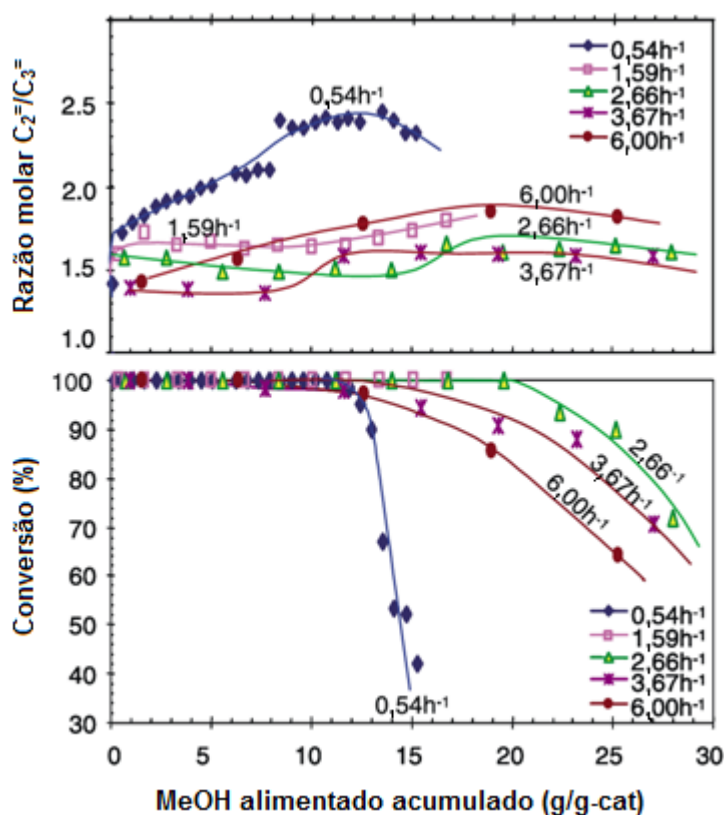


Figura 2.17. Efeito do MWHSV na razão molar eteno/propeno e na conversão de metanol (adaptado de WU *et al.*, 2004).

2.8. Desativação

Ao se estudar a catálise sobre zeólitas, é indispensável que se investigue o problema da desativação desses catalisadores. A desativação da HZSM-5 durante a conversão do metanol foi primeiro apresentada por Topsoe *et al.* (1981), que notaram uma queda acentuada da densidade total de sítios ácidos medida por TPD-NH₃. Outros autores suportaram esse resultado, interpretando-o em termos de coque depositado na superfície externa da zeólita (DEROUANE *et al.*, 1981; AUROUX *et al.*, 1982).

Sabe-se, hoje, que o coque, nome genérico dado aos compostos orgânicos não voláteis e usualmente indesejáveis formados durante muitas reações, é a principal causa dessa desativação (GUINET e MAGNOUX, 1989; BIBBY *et al.*, 1992). A literatura reporta duas vias de desativação pelo coque: envenenamento dos centros ativos e bloqueio dos poros do catalisador.

No primeiro modo, uma molécula de coque pode ou cobrir um centro ativo por adsorção, ou competir pelos sítios com as moléculas de reagente. É natural que a perda de atividade seja mais acentuada no primeiro caso, já que não se formam produtos nessa situação. O bloqueio dos poros, por sua vez, caracteriza-se por um efeito desativante mais marcante, tendo em vista que uma molécula de coque pode ser suficiente para impedir o acesso a vários centros ativos. Em uma menor extensão, o bloqueio dos poros associado aos depósitos de coque pode ser responsável pelas limitações difusionais das moléculas de reagente.

O efeito desativante das moléculas de coque depende muito da estrutura porosa e da atividade das zeólitas. Guisnet e Magnoux (2009) demonstraram que o número de moléculas de coque necessárias para provocar uma desativação completa das zeólitas de estruturas HMFI e HFAU é de 7 a 8 vezes maior que para as zeólitas HMOR e HERI. Nesse mesmo estudo, enquanto as duas últimas zeólitas apresentaram de 25 a 30 centros ativos desativados por molécula de coque, o valor obtido para a HMFI foi de 0,25 centros desativados por molécula de coque, isto é, foram necessárias 4 moléculas de coque para desativar um centro ativo. Os resultados sugerem que, na HZSM-5, as moléculas de coque inicialmente formadas limitam (sem bloquear) a adsorção dos reagentes sobre os centros ativos.

Dejaifve *et al.* (1981) mostraram que a deposição de resíduos carbonáceos na HZSM-5 ocorre essencialmente em sua superfície externa e que os sítios ativos não eram cobertos pelo coque. Essa descoberta foi corroborada por Schulz *et al.* (1986) e

Slinkin *et al.* (1986), que estudaram a oligomerização das olefinas na HZSM-5. Eles propuseram que os precursores do coque eram formados dentro dos catalisadores, mas possuíam alta mobilidade devido à baixa densidade dos sítios ácidos. Dessa forma, eles eram prontamente desorvidos para formar coque na superfície externa. Assim, a densidade dos sítios ácidos dentro dos canais pode ser um fator mais importante para resistência à formação de coque do que a seletividade de forma, conforme apresentado anteriormente (STØCKER, 1999).

Tendo em vista o efeito prejudicial do coque nas zeólitas, é importante desvendar os compostos envolvidos, bem como os efeitos das condições operacionais em sua formação. Marcus *et al.* (2002) e Bjørgen *et al.* (2003) apontam os compostos aromáticos como os precursores principais, sendo a rota principal a de formação dos hexaMB. Chen *et al.* (2000) realizaram uma modelagem cinética das reações de formação de coque. O aumento de temperatura aumentou a seletividade a coque e diminuiu a capacidade do catalisador. A pressão parcial de metanol e a MWHSV não afetaram o comportamento percebido.

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais

As HZSM-5 comerciais empregadas foram fornecidas pelo CENPES/Petrobras, com SAR aproximado de 24 e 41. A nomenclatura utilizada foi HZSM-5 e HZSM-5 (41), respectivamente.

Para a incorporação de fósforo à HZSM-5, o precursor utilizado foi o ácido fosfórico (85% - Vetec).

Nos testes catalíticos, empregou-se metanol P.A. (Merck).

A identificação dos produtos de reação foi realizada a partir de duas misturas padrão (LINDE GASES) constituídas por substâncias tipicamente formadas na conversão de metanol (mistura I: metano, etano, eteno, propano, propeno, n-butano, 1-buteno, 2-buteno, isobuteno, n-pentano, isopentano, n-hexano e benzeno, diluídos em N₂; mistura II: DME, metanol, CO₂, CO, CH₄, H₂ e O₂, diluídos em hélio).

3.2. Métodos

3.2.1 Síntese dos catalisadores

A incorporação do fósforo à HZSM-5 foi efetuada a partir de uma solução aquosa de ácido fosfórico, utilizando-se uma razão entre a massa de solução e a massa de zeólita igual a 1,8. A solução de ácido fosfórico foi preparada por diluição do ácido fosfórico concentrado em água deionizada, de modo a se obterem as concentrações necessárias para a incorporação do fósforo nos teores desejados (aproximadamente 0,8; 1,2; 3,2 e 5,0 % m/m). Após a adição dessa solução à zeólita, a suspensão resultante foi mantida sob agitação constante em evaporador rotativo à temperatura ambiente por 12 h. A secagem da suspensão foi realizada a 70 °C sob vácuo. O sólido obtido foi mantido em estufa a 100 °C por 24 h para completar a secagem. O material seco foi calcinado em mufla num leito de altura menor que 0,5 cm, conforme a programação de temperatura apresentada Figura 3.1. A nomenclatura utilizada foi xPHZSM-5, onde x é o teor de fósforo (% m/m).

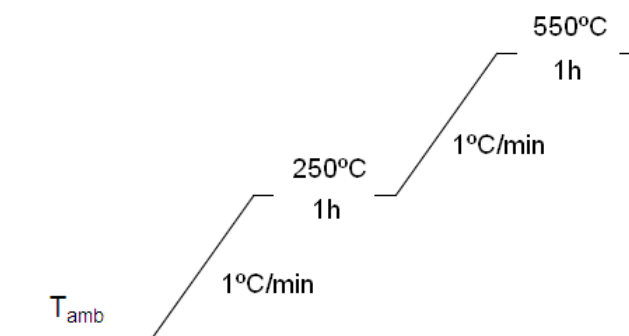


Figura 3.1. Condições empregadas para calcinação das amostras.

3.2.2 Caracterização dos catalisadores

3.2.2.1 Composição química

Fluorescência de raios-X (FRX)

Um feixe de raios X é capaz de ionizar, por efeito fotoelétrico, os níveis internos dos átomos constituintes de uma amostra. Dessa forma, são criadas vacâncias nas camadas próximas ao núcleo, as quais serão preenchidas por elétrons das camadas mais externas. Nesse processo de reorganização do átomo e regresso ao estado fundamental, há emissão de raios-X cuja energia corresponde à diferença de energia dos níveis e subníveis entre os quais se deu a transição.

A radiação correspondente à transição de estados é característica de cada elemento, o que permite a identificação dos elementos presentes numa amostra. A fluorescência de raios-X também permite uma análise semiquantitativa, estabelecendo a proporção em que cada elemento se encontra presente.

A determinação da composição química dos catalisadores foi realizada por fluorescência de raios-X (FRX), usando-se um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, com tubo de ródio (4 kW).

3.2.2.2 Estrutura cristalina

Difração de raios-X (DRX)

A interação dos raios-X com as cargas elétricas da matéria provoca oscilações principalmente nos elétrons, produzindo radiação. Cada carga, nesse estado, passa a se comportar como uma nova fonte de radiação X, espalhando-se em todas as direções,

com mesmo comprimento de onda e com uma relação definida de fase em relação à radiação incidente.

As experiências de difração são normalmente feitas utilizando radiação com comprimento de onda bem definido e variando o ângulo de incidência da onda. A curva obtida pelo registro da intensidade em relação à posição angular é denominada difratograma. A inspeção de um difratograma fornece uma projeção sobre os objetos que espalham radiação, sejam eles átomos, íons, moléculas, cristais ou mesmo aglomerados de átomos em nanocristais. Dessa forma, a difração pode ser aplicada como forma de determinação da estrutura, identificação de fases e análise de cristalinidade dos materiais.

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando-se um aparelho Rigaku Miniflex, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5417 \text{ \AA}$), operando a 30 kV e 15 mA. A varredura foi realizada de 2,0 a 60° (2θ) com intervalos de 0,05 °/s.

3.2.2.3 Propriedades texturais

Adsorção física de N_2

A adsorção física é caracterizada por um baixo grau de interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do sólido. É um processo reversível que ocorre a temperaturas baixas e atinge rapidamente o equilíbrio. Entretanto, em materiais que apresentam poros muito pequenos, como é o caso das zeólitas, a fisissorção é lenta, o que significa que é limitada pela taxa de difusão do gás nos poros.

A adsorção física de N_2 sobre sólidos é usada na determinação das propriedades texturais de catalisadores, tais como área específica e distribuição de tamanho de poros. Os métodos utilizados para a análise de área específica, volume de microporos e volume de mesoporos foram, respectivamente, BET, t-plot e BJH.

As medidas de adsorção física de N_2 foram realizadas a -196°C num equipamento TriStar 3000 da Micromeritics em amostras pré-tratadas sob vácuo a 300°C por 18 h.

3.2.2.4 Propriedades térmicas

Termogravimetria

A técnica de análise térmica realizada para se caracterizar os catalisadores estudados neste trabalho foi a análise termogravimétrica (ATG). Determina-se a perda

ou o ganho de massa durante o aquecimento com programação de temperatura. Variações mássicas e térmicas são referentes à remoção de água, decomposição de precursores ou transformação de fases que ocorram em diferentes temperaturas.

A análise tem como finalidade fornecer informações sobre a composição inicial da amostra, sua estabilidade térmica e possíveis compostos intermediários formados durante o aquecimento.

As análises foram realizadas nas amostras calcinadas, sendo utilizado o equipamento Perkin Elmer Thermogravimetric Analyzer modelo Pyris 1 TGA. Cerca de 10 mg de amostra foram aquecidos até 700 °C a uma taxa de 20 °C/min, sob fluxo de N₂ de 100 mL/min.

3.2.2.5 Propriedades ácidas

Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)

Esta técnica fornece informações sobre a densidade e força dos sítios ácidos presentes nos catalisadores. No entanto, uma das desvantagens dessa técnica é o fato de não ser possível diferenciar entre os sítios de Lewis e Brønsted.

As análises de dessorção de amônia à temperatura programada foram realizadas em uma unidade multipropósito com a adsorção de uma mistura 4% NH₃/He (60 mL/min) durante 30 min pela amostra a 100 °C. A dessorção de NH₃ ocorreu entre 100 °C e 550 °C (10 °C/min), numa vazão de He de 60 mL/min, sendo analisado o fragmento m/e=15 por um espectrômetro de massa. Previamente, os catalisadores foram submetidos a um tratamento *in situ* a 500 °C (10 °C/min) por 1 h com He (30 mL/min). Cada perfil de dessorção foi bem ajustado por duas curvas gaussianas: a primeira a temperaturas mais baixas (199 - 244 °C) foi associada à acidez fraca, enquanto a segunda a temperaturas mais elevadas (364 - 449°C) foi associada à acidez forte.

Decomposição de n-propilamina à temperatura programada (TPD-C₃H₇NH₂)

Este método de caracterização é uma alternativa ao anterior; no entanto, ao contrário da amônia, a molécula-sonda utilizada neste caso reage na presença do catalisador. Atualmente, o TPD de aminas é a técnica mais moderna de medição de concentração de sítios ácidos de Brønsted (KRESNAWAHJUESA *et al.*, 2002).

A n-propilamina é reativa e se decompõe em propeno e amônia, sobre sítios ácidos de Brønsted. O método é baseado na formação de íons alquilamônio (fruto da protonação da alquilamina adsorvida pelos sítios de Brønsted) e na sua decomposição

em amônia e uma olefina, numa faixa de temperatura bem definida e via reação similar à eliminação de Hofmann. A decomposição à temperatura programada da n-propilamina deve ser monitorada por um espectrômetro de massa e a quantidade de propeno desorvido é então utilizada para estimar a densidade de sítios ácidos (a partir da área do pico correspondente ao fragmento $m/e = 41$).

As análises de TPD de n-propilamina foram realizadas no equipamento TPD/TPR 2900 da Micromeritics acoplado a um espectrômetro de massas PFEIFFER, modelo OMNISTARTM 422. Para o ensaio foram utilizados 0,2 g de amostra, tratados a 500 °C por 1h (com taxa de aquecimento de 10 °C/min), sob fluxo de hélio de 20 mL/min. A amostra foi então resfriada à temperatura ambiente e submetida a pulsos de n-propilamina em hélio. Após a saturação, a amostra foi mantida sob fluxo de hélio por 30 min. A temperatura da amostra foi elevada para 200 °C sob taxa de 5 °C/min de modo a remover a n-propilamina fisissorvida. A amostra foi então submetida a um aquecimento de 5 °C/min até 500 °C, sendo a temperatura mantida em 500 °C por 2h. Ao final do ensaio, são injetados pulsos de propeno de modo a fazer a calibração do sinal do espectrômetro de massa e a quantificação da densidade de sítios ácidos.

3.2.3 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um sistema reacional contínuo, constituído por um reator tubular de leito fixo, alojado em um forno de cerâmica, operando à pressão atmosférica. O forno era equipado com um termopar do tipo K e sua temperatura controlada por um programador digital ligado ao termopar. Antes de cada teste, os catalisadores foram submetidos a um tratamento *in situ* a 500 °C (10 °C/min) por 1 h, sob corrente de He de 30 mL/min. O metanol foi alimentado à unidade usando uma bomba seringa (BBRAUN) e vaporizado a 200 °C, empregando He como gás de arraste. A conversão de metanol sobre os catalisadores estudados foi realizada a 350, 400, 450, 500, 550 e 600 °C. Empregaram-se velocidades espaciais baseadas na vazão de metanol (MWHSV) de 19, 38, 57 e 73 h⁻¹, alterando-se a vazão de reagente e a massa de catalisador empregada. Dessa forma, alterou-se a pressão parcial do reagente, mas não significativamente a velocidade espacial total (CHANG *et al.*, 1979; DEHERTOG e FROMENT, 1991).

A unidade de testes catalíticos está ilustrada na Figura 3.2.



Figura 3.2. Unidade de testes catalíticos.

De forma a se garantir que os produtos formados não se condensassem, tanto a tubulação de gás que liga a saída do forno à entrada do cromatógrafo quanto as válvulas têm suas temperaturas controladas por um termostato em torno de 120 °C.

O efluente do reator foi analisado em linha por um cromatógrafo HP 6890, dotado de coluna PLOT Q (30 m e 0,530 mm de diâmetro) e detectores de ionização por chama (FID) e de condutividade térmica (TCD). Nos cromatogramas, as substâncias oriundas do efluente do reator foram identificadas com base em seus tempos de retenção, previamente determinados a partir da análise de misturas padrão.

Os compostos foram quantificados de acordo com o método descrito por Dietz (1967), o qual utiliza um fator de correção, denominado de sensibilidade relativa (SR) e cujo valor é função da resposta da substância ao dispositivo de detecção.

As áreas dos picos das substâncias, obtidos pelo detector FID, foram corrigidas dividindo-se as mesmas pelas suas respectivas SRs, fornecidas por Dietz (1967). Em seguida, as áreas corrigidas foram normalizadas a fim de se obterem as frações mássicas, conforme a Equação 3.1.

$$(\% \text{massa})_i = \left(\frac{A_i / SR_i}{\sum A_i / SR_i} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

onde:

A_i = área do pico correspondente ao componente i ;

SR_i = sensibilidade relativa correspondente ao componente i .

Posteriormente, a partir das frações mássicas obtidas, é possível calcular as frações mássicas de metanol consumido correspondentes a cada produto formado (Equação 3.2), levando-se em consideração o coeficiente estequiométrico da reação (razão do número de átomos de C do produto e do metanol) e a massa molar do produto.

$$(\% \text{massa de metanol consumido})_i = \frac{(\% \text{massa})_i \times \text{Coef. Est.}}{\text{massa molar}_i} \quad (3.2)$$

O desempenho catalítico foi comparado a partir do rendimento e das produtividades dos produtos, bem como da conversão de metanol, que foram calculados através das Equações 3.3 a 3.6.

$$\text{Rendimento}_i (\%) = \left(\frac{\text{quantidade de metanol consumida para formar o produto } i}{\text{quantidade total de metanol alimentada}} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{Conversão} (\%) = \left(\frac{\text{quantidade total de metanol consumida}}{\text{quantidade total de metanol alimentada}} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

$$\text{Produtividade instantânea}_i = \text{Rendimento}_i \times \text{MWH SV} \quad (3.5)$$

$$\text{Produtividade acumulada}_i = \int (\text{Produtividade instantânea}_i) dt \quad (3.6)$$

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Composição química

Fluorescência de raios-X (FRX)

Na Tabela 4.1, são apresentadas as composições químicas obtidas por FRX, em porcentagem mássica, bem como as razões molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) e $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ dos catalisadores estudados.

Tabela 4.1. Composição química dos catalisadores estudados.

| Catalisador | SiO_2 (%m/m) | Al_2O_3 (%m/m) | P_2O_5 (%m/m) | P (%m/m) | Al (%m/m) | $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol/mol) | $\text{P}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol/mol) |
|-------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------|--------------|---|---|
| HZSM-5 | 93,3 | 6,7 | 0,0 | 0,0 | 3,8 | 23,8 | 0,0 |
| 0,8PHZSM-5 | 91,5 | 6,7 | 1,8 | 0,8 | 3,8 | 23,3 | 0,2 |
| 1,2PHZSM-5 | 90,7 | 6,4 | 2,9 | 1,2 | 3,6 | 24,0 | 0,3 |
| 3,2PHZSM-5 | 86,6 | 6,2 | 7,3 | 3,2 | 3,5 | 23,9 | 0,8 |
| 5,0PHZSM-5 | 82,6 | 5,9 | 11,5 | 5,0 | 3,3 | 23,7 | 1,3 |
| HZSM-5 (41) | 95,8 | 4,0 | 0,0 | 0,0 | 2,1 | 41,2 | 0,0 |

4.1.2 Estrutura cristalina

Difração de raios-X (DRX)

A Figura 4.1 representa os difratogramas dos catalisadores estudados neste trabalho. Nota-se a presença de três picos intensos característicos, situados em $2\theta = 23^\circ$ - 24° confirmando uma estrutura do tipo MFI (LU *et al.*, 2003). Os difratogramas não apresentaram picos largos, correspondentes a fases amorfas, o que indica a ausência de impurezas detectáveis.

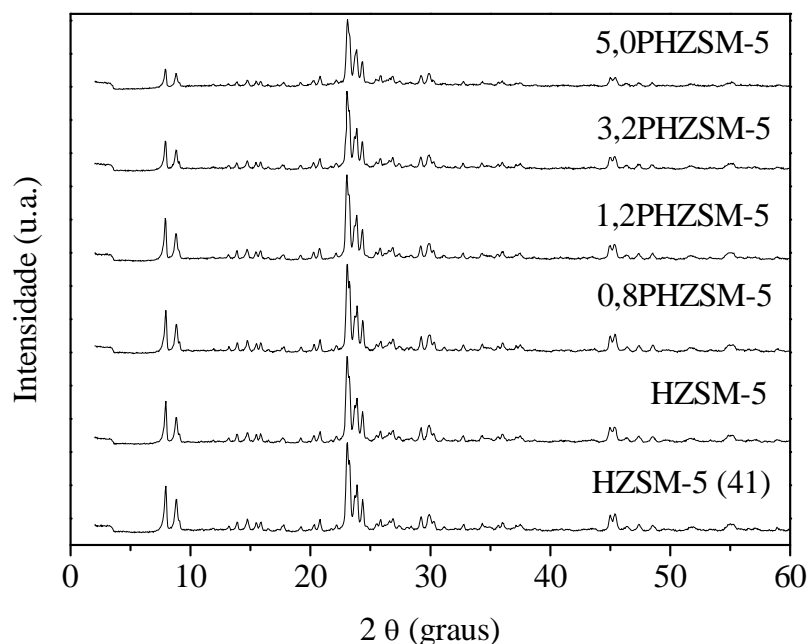


Figura 4.1. Difratomogramas dos catalisadores estudados.

A adição de fósforo não alterou a estrutura MFI da HZSM-5. Nas amostras de catalisadores com fósforo, não foi possível identificar picos característicos de fases desse elemento, o que sugere uma elevada dispersão das espécies de fósforo na zeólita. No entanto, a Figura 4.1 indica que o grau de cristalinidade diminuiu com a adição de fósforo em teores acima de 3% (m/m), devido à redução na intensidade dos picos característicos da estrutura MFI (BARROS, 2007), bem como dos picos a $2\theta \approx 8^\circ$.

Não foram observadas diferenças significativas no que se refere ao efeito da SAR.

4.1.3 Propriedades texturais

Adsorção física de N₂

As propriedades texturais obtidas por adsorção física de N₂ são apresentadas na Tabela 4.2. A área específica e o volume de microporos decrescem linearmente ($R^2=0,99$) com a adição de fósforo (Figura 4.2), o que está de acordo com a literatura (BITTENCOURT, 2004; BARROS, 2007).

Tabela 4.2. Propriedades texturais dos catalisadores estudados.

| Catalisador | Área específica (m ² /g) ^a | Volume de microporos (cm ³ /g) ^b | Volume de mesoporos (cm ³ /g) ^c |
|-------------|---|---|--|
| HZSM-5 | 370 | 0,13 | 0,030 |
| 0,8PHZSM-5 | 358 | 0,12 | 0,033 |
| 1,2PHZSM-5 | 340 | 0,11 | 0,030 |
| 3,2PHZSM-5 | 253 | 0,09 | 0,029 |
| 5,0PHZSM-5 | 165 | 0,07 | 0,013 |

^a método BET; ^b método t-plot; ^c método BJH

Li *et al.* (2010) apontaram uma desaluminização parcial como responsável por esse comportamento. Espera-se, ainda, um bloqueio parcial dos poros da zeólita pelas espécies de fósforo introduzidas (CAEIRO *et al.*, 2006), o que está de acordo com as caracterizações apresentadas.

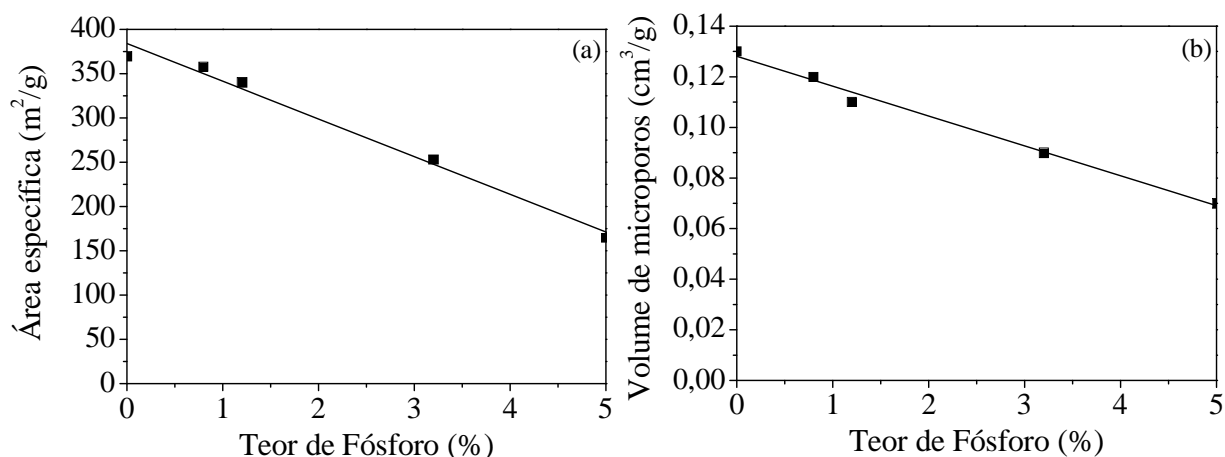


Figura 4.2. Propriedades texturais dos catalisadores estudados:

(a) Área específica; (b) Volume de microporos.

4.1.4 Propriedades térmicas

Termogravimetria

A Figura 4.3 mostra os perfis de perda de massa dos catalisadores calcinados, cujos valores são apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Resultado termogravimétrico para os catalisadores calcinados.

| Catalisador | Perda de massa (%) | | |
|-------------|--------------------|--------------|--------------|
| | 25 – 200 °C | 200 – 500 °C | 500 – 700 °C |
| HZSM-5 | 9,9 | 0,9 | 0,2 |
| 0,8PHZSM-5 | 8,0 | 0,7 | 0,2 |
| 1,2PHZSM-5 | 7,1 | 0,6 | 0,2 |
| 3,2PHZSM-5 | 6,0 | 1,1 | 0,3 |
| 5,0PHZSM-5 | 6,9 | 1,5 | 0,4 |

Observou-se uma perda de massa significativa na menor faixa de temperatura (de aproximadamente 25 a 200 °C), associada à dessorção de água dos poros do catalisador.

Nos perfis de DTG, percebe-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 pode indicar que as zeólitas são termicamente estáveis até 700 °C. Portanto, o pré-tratamento do catalisador a 500 °C, antes de cada reação, foi efetivo na remoção da água do interior dos poros, enquanto a temperatura de calcinação empregada possivelmente não era suficiente para alterar a estrutura dos catalisadores.

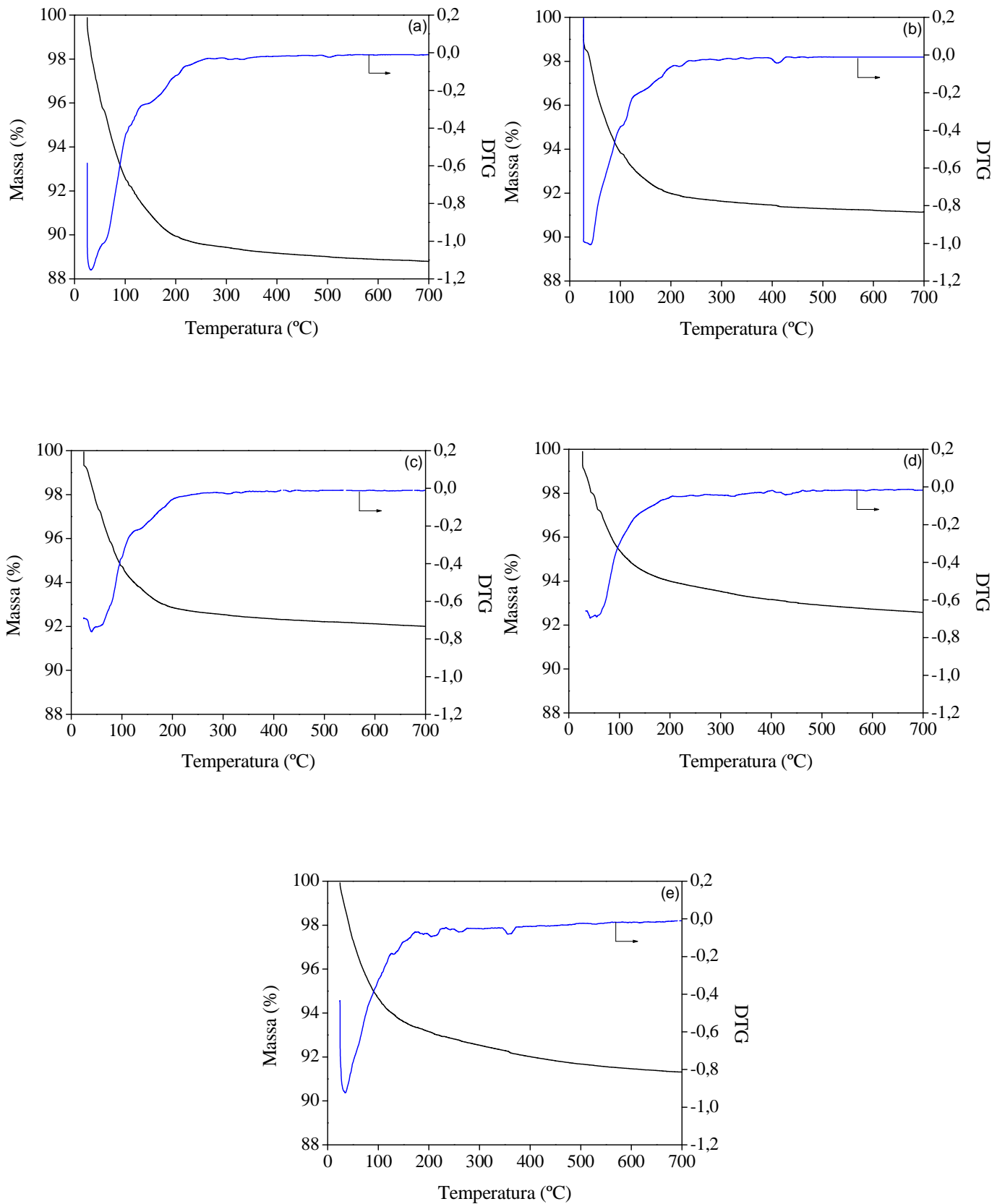


Figura 4.3. Perfis de perda de massa dos catalisadores calcinados:

(a) HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5, (d) 3,2PHZSM-5, (e) 5,0PHZSM-5.

4.1.5 Acidez

Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH₃)

A Figura 4.4 apresenta os perfis de TPD-NH₃ obtidos para a HZSM-5 e para a 3,2PHZSM-5. Observam-se dois picos no perfil da zeólita comercial, a 244 °C e 425 °C, o que sugere a presença de dois tipos distintos de força ácida no catalisador. São atribuídos a eles os sítios ácidos mais fracos e mais fortes, respectivamente. A Tabela 4.4 apresenta a densidade total de sítios ácidos e a distribuição da força ácida em sítios ácidos fortes e fracos.

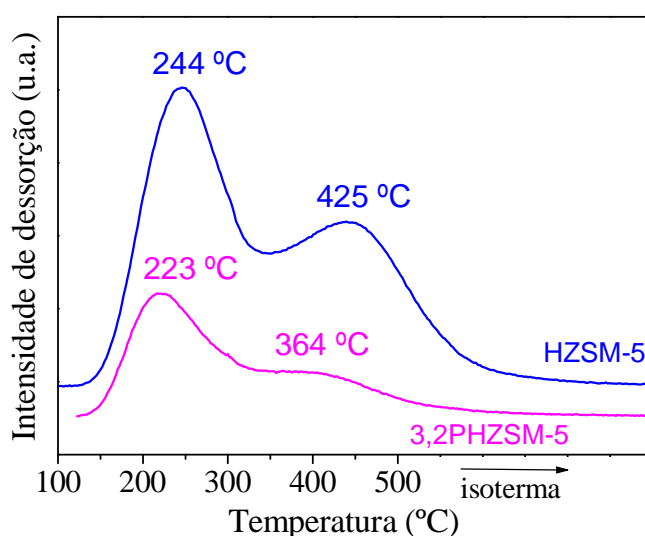


Figura 4.4. Perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores estudados.

A curva do catalisador com fósforo apresentou picos de menor intensidade, principalmente o referente aos sítios ácidos mais fortes. Outros autores observaram comportamento semelhante (TYNJÄLÄ e PAKKANEN, 1998; XUE *et al.*, 2007; VU *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2010; SONG *et al.*, 2010; LU *et al.*, 2011) e associaram a adição de fósforo ao catalisador com a diminuição da força ácida e da densidade dos sítios ácidos. Os resultados obtidos estão de acordo com aqueles apresentados na Figura 2.14, com diminuição da acidez e da simetria da curva do catalisador com fósforo.

Tabela 4.4. Propriedades ácidas dos catalisadores estudados (TPD-NH₃).

| Catalisador | Densidade total de sítios ácidos | | Distribuição de força ácida (%) | |
|-------------|----------------------------------|----------|---------------------------------|---------------|
| | ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$) | (mmol/g) | Sítios fracos | Sítios fortes |
| HZSM-5 | 6,1 | 2,3 | 46 | 54 |
| 3,2HZSM-5 | 4,6 | 1,2 | 56 | 44 |

Decomposição de n-propilamina à temperatura programada (TPD-C₃H₇NH₂)

Os resultados obtidos por TPD-C₃H₇NH₂ são apresentados na Figura 4.5 e na Tabela 4.5. A formação de propeno ocorre em sítios ácidos de Brønsted. Nota-se, portanto, que a adição de fósforo diminuiu de forma significativa a densidade mássica de sítios ácidos de Brønsted, evidenciada pela menor dessorção de propeno, o que está de acordo com a literatura (CAEIRO *et al.*, 2006; MENEZES *et al.*, 2006). Embora não haja um consenso, estudos indicam que a reação MTO ocorre sobre sítios ácidos de Brønsted (STØCKER *et al.*, 1999). Dessa forma, entende-se a importância dessa análise neste estudo.

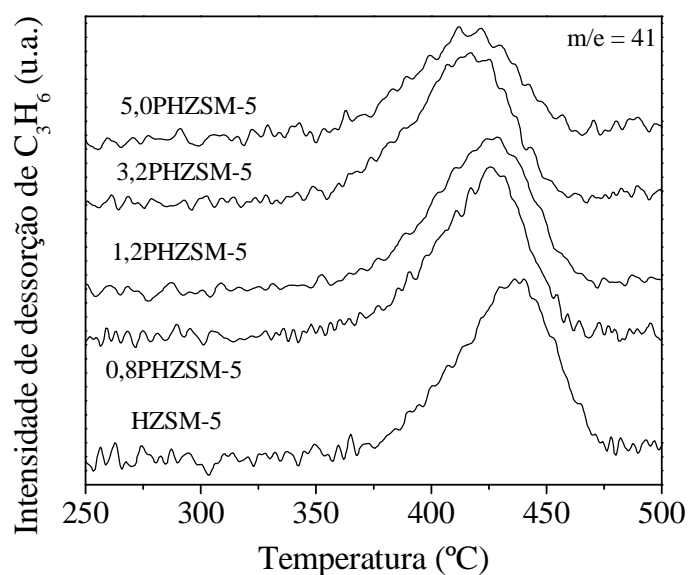


Figura 4.5. Perfis de dessorção de propeno em função da temperatura.

Tabela 4.5. Propriedades ácidas dos catalisadores estudados (TPD-C₃H₇NH₂).

| Catalisador | Densidade de sítios ácidos de Brønsted | |
|-------------|--|--|
| | μmols de propeno / g de catalisador | μmols de propeno / m ² de catalisador |
| HZSM-5 | 380 | 1,0 |
| 0,8PHZSM-5 | 338 | 0,9 |
| 1,2PHZSM-5 | 310 | 0,9 |
| 3,2PHZSM-5 | 296 | 1,2 |
| 5,0PHZSM-5 | 229 | 1,4 |

4.2. Testes catalíticos

4.2.1 Efeito da MWHSV

O efeito da velocidade espacial horária mássica do metanol foi testado para a HZSM-5 e para a 3,2PHZSM-5. As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam a conversão de metanol e a produtividade instantânea de propeno em função do tempo de reação para as quatro MWHSV testadas, empregando a HZSM-5.

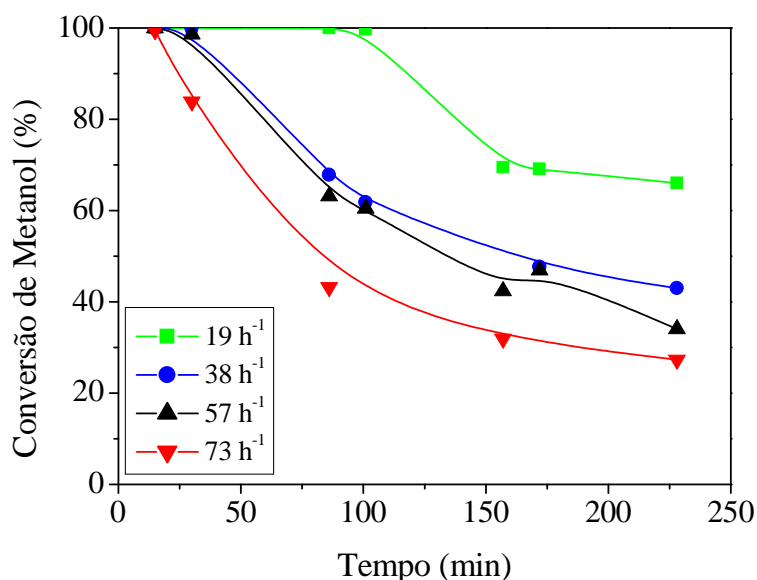


Figura 4.6. Conversão de metanol em função do tempo de reação para diferentes MWHSV, empregando HZSM-5 a 500 °C.

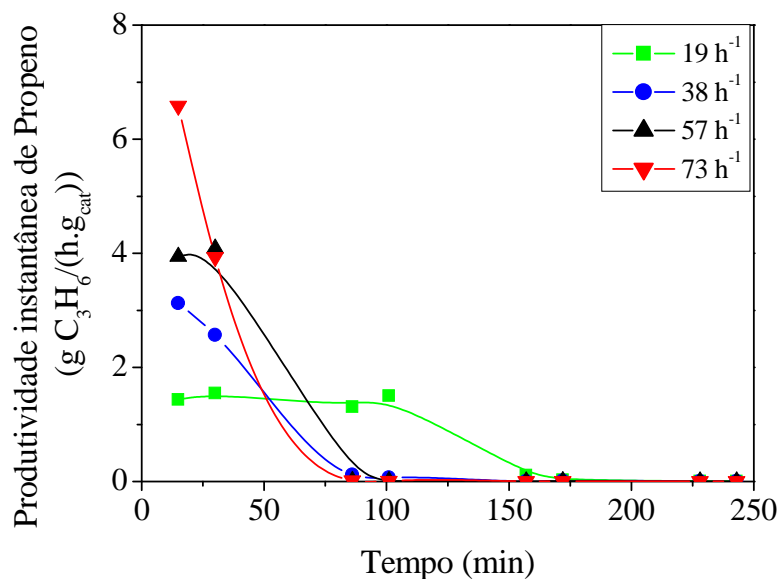


Figura 4.7. Produtividade instantânea em função do tempo de reação para diferentes MWHSV, empregando HZSM-5 a 500 °C.

Os perfis apresentados indicam que as reações com MWHSV de 19 h⁻¹ desativaram o catalisador mais lentamente. A conversão de metanol atingiu o valor mínimo de 66% para a menor MWHSV, enquanto a conversão alcançou 27% ao final da reação para a maior MWHSV testada. Esse comportamento já era esperado, pois quanto maior a velocidade espacial de metanol, maior a concentração do reagente no meio reacional (a vazão do gás de arraste foi mantida constante). Dessa forma, espera-se que reações com MWHSV de 73 h⁻¹ desativem mais rapidamente que nas demais velocidades espaciais. A literatura reporta que a formação de olefinas leves é favorecida a baixas pressões parciais de metanol, fruto da menor produção de parafinas e aromáticos (CHANG *et al.*, 1979; DEHERTOG e FROMENT, 1991).

Nota-se, na Figura 4.7, que a produtividade instantânea de propeno para o primeiro tempo reacional (15 min) aumentou com a MWHSV empregada. De forma objetiva, quanto maior a concentração de metanol alimentado, maior a formação de propeno no início da reação. No entanto, conforme já discutido, a formação de propeno manteve-se mais estável para a MWHSV de 19 h⁻¹, por mais de 1,5 h de reação. Nesse caso, a produtividade instantânea de propeno foi de aproximadamente 1,5 a 101 min de reação, e nula para as demais velocidades espaciais testadas.

As Figuras 4.8 a 4.11 apresentam os perfis de distribuição de produtos com o tempo reacional, para todas as velocidades espaciais empregadas. Dessa forma, pode-se investigar como a MWHSV influencia a formação dos produtos de interesse na reação

MTO. Nota-se que a formação de olefinas permanece constante por mais tempo no MWHSV de 19 h^{-1} . Observou-se um elevado rendimento em DME a partir de 157 min de reação nesse caso e a partir de 86 min para as demais velocidades espaciais testadas. A desativação catalítica impediu a transformação do DME aos hidrocarbonetos.

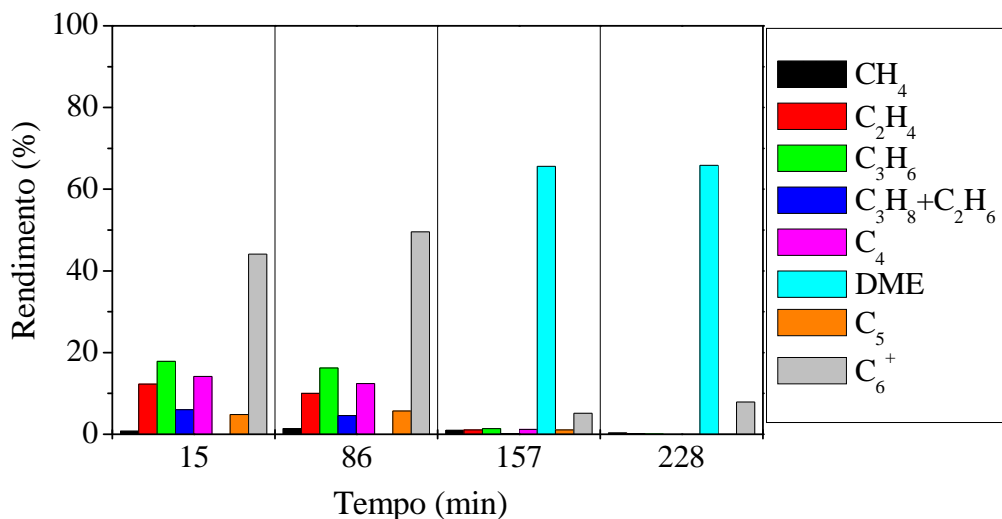


Figura 4.8. Distribuição de produtos em função do tempo, empregando HZSM-5 a 500 °C e MWHSV de 19 h^{-1} .

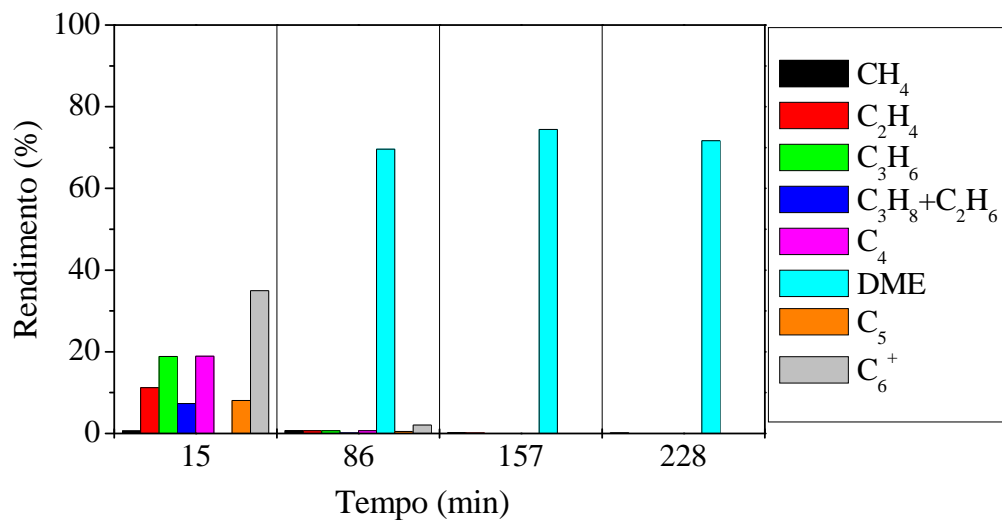


Figura 4.9. Distribuição de produtos em função do tempo, empregando HZSM-5 a 500 °C e MWHSV de 38 h^{-1} .

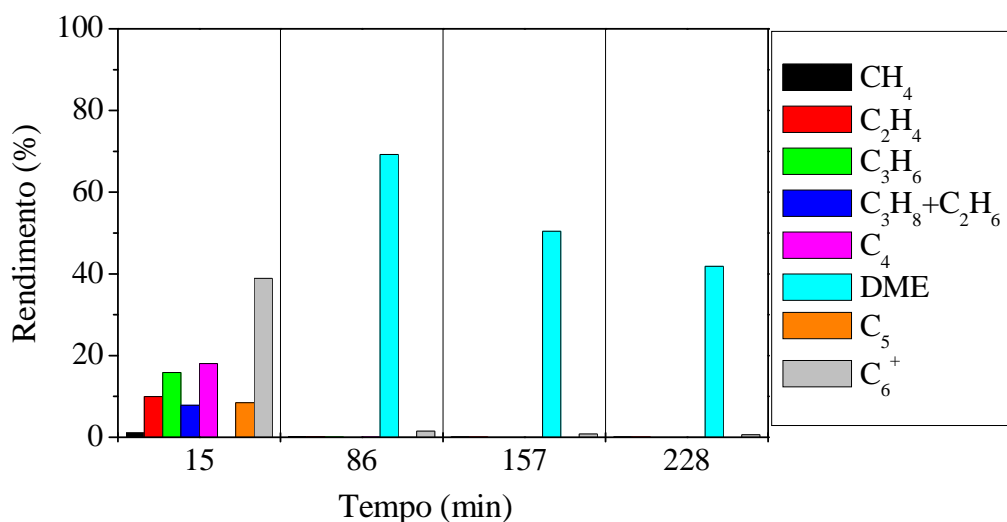


Figura 4.10. Distribuição de produtos em função do tempo, empregando HZSM-5 a 500 °C e MWHSV de 57 h⁻¹.

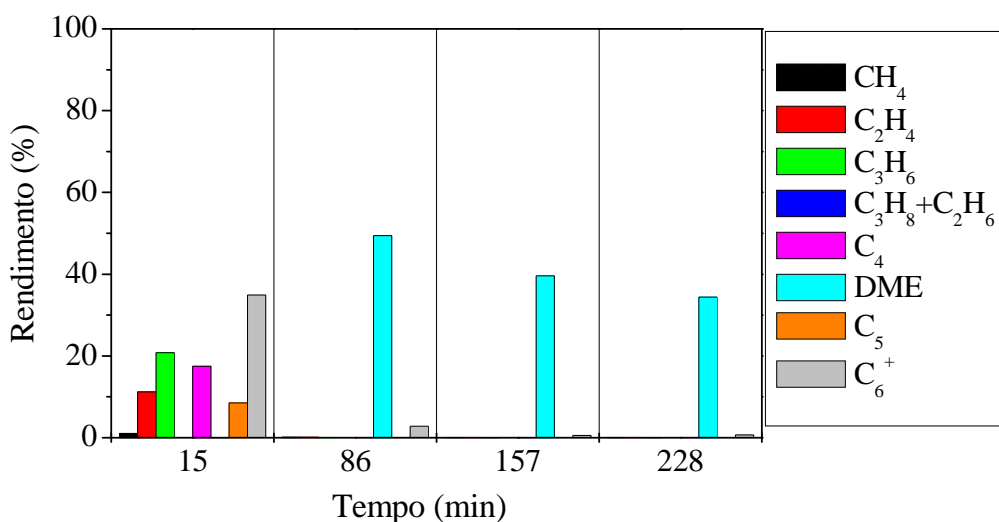


Figura 4.11. Distribuição de produtos em função do tempo, empregando HZSM-5 a 500 °C e MWHSV de 73 h⁻¹.

As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam a produtividade instantânea de propeno e a conversão de metanol em função do tempo de reação para as quatro MWHSV testadas, empregando a 3,2PHZSM-5. Foram observadas maiores produtividades de propeno, bem como conversões de metanol mais estáveis, para a 3,2PHZSM-5 em relação à HZSM-5.

Assim como para a zeólita comercial, a reação realizada com MWHSV de 19 h⁻¹ desativou mais lentamente que as demais, a maiores MWHSV. A produtividade instantânea de propeno manteve-se praticamente constante durante toda a reação a

19 h⁻¹. No caso da maior velocidade espacial empregada, a produtividade instantânea passou de 9,3 a 5,9 g C₃H₆/(h.g_{cat}). É fácil observar, no entanto, que a produtividade acumulada foi mais elevada para a maior MWHSV, ainda que a desativação tenha aumentado com a velocidade espacial.

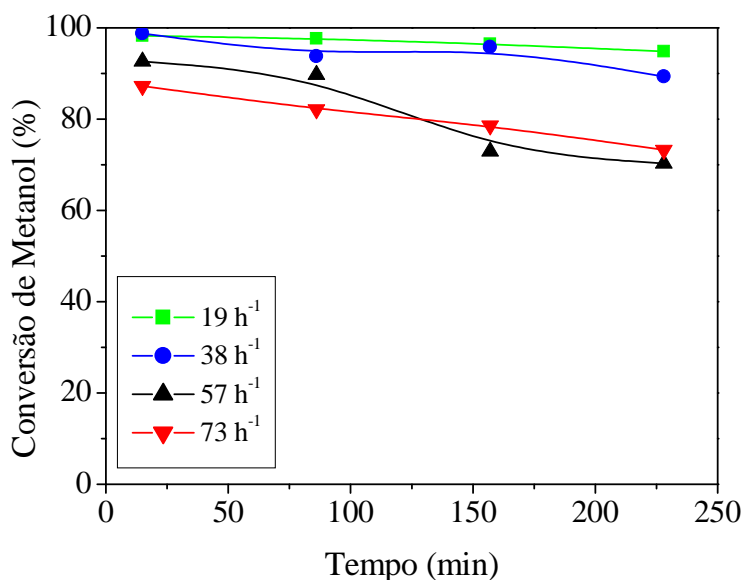


Figura 4.12. Conversão de metanol em função do tempo de reação para diferentes MWHSV, empregando 3,2PHZSM-5 a 500 °C.

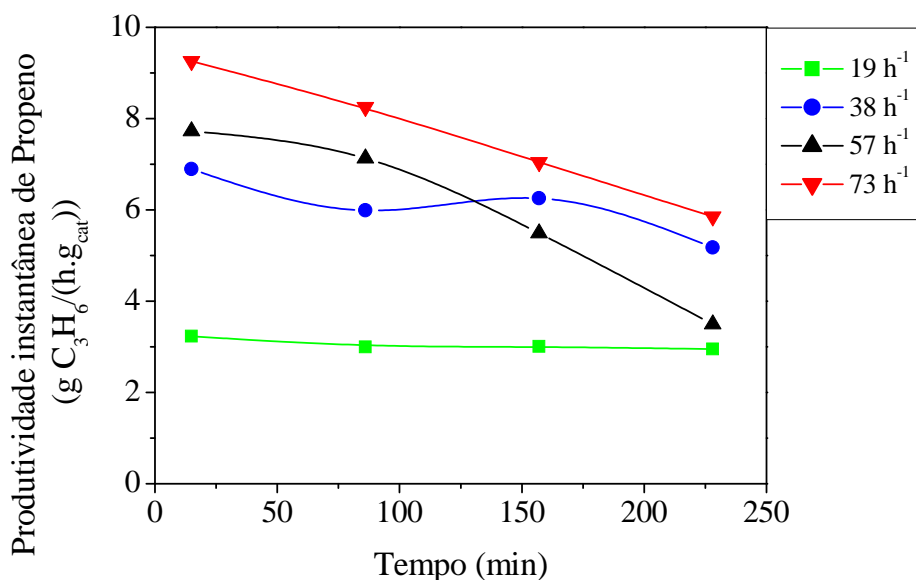


Figura 4.13. Produtividade instantânea em função do tempo de reação para diferentes MWHSV, empregando 3,2PHZSM-5 a 500 °C.

Com base nos resultados, optou-se por adotar a MWHSV de 19 h^{-1} na avaliação dos demais parâmetros reacionais pelo fato de essa velocidade espacial ter resultado numa desativação mais lenta dos catalisadores durante o intervalo de tempo empregado nos testes catalíticos.

4.2.2 Efeito do teor de fósforo

As Figuras 4.14 e 4.15 ilustram os efeitos do teor de fósforo do catalisador na produtividade acumulada e no rendimento de propeno ao longo da reação.

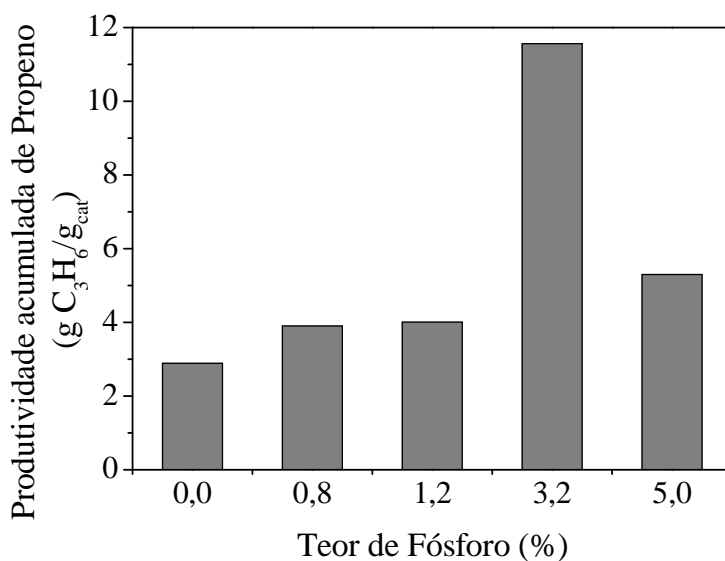


Figura 4.14. Produtividade acumulada de propeno em função do teor de fósforo, empregando MWHSV de 19 h^{-1} a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

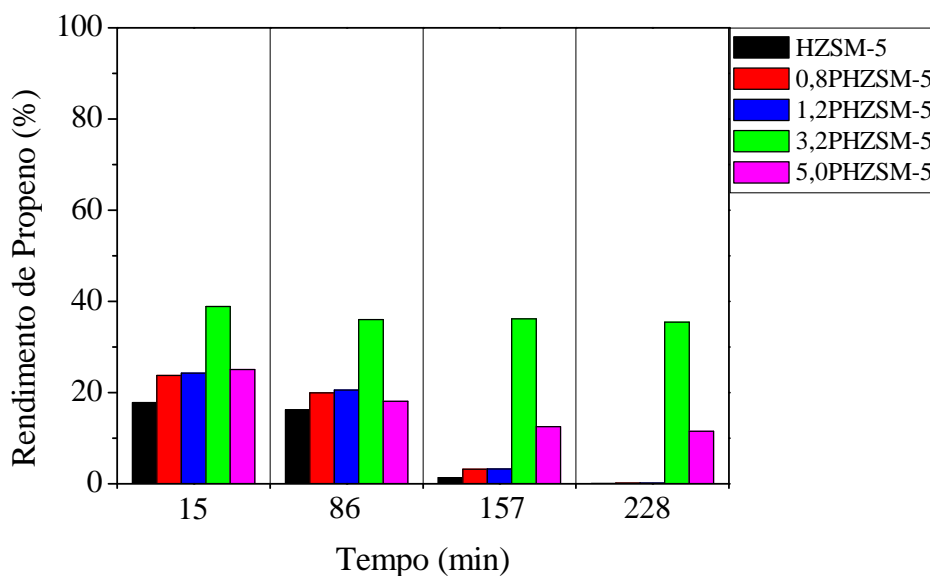


Figura 4.15. Rendimento de propeno em função do teor de fósforo e do tempo de reação, empregando MWHSV de 19 h^{-1} a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

A maior produtividade acumulada de propeno foi obtida para o teor de fósforo de 3,2%. Conforme já discutido, a adição de fósforo enfraquece os sítios mais ácidos do catalisador (TYNJÄLÄ e PAKKANEN, 1998; XUE *et al.*, 2007; VU *et al.*, 2009; LEE *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2010; SONG *et al.*, 2010; LU *et al.*, 2011), dificultando a formação de compostos mais pesados. Conseqüentemente, a formação de coque e aromáticos é inibida, o que justifica a elevada estabilidade da 3,2PHZSM-5 e a desativação dos catalisadores com menores teores de fósforo (TYNJÄLÄ e PAKKANEN, 1998; BLASCO *et al.*, 2006; CAEIRO *et al.*, 2006).

Nota-se, no entanto, uma queda acentuada na produtividade acumulada de propeno para o catalisador com o maior teor de fósforo. Conforme a Figura 4.15, o rendimento de propeno da 5,0PHZSM-5 apresentou uma estabilidade maior em comparação aos três menores teores de fósforo, porém menor em relação à 3,2PHZSM-5. Outros autores, da mesma forma, também encontraram valores ótimos do teor de fósforo no catalisador, para a reação MTO (BLASCO *et al.*, 2006; CAEIRO *et al.*, 2006; LEE *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2009; VU *et al.*, 2010).

As distribuições dos produtos envolvidos, para o primeiro e último tempos reacionais (15 e 228 min), são ilustradas nas Figuras 4.16 e 4.17. Nota-se que, enquanto os perfis obtidos para a 3,2PHZSM-5 se mantiveram praticamente constantes, todos os demais catalisadores estudados desativaram durante a reação. Essa conclusão é justificada pelos elevados rendimentos em DME para o tempo de 228 min (a formação de DME é uma consequência da desativação dos sítios ácidos). Dessa forma, para esses teores de fósforo, a reação foi interrompida em sua primeira e mais simples etapa: desidratação do metanol a DME.

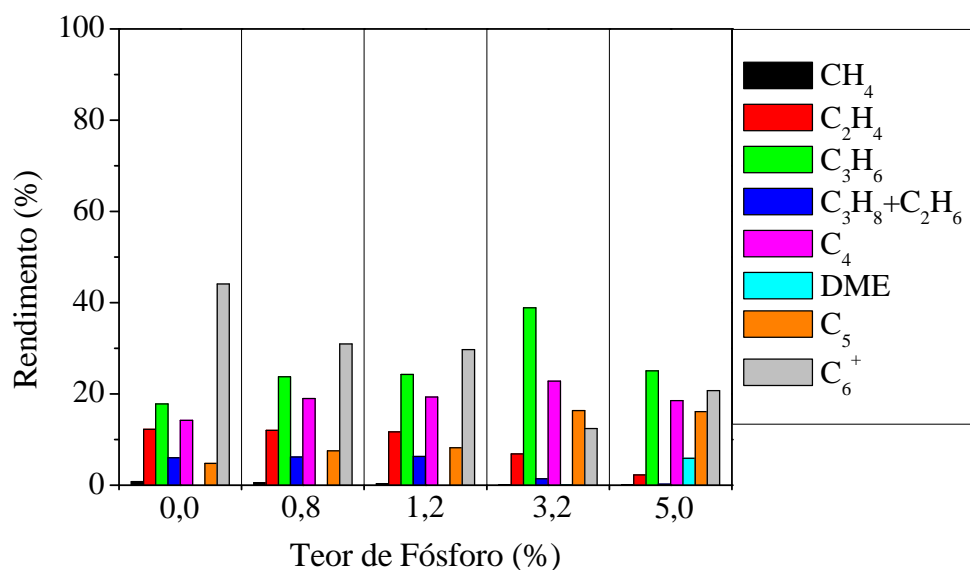


Figura 4.16. Distribuição de produtos após 15 min de reação em função do teor de fósforo no catalisador, empregando MWHSV de 19 h^{-1} a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

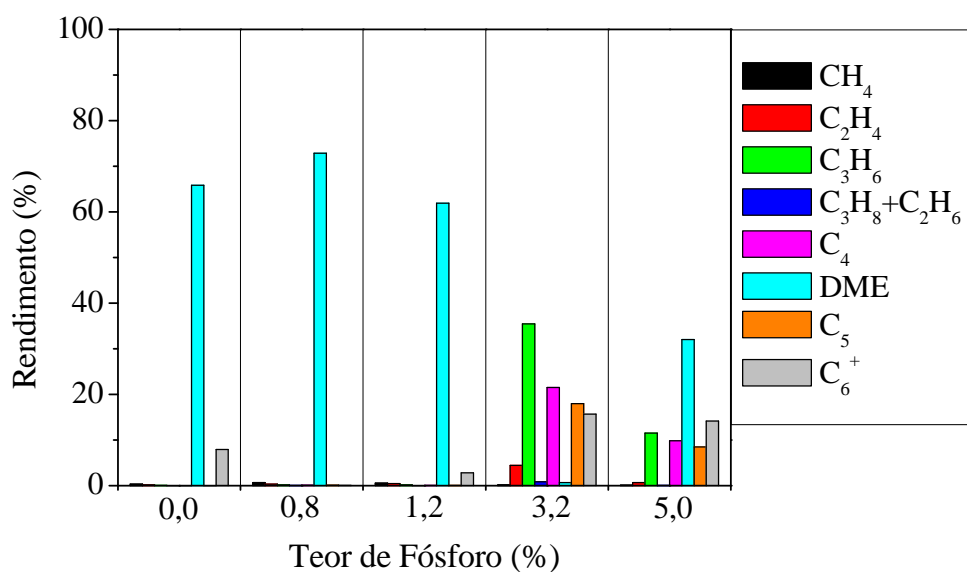


Figura 4.17. Distribuição de produtos após 228 min de reação em função do teor de fósforo no catalisador, empregando MWHSV de 19 h^{-1} a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Observa-se na Figura 4.16 que o aumento do teor de fósforo até 3,2 % (m/m) diminui a formação de produtos pesados (C_6^+) e aumenta a formação de propeno. A partir das Figuras 4.8, 4.18 e 4.19, é possível analisar a distribuição dos produtos em cada tempo reacional, para três dos catalisadores estudados: a zeólita comercial, a HZSM-5 com o teor ótimo de fósforo e aquela com o teor acima do ótimo. Desse modo,

pode-se entender a desativação catalítica ao longo de todo tempo de reação, ao associá-la à formação dos diferentes produtos envolvidos.

Como já apresentado, a 3,2PHZSM-5 apresentou elevada estabilidade durante toda a reação, não apresentando alterações significativas da distribuição de produtos ao longo do tempo. Por possuir menor densidade de sítios ácidos mais fortes (conforme os resultados de TPD-NH₃), responsáveis pela formação de aromáticos, baixos rendimentos em C₆⁺ já eram esperados – resultado também obtido para a 5,0HZSM-5. Nesse sentido, observa-se a desativação da zeólita comercial pela formação de aromáticos e, em seguida, de coque (MARCUS *et al.*, 2002; BJØRGEN *et al.*, 2003). A partir dos 157 min de reação, o bloqueio dos sítios ácidos mais fortes pelas espécies carbonáceas dificulta a conversão do DME a hidrocarbonetos, o que explica os elevados rendimentos em DME, nesse caso.

Para a 5,0PHZSM-5, contudo, nota-se a formação de DME desde o início da reação. Esse resultado sugere um impedimento além da formação de coque. Espera-se que, durante a impregnação de fósforo, o H₃PO₄ em excesso tenha coberto os sítios ácidos do catalisador (VU *et al.*, 2010) e que sua interação com a estrutura zeolítica tenha formado espécies capazes de bloquear parcialmente os poros do catalisador (LEE *et al.*, 2009), o que é corroborado pelos resultados de adsorção de N₂ apresentados. Além disso, a eliminação dos sítios ácidos mais fortes pode ter dificultado a formação de hidrocarbonetos e favorecido a conversão do metanol a apenas DME (Figura 4.19), a qual ocorre sobre sítios ácidos mais fracos.

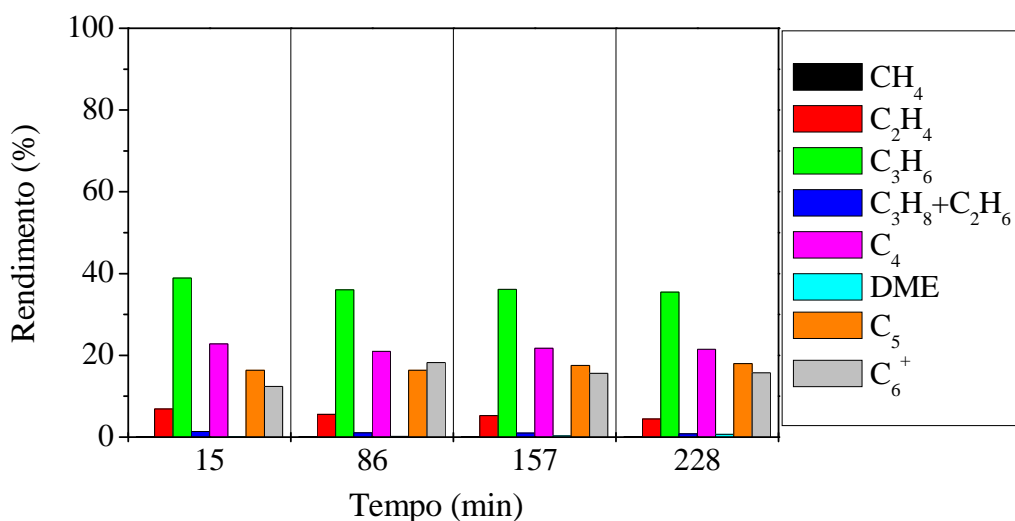


Figura 4.18. Distribuição de produtos em função do tempo de reação, empregando 3,2PHZSM-5 e MWHSV de 19 h⁻¹ a 500 °C.

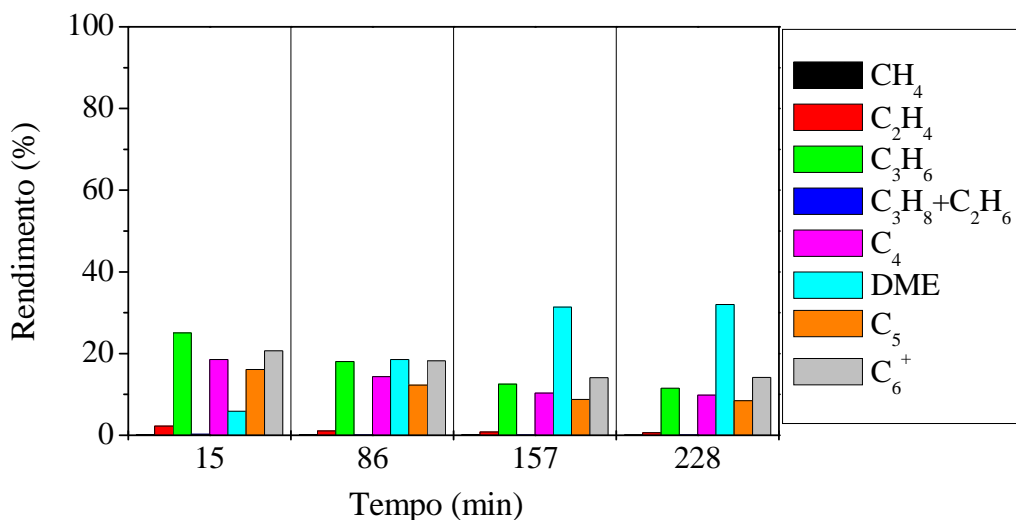


Figura 4.19. Distribuição de produtos em função do tempo de reação, empregando 5,0PHZSM-5 e MWHSV de 19 h⁻¹ a 500 °C.

Os perfis de conversão de metanol em função do tempo de reação e do teor de fósforo são ilustrados na Figura 4.20. Esses resultados ratificam a maior estabilidade da 3,2PHZSM-5 frente à desativação ao longo do tempo reacional. Nota-se que, para a HZSM-5, 0,8PHZSM-5 e 1,2PHZSM-5, a conversão é de aproximadamente 100% nos primeiros tempos reacionais e atinge valores na faixa 60-70%. Por outro lado, a conversão de metanol da 5,0PHZSM-5 nos primeiros 15 min de reação foi apenas de 82%, diminuindo de forma mais suave até 67%, no final da reação.

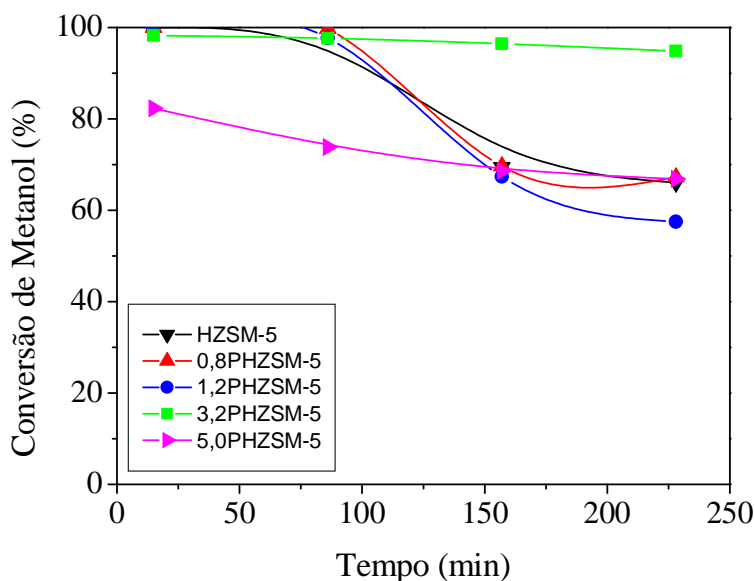


Figura 4.20. Conversão de metanol em função do tempo de reação para diferentes teores de fósforo, empregando MWHSV de 19 h⁻¹ a 500 °C.

De acordo com os resultados de rendimento e conversão apresentados, observa-se que a adição excessiva de fósforo à zeólita comercial provocou não só a redução do rendimento em propeno como da conversão do metanol a hidrocarbonetos. No entanto, vale ressaltar que, ainda assim, a 5,0PHZSM-5 apresentou moderada estabilidade em comparação aos menores teores de fósforo, o que sugere uma desativação menos severa pelas moléculas de coque formadas durante a reação, em comparação às HZSM-5 com menores teores de fósforo. A formação de DME desde os 15 min de reação é resultado da diminuição da força ácida pela adição de fósforo em excesso durante a preparação do catalisador (VU *et al.*, 2010).

A Figura 4.21 ilustra a relação da razão propeno/eteno com o teor de fósforo no catalisador ao longo do tempo reacional. A razão molar propeno/eteno aumentou significativamente com a adição de fósforo à HZSM-5. Enquanto o maior valor obtido para a zeólita comercial foi de 0,72, a 5,0PHZSM-5 apresentou razão de 7,82. A literatura destaca um aumento do rendimento em propeno associado à incorporação de fósforo no catalisador, fruto da diminuição da densidade e força ácidas (LI *et al.*, 2010). Catalisadores com fósforo apresentariam maior resistência às reações de transferência de hidrogênio e de oligomerização do propeno (WAN *et al.*, 2008; ZHU *et al.*, 2009), o que levaria a maiores razões propeno/eteno.

Para os dois catalisadores com os maiores teores de fósforo, os quais não apresentaram uma desativação intensa ao longo da reação, nota-se que a razão molar propeno/eteno aumentou à medida que a reação avançava. Para os demais catalisadores testados, observa-se que a formação de eteno foi mais importante que a do propeno durante toda a reação, empregando-se essas condições. Conforme o mecanismo do Duplo Ciclo (BJØRGEN *et al.*, 2007; ERICHSEN *et al.*, 2013), os aromáticos podem contribuir para a formação de eteno, o que explica as menores razões molares propeno/eteno para as zeólitas com baixos teores de fósforo, as quais apresentaram maior desativação.

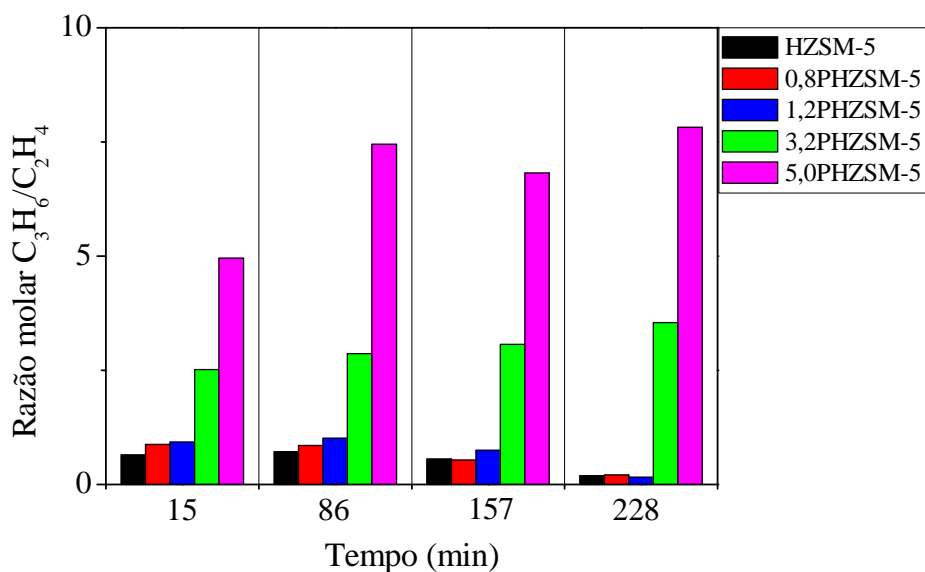


Figura 4.21. Razão molar propeno/eteno em função do tempo de reação para diferentes teores de fósforo, empregando MWHSV de 19 h^{-1} a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.3 Efeito da temperatura de reação

O efeito da temperatura no desempenho catalítico foi avaliado para a zeólita comercial, para a 1,2PHZSM-5 e para a 3,2PHZSM-5. A produtividade acumulada de propeno em função da temperatura para esses três catalisadores é apresentada na Figura 4.22. Os perfis obtidos são semelhantes a resultados encontrados na literatura (WANG *et al.*, 2010), conforme apresentado na Figura 2.15.

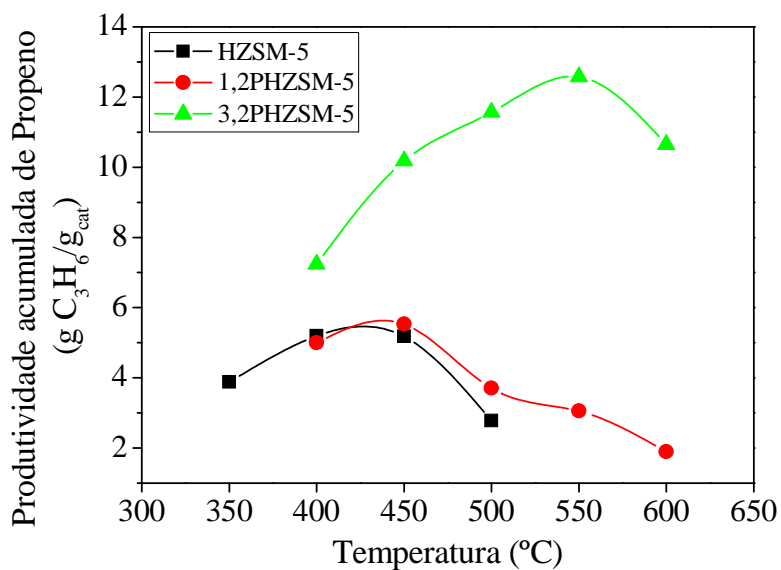


Figura 4.22. Produtividade acumulada de propeno em função da temperatura, empregando MWHSV de 19 h^{-1} .

Todos os perfis apresentaram um máximo de produtividade de propeno como função da temperatura. De acordo com o esperado, a temperatura ótima aumentou com o acréscimo de fósforo ao catalisador. Conforme já discutido, a 3,2PHZSM-5 apresentou maior estabilidade frente aos demais catalisadores, o que explica maiores rendimentos de propeno a temperaturas mais severas (sua produtividade máxima foi obtida aproximadamente 100 °C acima da temperatura ótima constatada para a zeólita comercial). Nesse sentido, é natural que as produtividades em propeno sejam superiores para a 3,2PHZSM-5, em cada temperatura de estudo. Nota-se que enquanto a produtividade máxima em propeno para o teor ótimo de fósforo foi de 12,5 g C₃H₆/g_{cat}, ela não passou de 6 g C₃H₆/g_{cat} para os outros catalisadores testados.

O comportamento ascendente das curvas de produtividade com a temperatura se deve ao fato de que a conversão do metanol a DME é desfavorecida a baixas temperaturas (PARK e FROMENT, 2001; WANG *et al.*, 2006 e LEE *et al.*, 2007). A queda das curvas em altas temperaturas, por sua vez, é associada à desativação catalítica provocada pela formação de coque ao longo da reação (CHEN *et al.*, 2000) e pela formação de oligômeros a partir de alcenos menores, como propeno e butenos, conforme sugerido pelo mecanismo do *pool* de hidrocarbonetos (item 2.5.2).

As Figuras 4.23 e 4.24 apresentam os perfis de distribuição de produtos após 15 e 228 min de reação para as quatro temperaturas empregadas nas reações com HZSM-5. A Tabela 4.6 apresenta os valores de conversão de metanol obtidos ao longo do tempo para esse grupo de reações.

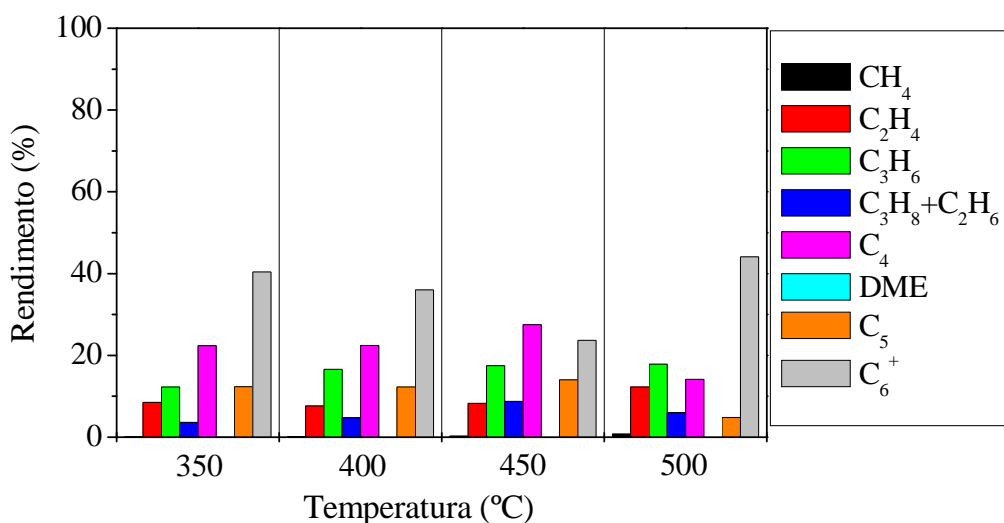


Figura 4.23. Distribuição de produtos após 15 min de reação em função da temperatura, empregando HZSM-5 e MWHSV de 19 h⁻¹.

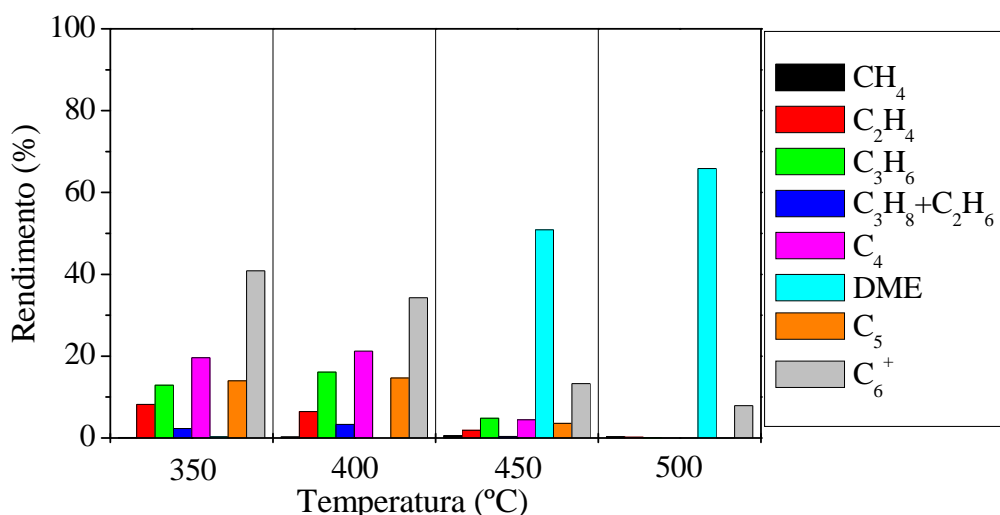


Figura 4.24. Distribuição de produtos após 228 min de reação em função da temperatura, empregando HZSM-5 e MWHSV de 19 h⁻¹.

Facilmente, percebem-se os elevados rendimentos em DME após 228 min de reação, a 450 e 500 °C. Conforme ratificado na Tabela 4.6, a conversão de metanol a 450 °C diminuiu para 72% no último tempo reacional, enquanto a conversão de metanol a 500 °C atingiu o valor de 68% para o tempo reacional de 86 min. Para as temperaturas de 350 e 400 °C, a conversão de metanol apresentou maior estabilidade, com valores acima de 90% durante toda a reação.

Tabela 4.6. Conversão de metanol empregando HZSM-5 e MWHSV de 19 h⁻¹.

| Conversão de metanol (%) | | | | |
|--------------------------|-----------------------|-----|-----|-----|
| Temperatura (°C) | Tempo de reação (min) | | | |
| | 15 | 86 | 157 | 228 |
| 350 | 99 | 100 | 99 | 97 |
| 400 | 100 | 100 | 99 | 94 |
| 450 | 100 | 100 | 99 | 72 |
| 500 | 100 | 68 | 68 | 64 |

Observa-se, portanto, que a temperatura ótima de formação de propeno, para a zeólita comercial, foi de 400 °C. Embora sugerida pela Figura 4.22 como uma condição interessante, a temperatura de 450 °C mostrou-se propícia à desativação. A desativação aumentou com a temperatura, especialmente a 500 °C. Efeitos benéficos de aumento de

temperatura, como maiores conversões de metanol, não foram significativos, mesmo porque a reação já atinge conversão completa a 350 °C.

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam os perfis de distribuição de produtos após 15 e 228 min de reação para as cinco temperaturas empregadas nas reações com 3,2PHZSM-5. A Tabela 4.7 apresenta os valores de conversão de metanol obtidos ao longo do tempo de reação para esse grupo de reações.

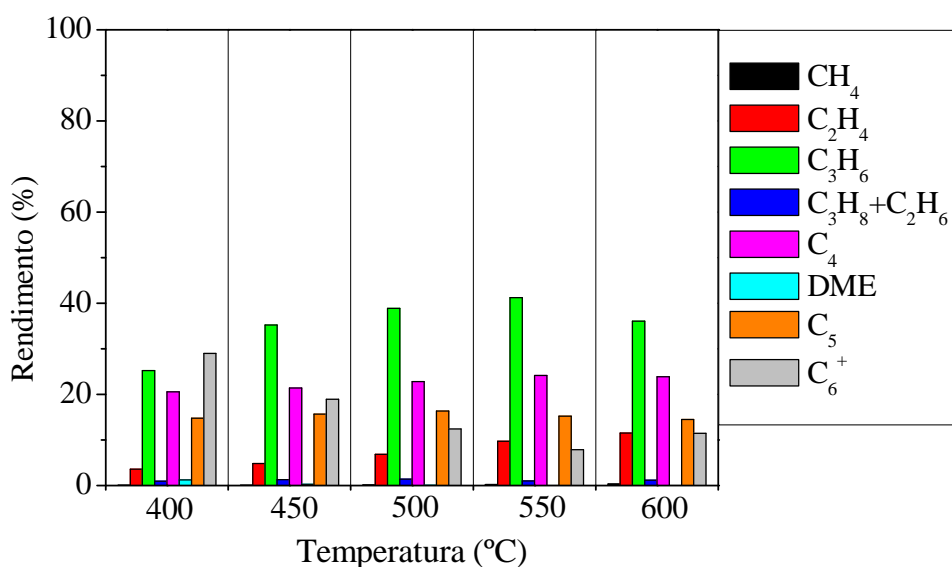


Figura 4.25. Distribuição de produtos após 15 min de reação em função da temperatura, empregando 3,2PHZSM-5 e MWHSV de 19 h⁻¹.

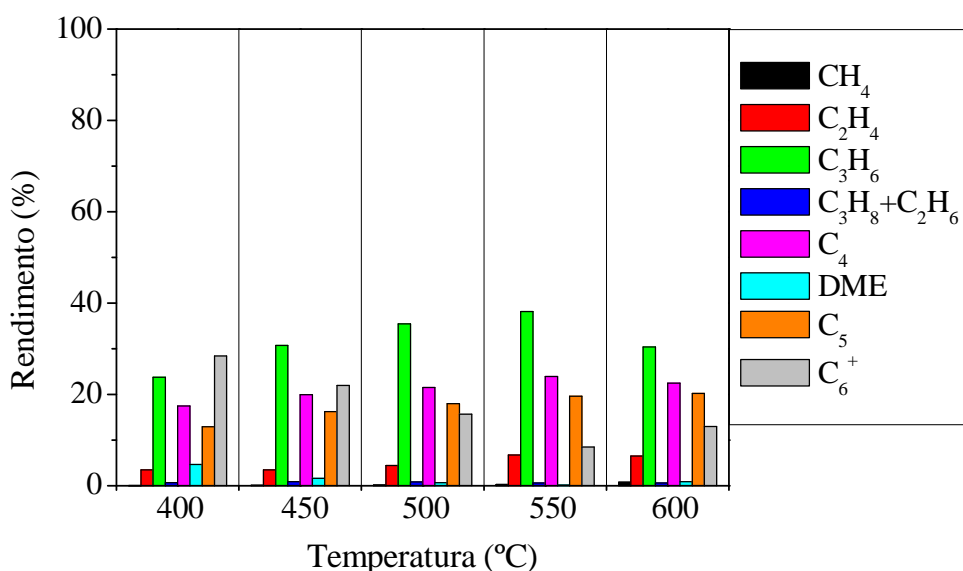


Figura 4.26. Distribuição de produtos após 228 min de reação em função da temperatura, empregando 3,2PHZSM-5 e MWHSV de 19 h⁻¹.

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam perfis similares para cada temperatura empregada. Esse resultado confirma a elevada estabilidade dos catalisadores com fósforo, uma vez que os rendimentos em todos os produtos permaneceram quase constantes ao longo de toda a reação.

Vale mencionar que a formação de DME foi observada para as duas menores temperaturas, bem como para a maior, a 228 min de reação. No primeiro caso, sugere-se que reações sobre catalisadores com fósforo necessitam de temperaturas maiores para a completa conversão do reagente. Tal comportamento é evidenciado analisando-se os valores de conversão para a HZSM-5 e a 3,2PHZSM-5. Para a faixa de 400 a 500 °C, a conversão sobre a HZSM-5 mantém-se próxima a 100% nos primeiros 15 min de reação; no caso da 3,2PHZSM-5, varia de 92 a 98%.

Nota-se, ainda, que o rendimento em aromáticos atingiu o valor mínimo a 550 °C, o que explica a maior produtividade em propeno a essa temperatura. O aumento da formação de aromáticos a 600 °C deve estar associado à desativação do catalisador, ilustrada pela diminuição da conversão de metanol de 97 a 92%, valores obtidos a 228 min de reação e a 550 e 600 °C, respectivamente. Ao contrário dos resultados obtidos para a HZSM-5, é possível notar um aumento da conversão de metanol com a elevação da temperatura, de aproximadamente 7%, entre 400 e 550 °C, nos primeiros 15 min de reação.

Tabela 4.7. Conversão de metanol empregando 3,2HZSM-5 e MWHSV de 19 h⁻¹.

| Conversão de metanol (%) | | | | |
|---------------------------------|------------------------------|-----------|------------|------------|
| Temperatura (°C) | Tempo de reação (min) | | | |
| | 15 | 86 | 157 | 228 |
| 400 | 92 | 90 | 83 | 86 |
| 450 | 96 | 96 | 94 | 92 |
| 500 | 98 | 98 | 96 | 95 |
| 550 | 99 | 99 | 98 | 97 |
| 600 | 99 | 98 | 96 | 92 |

As Figuras 4.27 e 4.28 apresentam a evolução da razão molar propeno/eteno ao longo da reação, para as temperaturas testadas ao se empregar HZSM-5 e 3,2PHZSM-5, respectivamente. Nota-se, conforme já esperado, maiores valores para o catalisador com

fósforo. No caso da zeólita comercial, a faixa de temperatura ótima foi de 400-450 °C, enquanto a 3,2PHZSM-5 forneceu maior razão propeno/eteno a 450 °C. A literatura explica o comportamento obtido com o fato de que propenos e butenos podem, a elevadas temperaturas, formar oligômeros, que se quebram formando eteno (WANG *et al.*, 2010). Dessa forma, é natural que se encontrem temperaturas ótimas para a formação do propeno em relação ao eteno.

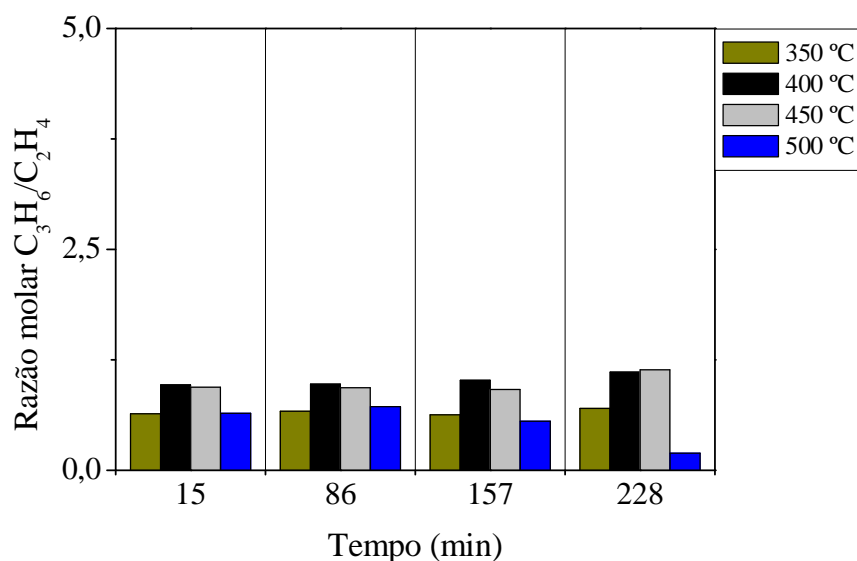


Figura 4.27. Razão molar propeno/eteno em função do tempo de reação e da temperatura, empregando HZSM-5 e MWHSV de 19 h⁻¹.

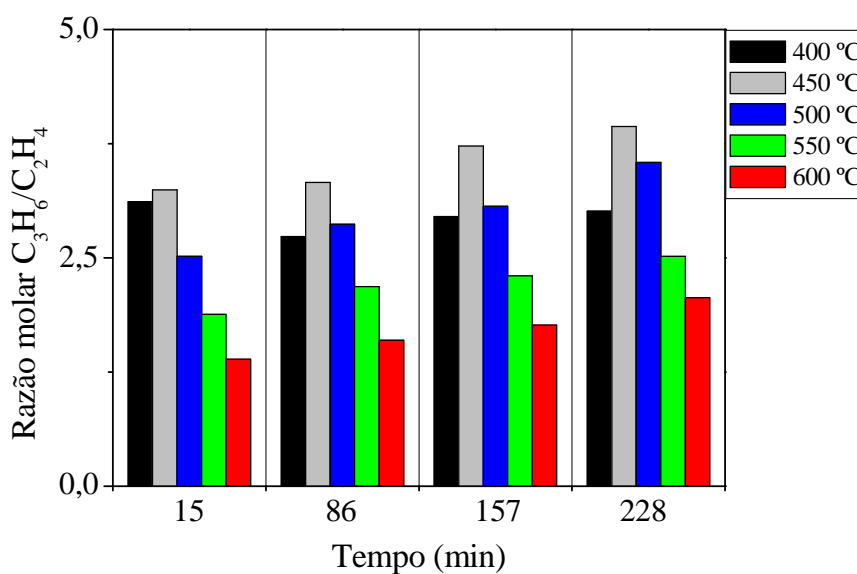


Figura 4.28. Razão molar propeno/eteno em função do tempo de reação e da temperatura, empregando 3,2PHZSM-5 e MWHSV de 19 h⁻¹.

Os efeitos da temperatura e do tempo reacional no rendimento em conjunto de eteno e propeno são ilustrados nas Figuras 4.29 e 4.30.

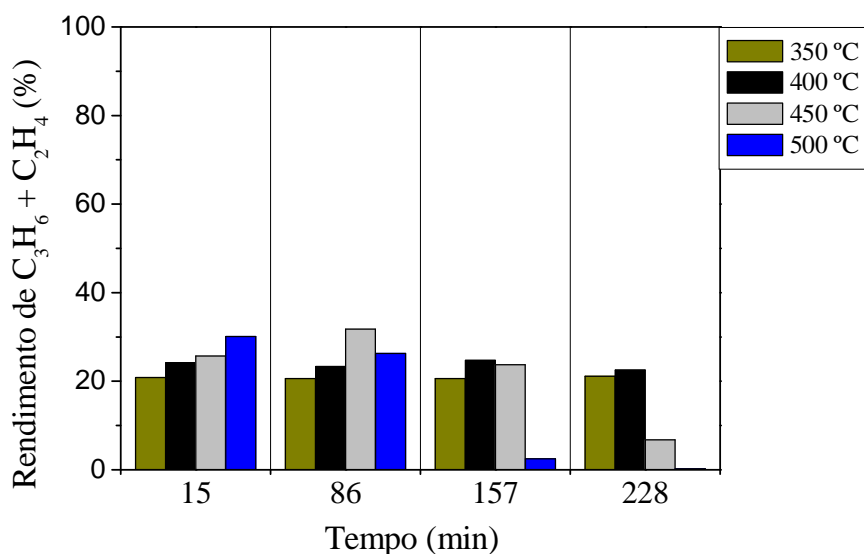


Figura 4.29. Rendimento de eteno + propeno em função do tempo de reação e da temperatura, empregando HZSM-5 e MWHSV de 19 h⁻¹.

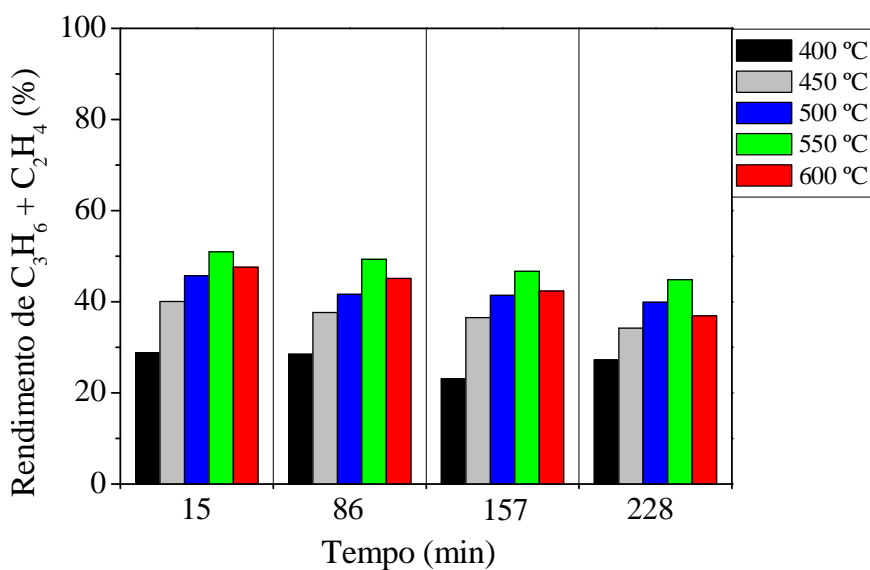


Figura 4.30. Rendimento de eteno + propeno em função do tempo de reação e da temperatura, empregando 3,2PHZSM-5 e MWHSV de 19 h⁻¹.

Os perfis da 3,2 PHZSM-5 indicam que a temperatura ótima para obtenção de olefinas leves é 550 °C, sendo o rendimento de eteno + propeno de cerca de 50%, no

início da reação. A incorporação do fósforo à HZSM-5 contribuiu para aumento da produção de olefinas leves bem como para a estabilidade do catalisador.

4.2.4 Efeito da SAR

O efeito da razão sílica-alumina da zeólita foi avaliado comparando-se os resultados das HZSM-5 com SAR 24 e 41. As Figuras 4.31 e 4.32 apresentam a influência da SAR no rendimento em propeno e na conversão de metanol. Nota-se que a HZSM-5 com a maior SAR forneceu um rendimento em propeno mais elevado e praticamente constante ao longo do tempo de reação. Enquanto a conversão de metanol manteve-se em 100% para a HZSM-5 (41) durante toda a reação, a mesma atingiu o valor de 66% para a HZSM-5. Os resultados encontrados estão de acordo com a literatura (IONE *et al.*, 1984; BIBBY *et al.*, 1986; LIU *et al.*, 2009). A diminuição da conversão está intimamente relacionada à maior formação de aromáticos e, por conseguinte, de coque, principal causa da desativação catalítica na reação MTO.

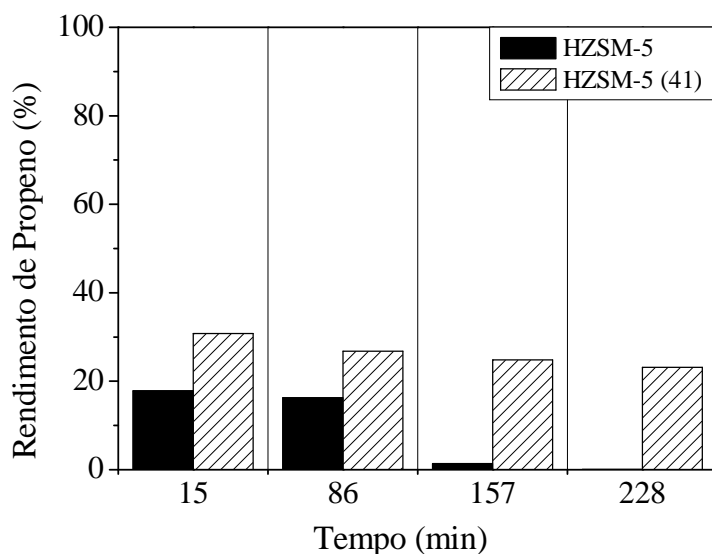


Figura 4.31. Rendimento de propeno em função do tempo de reação e da SAR, empregando MWHSV de 19 h^{-1} a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

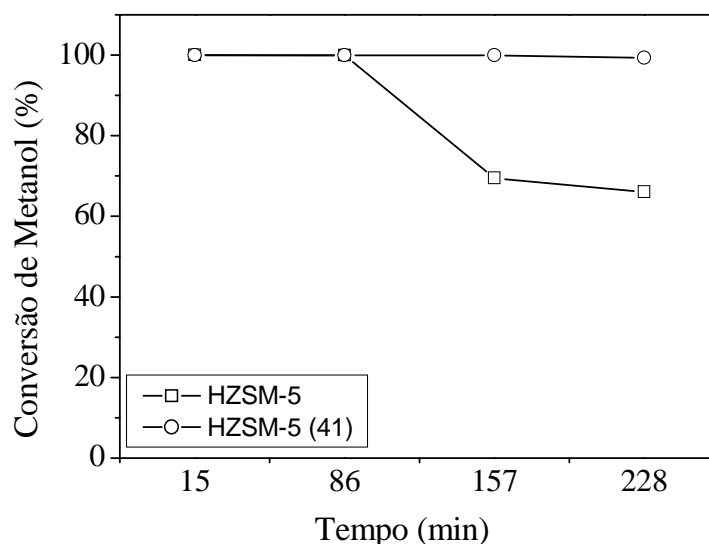


Figura 4.32. Conversão de metanol em função do tempo de reação e da SAR, empregando MWHSV de 19 h^{-1} a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 4.33 ilustra as diferenças das distribuições de produtos após 15 min de reação, enquanto a Figura 4.34 apresenta a evolução da razão propeno/eteno com o tempo reacional para as duas SAR testadas. Nota-se facilmente que o rendimento em C_6^+ foi maior para a HZSM-5. Por esse motivo, a formação de olefinas de maior interesse, principalmente o propeno, é prejudicada.

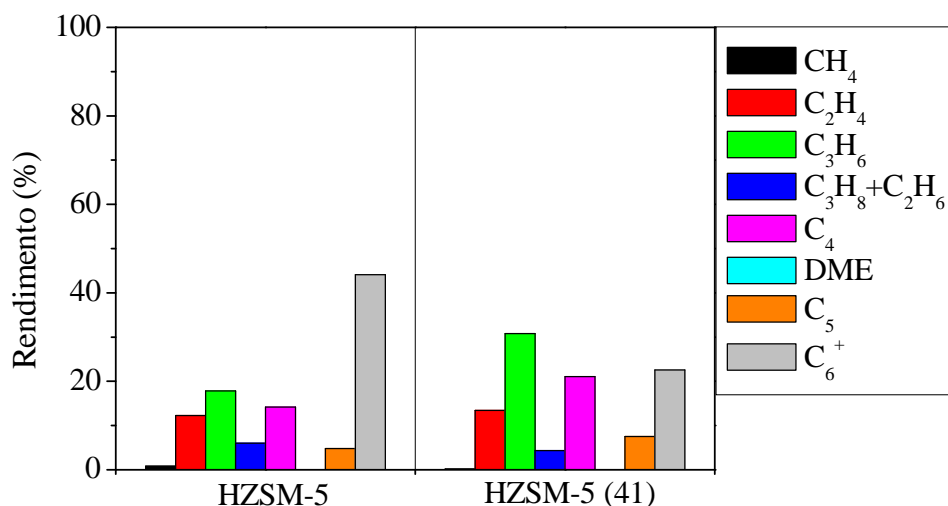


Figura 4.33. Distribuição de produtos após 15 min de reação em função da SAR, empregando MWHSV de 19 h^{-1} a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

A literatura sugere que a quantidade de alumínio na estrutura zeolítica está intimamente relacionada à acidez, que, por sua vez, é um fator essencial nas reações

envolvidas durante a conversão do metanol a hidrocarbonetos. Foi demonstrado que as reações de formação de aromáticos são suprimidas ao se empregar catalisadores com maiores SAR (DEHERTOG e FROMENT, 1991; BJØRGEN *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2012). O mesmo comportamento foi encontrado neste trabalho. Os mesmos autores também obtiveram maiores razões propeno/eteno para catalisadores com altas razões Si/Al na zeólita. Vale ressaltar, no entanto, a necessidade de se estudar uma faixa mais ampla de SAR na reação MTO. Ainda que neste trabalho os resultados da zeólita com maior SAR tenham sido superiores, o emprego de SAR muito elevadas pode resultar em perda significativa da atividade catalítica, devido à menor quantidade total de sítios ácidos na superfície do catalisador.

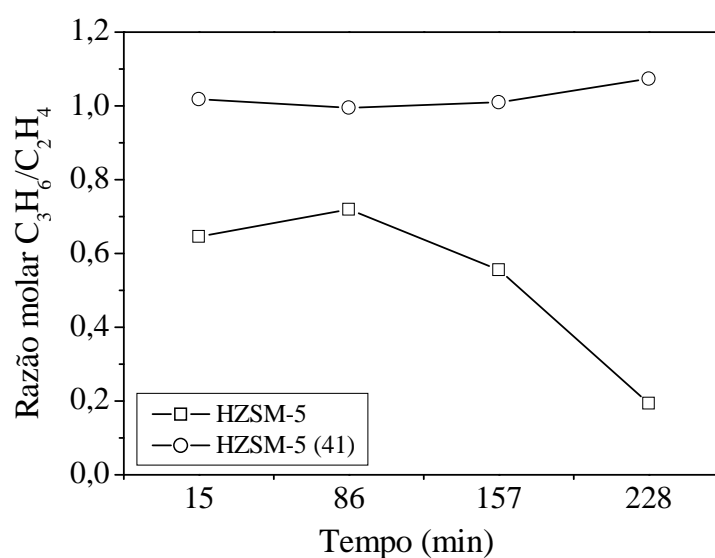


Figura 4.34. Razão molar propeno/eteno em função do tempo de reação e da SAR, empregando MWHSV de 19 h^{-1} a $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

5. Conclusões

As análises de FRX e DRX sugerem que a incorporação de fósforo ao catalisador comercial foi bem sucedida. A adição de fósforo diminuiu a cristalinidade da zeólita. De forma geral, a estrutura MFI da HZSM-5 foi mantida para as amostras com fósforo.

As propriedades texturais obtidas por adsorção física de N₂ estão de acordo com a literatura: a adição de fósforo diminuiu a área específica e o volume de microporos do catalisador. As espécies de fósforo geradas após a incorporação desse elemento são responsáveis pelo bloqueio parcial dos poros da zeólita, o que explica a diminuição desses valores à medida que se aumenta o teor de fósforo.

As análises termogravimétricas sugerem que os catalisadores são termicamente estáveis até 700 °C. Observou-se apenas um pico de perda de massa, referente à dessorção de água dos poros do catalisador. Portanto, as temperaturas reacionais empregadas possivelmente não eram suficientes para alterar a estrutura dos catalisadores; a temperatura de pré-tratamento do catalisador foi adequada para a remoção de água do interior de seus poros.

Os resultados da dessorção de amônia à temperatura programada comprovam que a adição de fósforo à zeólita comercial levou a uma redução da densidade total de sítios ácidos e de sua força ácida. No caso da dessorção de n-propilamina, provou-se que a incorporação de fósforo diminuiu a concentração de sítios ácidos de Brønsted.

Na reação com a HZSM-5 não modificada, ainda que a produtividade instantânea de propeno no início da reação tenha sido menor para a MWHSV de 19 h⁻¹, ela se manteve estável durante um intervalo de tempo maior nessa velocidade espacial. Para as reações empregando a 3,2PHZSM-5, a estabilidade a altas velocidades espaciais aumentou de forma significativa.

A desativação da HZSM-5 comercial foi associada à formação de aromáticos e de coque, que ocorre sobre sítios ácidos mais fortes. A incorporação de fósforo à zeólita comercial mostrou-se benéfica, uma vez que aumentou sua estabilidade e permitiu um rendimento de propeno mais elevado. Tal resultado está relacionado diretamente à diminuição da densidade de sítios ácidos e da força ácida. No entanto, notou-se um decréscimo significativo da produtividade acumulada de propeno para o catalisador com o maior teor de fósforo. Acredita-se que, durante a impregnação de fósforo, as moléculas de H₃PO₄ em excesso possam ter coberto os sítios ácidos do catalisador e que

sua interação com a estrutura zeolítica tenha formado espécies capazes de bloquear parcialmente os poros do catalisador, diminuindo a atividade do catalisador com 5% (m/m) de fósforo na conversão de metanol e DME em hidrocarbonetos.

Para todos os catalisadores, foi observada a existência de uma temperatura ótima para a produtividade de propeno. Conforme o esperado, a temperatura ótima aumentou com o acréscimo do teor de fósforo no catalisador. O comportamento ascendente das curvas de produtividade com a temperatura se deve ao fato de que a conversão do metanol a DME é desfavorecida a baixas temperaturas, enquanto, em condições mais severas, observa-se a desativação catalítica provocada pela maior formação de oligômeros, e, por conseguinte, de coque ao longo da reação.

Na faixa estudada, o emprego de uma zeólita com SAR mais elevada foi positivo. O catalisador HZSM-5 (41) apresentou maior rendimento em propeno e maior conversão de metanol durante toda a reação. A formação de compostos pesados foi menos importante para a HZSM-5 (41). As reações de formação de aromáticos são suprimidas ao se empregar catalisadores com menores quantidades de alumínio e, portanto, menor acidez.

6. Sugestões de trabalhos futuros

- Realização de novas caracterizações dos catalisadores: ressonância magnética nuclear, espectroscopia de infravermelho com adsorção de molécula sonda visando à identificação dos sítios ácidos de Lewis e Brønsted, demais análises de TPD-NH₃.
- Avaliação de novas SAR das zeólitas.
- Avaliação do teor e da natureza do coque nas amostras.
- Estudo da regeneração e reutilização dos catalisadores.
- Obtenção de modelo cinético para conversão de metanol.
- Avaliar o efeito da presença de água na alimentação na formação de propeno.

7. Referências Bibliográficas

Argauer, R. J. e Landolt, G. R. *Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same*. United States Patent Office, 3,702, 886, 1972.

Arstad, B., Nicholas, J. B. e Haw, J. F. *Theoretical Study of the Methylbenzene Side-Chain Hydrocarbon Pool Mechanism in Methanol to Olefin Catalysis*. Journal of the American Chemical Society, vol. 126, p. 2991-3001, 2004.

Arstad, B. e Kolboe, S. *The Reactivity of Molecules Trapped within the SAPO-34 Cavities in the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction*. Journal of the American Chemical Society, vol. 123, p. 8137-8138, 2001.

Auroux, A., Vedrine, J. C. e Gravelle, P. C. in Rouquerol, J. e Sing, K.S.W. (Eds.), *Adsorption at the Gas-Solid and Liquid-Solid Interface*. Proceedings International Symposium, Elsevier, Amsterdam, p. 305-322, 1982.

Baerlocher, C. e McCusker, L. Database of Zeolite Structures. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acessado em: Outubro de 2013.

Barros, Z. da S. *Transformação do metanol em olefinas leves catalisada por zeólitas HZSM-5*. Dissertação (mestrado), Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2007.

Blasco, T., Corma, A. e Martínez-Trigueiro, J. *Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition*. Journal of Catalysis, vol. 237, p. 267-277, 2006.

Bibby, D. M., Howe, R. F. e McLellan, G. D. *Coke formation in high-silica zeolites*. Applied Catalysis A: General, vol. 93, p. 1-34, 1992.

Bibby, D. M., Milestone, N. B., Patterson, J. E. e Aldridge, L. P. *Coke formation in zeolite ZSM-5*. Journal of Catalysis, vol. 97, p. 493-502, 1986.

Bittencourt, R. C. P. *Efeito da acidez e da estrutura da zeólita na hidroisomerização do n-heptano e do n-decano*. Tese de Doutorado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2004.

Blaszkowski, S. e Santen, R. A. *Theoretical Study of C-C Bond Formation in the Methanol-to-Gasoline Process*. Journal of the American Chemical Society, vol. 119, p. 5020-5027, 1997.

Bjørngen, M., Olsbye, U. e Kolboe, S. *Coke precursor formation and zeolite deactivation: mechanistic insights from hexamethylbenzene conversion*. Journal of Catalysis, vol. 215, p. 30-44, 2003.

Bjørngen, M., Olsbye, U., Petersen, D. e Kolboe, S. *The methanol-to-hydrocarbons reaction: insight into the reaction mechanism from [12C]benzene and [13C]methanol coreactions over zeolite H-beta*. Journal of Catalysis, vol. 221, p. 1-10, 2004.

Bjørngen, M., Svelle, S., Joensen, F., Nerlov, J., Kolboe, S., Bonino, F., Palumbo, L., Bordiga, S. e Olsbye, U. *Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species*. Journal of Catalysis, vol. 249, p. 195-207, 2007.

Bjørngen, M., Joensen, F., Lillerud, K.-P., Olsbye, U e Svelle, S. *The mechanisms of ethene and propene formation from methanol over high silica H-ZSM-5 and H-beta*. Catalysis Today, vol. 142, p. 90-97, 2009.

Caeiro, G., Magnoux, P., Lopes, J. M., Ribeiro, F. R., Menezes, S. M. C., Costa, A. F. e Cerqueira, H. S. *Stabilization effect of phosphorus on steamed H-MFI zeolites*. Applied Catalysis A: General, vol. 314, p. 160-171, 2006.

Carr, C. *North America Propylene: who's all in?* Propylene Studies, World Petrochemical Conference, Houston, 2012.

Chang, C. D., Lang, W. H. e Smith, R. L. *The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts-II Effect pressure*. Journal of Catalysis, vol. 56, p. 169-173, 1979.

Chen, D., Rebo, H. P., Grønvold, A., Moljord, K. e Holmen, A. *Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: kinetic modeling of coke formation*. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 35–36, p. 121–135, 2000.

Chinese Journal of Catalysis - First Commercial DMTO Process in the World Successful in First Commissioning. Disponível em: <<http://www.chxb.cn/EN/column/item163.shtml>>. Acessado em: Outubro de 2013.

Dahl, I. M. e Kolboe, S. *On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34. 2. Isotopic Labeling Studies of the Co-reaction of Propene and Methanol*. *Journal of Catalysis*, vol. 161, p. 304-309, 1996.

Dehertog, W. J. H. e Froment, G.F. *Production of light alkenes from methanol on ZSM-5 catalysts*. *Applied Catalysis*, vol. 71, p. 153-165, 1991.

Dejaifve, P., Auroux, A., Gravelle, P. C., Védrine, J. C., Gabelica, Z. e Derouane, E. G. *Methanol conversion on acidic ZSM-5, offretite, and mordenite zeolites: A comparative study of the formation and stability of coke deposits*. *Journal of Catalysis*, vol. 70, p. 123-136, 1981.

Derouane, E.G., Gilson, J-P., Gabelica, Z., Mousty-Desbuquoit, C. e Verbist, J. *Concerning the Aluminum Distribution Gradient in ZSM-5 Zeolites*. *Journal of Catalysis*, vol. 71, p. 447-448, 1981.

Dessau, R. M. *On the H-ZSM-5 Catalyzed Formation of Ethylene from Methanol or Higher Olefins*. *Journal of Catalysis*, vol. 99, p. 111-116, 1986.

Dewaele, O., Geers, V. L., Froment, G. F. e Marin, G. B. *The conversion of methanol to olefins: a transient kinetic study*. *Chemical Engineering Science*, vol. 54, p. 4385-4395, 1999.

Dietz, W. A. *Response factors for gas chromatographic analyses*. *Journal of Gas Chromatography*, vol. 5, p. 68-71, 1967.

DNL: Dalian National Laboratory for Clean Energy - *Low-Carbon Catalysis and Engineering*. Disponível em: <http://www.dnl.org.cn/show_en.php?id=196>. Acessado em: Outubro de 2013.

Erichsen, M. W., Svelle, S. e Olsbye, U. *The influence of catalyst acid strength on the methanol to hydrocarbons (MTH) reaction*. *Catalysis Today*, vol. 215, p. 216-223, 2013.

Ernst & Young Terco. *Sustainable Brazil: An outlook for the oil, ethanol and gas markets*, 2011 (85 p).

Forester, T. R. e Howe, R. F. *In Situ FTIR Studies of Methanol and Dimethyl Ether in HZSM-5*. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 109, p. 5076-5082, 1987.

Guisnet, M. e Magnoux, P. *Coking and deactivation of zeolites: Influence of the Pore Structure*. *Applied Catalysis*, vol. 54, p. 1-27, 1989.

Guisnet, M. e Ribeiro, F. R. *Zeólitos: Um nanomundo a serviço da catálise*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004 (222 p).

Haag, W. O. in: Bisio, R. A. e Olson, D. G. (Eds.), *Proceedings of the sixth International Zeolite Conference*, Butterworths, Guildford, p. 466, 1984.

Haw, J. F., Song, W., Marcus, D. M. e Nicholas, J. B. *The Mechanism of Methanol to Hydrocarbon Catalysis*. *Accounts of Chemical Research*, vol. 36, p. 317-326, 2003.

Hoelderich, W., Eichhorn, H., Lehnert, R., Marosi, L., Mross, W., Reinke, R., Ruppel, W. e Schlimper, H. in: Bisio, R.A. e Olson, D.G. (Eds.), *Proceedings of the sixth International Zeolite Conference*, Butterworths, Guildford, p. 545, 1984.

Intratec - *Propylene from Methanol (similar to Lurgi Methanol-to-Propylene)*. Disponível em: <<http://base.intratec.us/home/chemical-processes/propylene/propylene-from-methanol>>. Acessado em: Outubro de 2013.

Ione, K. G., Echevskii, G. V. e Nosvrev, G. N. *Study of stability and selectivity of catalytic action of ZSM-type zeolites in methanol transformation*. Journal of Catalysis, vol. 85, p. 287-294, 1984.

Kaeding, W. W. & Butter, S. A. *Production of Chemicals from Methanol*. Journal of Catalysis, vol. 61, p. 155-164, 1980.

Kolboe, S. *Methanol reactions on ZSM-5 and other zeolite catalysts – Autocatalysis and reaction-mechanism*. Acta Chemica Scandinavica Series A - Physical and Inorganic Chemistry, vol. 40, p. 711-713, 1986.

Kresnawahjuesa, O., Gorte, R. J., Oliveira, D. e Lau, L. Y. *A simple, inexpensive, and reliable method for measuring Bronsted-acid site densities in solid acids*. Catalysis Letters, vol. 82, No. 3-4, 2002.

Lage, E. S., Processi, L. D., Souza, L. D. W., Dores, P. B. e Galopi, P. P. S. *Gás não convencional: experiência americana e perspectivas para o mercado brasileiro*. BNDES Setorial, vol. 37, p. 33-88, 2013.

Lee, Y. J., Baek, S. C. e Jun, K. W. *Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method*. Applied Catalysis A, vol. 329, p. 130-136, 2007.

Lee, Y.-J., Kim, J. M., Bae, J. W., Shin, C.-H. e Jun, K.-W. *Phosphorus induced hydrothermal stability and enhanced catalytic activity of ZSM-5 in methanol to DME conversion*. Fuel, vol. 88, p. 1915-1921, 2009.

Leite, L. F. *Olefinas leves: tecnologia, mercado e aspectos econômicos*. Rio de Janeiro: Interciência, 1^a ed, 2013 (196 p).

Lesthaeghe, D. *Unraveling the Reaction Mechanism of Industrial Processes in Zeolite Catalysis: a Quantum Chemical Approach*. Tese de Doutorado em Engenharia, Universiteit Gent, Gante, 2007.

Lesthaeghe, D., Van Speybroeck, V., Marin, G. B. e Waroquier, M. *Understanding the failure of direct C-C coupling in the zeolite-catalyzed methanol-to-olefin process*. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, p. 1714-1719, 2006.

Lesthaeghe, D., Van Speybroeck, V., Marin, G. B. e Waroquier, M. *The rise and fall of direct mechanisms in methanol-to-olefin catalysis: an overview of theoretical contributions*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 46, p. 8832-8838, 2007.

Li, P., Zhang, W., Han, X. e Bao, X. *Conversion of Methanol to Hydrocarbons over Phosphorus-modified ZSM-5/ZSM-11 Intergrowth Zeolites*. *Catalysis Letters*, vol. 134, p. 124-130, 2010.

Liu, H., Peng, L., Xue, N., Guo, X., Ding, W., Yang, W. e Xie, Z. *The effects of carbonaceous species in HZSM-5 on methanol-to-olefin process*. *Applied Catalysis A: General*, vol. 421-422, p. 108-113, 2012.

Liu, J., Zhang, C., Shen, Z., Hua, W., Tang, Y., Shen, W., Yue, Y. e Xu, H. *Methanol to propylene: Effect of phosphorus on a high silica HZSM-5 catalyst*. *Catalysis Communications*, vol. 10, p. 1506-1509, 2009.

Lu, J. e Liu, Y. *Effects of P content in a P/HZSM-5 catalyst on the conversion of ethanol to hydrocarbon*. *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 20, p. 162-166, 2011.

Lu, R., Tangbo, H., Wang, Q. e Xiang, S. *Properties and Characterization of Modified HZSM-5 Zeolites*. *Journal of Natural Gas Chemistry*, vol. 12, p. 56-62, 2003.

Marcus, D. M., Song, W., Ng, L. L. e Haw, J. F. *Aromatic Hydrocarbon Formation in HSAPO-18 Catalysts: Cage Topology and Acid Site Density*. *Langmuir*, vol. 18, p. 8386-8391, 2002.

Marcus, D. M., McLachlan, K. A., Wildman, M. A., Ehresmann, J. O., Kletnieks, P. W. e Haw, J. F. *Experimental evidence from H/D exchange studies for the failure of direct C-C coupling mechanisms in the methanol-to-olefin process catalyzed by HSAPO-34*. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 45, p. 3133-3136, 2006.

Matar, S. e Hatch, L. F. *Chemistry of Petrochemical Processes*. Houston: Gulf Publishing Company, 2^a ed, 2001 (392 p).

Menezes, S. M. C., Lam, Y. L., Damodaran, K. e Pruski, M. *Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorus. 1. Identification of aluminum species by ²⁷Al solid-state NMR and characterization of their catalytic properties*. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 95, p. 286–295, 2006.

Mole, T., Bett, G. e Seddon, D. J. *Conversion of methanol to hydrocarbons over ZSM-5 zeolite: An examination of the role of aromatic hydrocarbons using ¹³carbon- and deuterium-labeled feeds*. *Journal of Catalysis*, vol. 84, p. 435-445, 1983.

Mole, T., Whiteside, J. A. e Seddon, D. J. *Aromatic co-catalysis of methanol conversion over zeolite catalysts*. *Journal of Catalysis*, vol. 82, p. 261-266, 1983.

Munson, E. J., Lazo, N. D., Moellenhoff, M. E. e Haw, J. F. *CO Is neither an Intermediate nor a Catalyst in MTG Chemistry on Zeolite HZSM-5*. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 113, p. 2783-2786, 1991.

Murray, D. K., Chang, J.-W. e Haw, J. F. *Conversion of MethylHalides to Hydrocarbons on Basic Zeolites: A Discovery by in Situ NMR*. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 115, p. 4732-4741, 1993.

Nexant - *Evolving Propylene Sources - Solution to Supply Shortages?* ChemSystems Prospectus, 2011.

Olsbye, U., Bjørgen, M., Svelle, S., Lillerud, K. P. e Kolboe, S. *Mechanistic insight into the methanol-to-hydrocarbons reaction*. *Catalysis Today*, vol. 106, p. 108-111, 2005.

Olsbye, U., Svelle, S., Bjørgen, M., Beato, P., Janssens, T. V. W., Joensen, F., Bordiga, S. e Lillerud, K. P. *Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity*. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 51, p. 5810-5831, 2012.

Olson, D. H., Kokotailo, G. T., Lawton, S. L. e Meier, W. M. *Crystal structure and structure-related properties of ZSM-5*. *Journal of Physical Chemistry*, vol. 85, p. 2238-2243, 1981.

Park, T.-Y. e Froment, G. F. *Kinetic Modeling of the Methanol to Olefins Process. 2. Experimental Results, Model Discrimination, and Parameter Estimation*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 40, p. 4187-4196, 2001.

Rabo, J. A. *Catalysis: Past, Present and Future*. *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 75, p. 1-30, 1993.

Sassi, A., Wildman, M. A., Ahn, H. J., Prasad, P., Nicholas, J. B. e Haw, J. F. *Methylbenzene chemistry on zeolite HBeta: Multiple insights into methanol-to-olefin catalysis*. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, p. 2294-2303, 2002.

Schulz, H., Bøhringer, W., Baumgartner, W., Siwei, Z. in: Murakami, Y., Jijima, A., Ward, J. W. (Eds.), *New Developments in Zeolite Science and Technology* Elsevier, Tokyo, p. 915, 1986.

Sinclair, P. E. e Catlow, C. R. A. *Generation of carbenes during methanol conversion over Bronsted acidic aluminosilicates. A computational study*. *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, p. 295-298, 1997.

Slinkin, A.A., Kucherov, A.V., Kondratyev, D.A., Bondarenko, T.N., Rubinstein, A.M., Minachev, Kh. M. in: Murakami, Y., Jijima, A., Ward (Eds.), J.W. *New Developments in Zeolite Science and Technology*, Elsevier, Tokyo, p. 819, 1986.

Song, Z., Takahashi, A., Nakamura, I. e Fujitani, T. *Phosphorus-modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene*. Applied Catalysis A: General, vol. 384, p. 201-205, 2010.

Støcker, M. *Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior*. Microporous and Mesoporous Materials, vol. 29, p. 3-48, 1999.

Tajima, N., Tsuneda, T., Toyama, F. e Hirao, K. *A New Mechanism for the First Carbon-Carbon Bond Formation in the MTG Process: A Theoretical Study*. Journal of the American Chemical Society, vol. 120, p. 8222-8229, 1998.

Topsoe, N-Y., Pedersen, K. e Derouane, E. G. *Infrared and Temperature-Programmed Desorption Study of the Acidic Properties of ZSM-5-Type Zeolites*. Journal of Catalysis, vol. 70, p. 41-52, 1981.

Tynjälä, P. e Pakkanen, T. T. *Modification of ZSM-5 zeolite with trimethyl phosphate Part I. structure and acidity*. Microporous and Mesoporous Materials, vol. 20, p. 363-369, 1998.

Védrine, J. C., Auroux, A., Dejaifve, P., Ducarme, V., Hoser, H. e Zhou, S. *Catalytic and Physical Properties of Phosphorus-Modified ZSM-5 Zeolite*. Journal of Catalysis, vol. 73, p. 147-160, 1982.

Vinek, H., Rimplmayr, G. e Lercher, J. A. *Catalytic Properties of Postsynthesis Phosphorus-Modified H-ZSM5 Zeolites*. Journal of Catalysis, vol. 115, p. 291-300, 1989.

Vu, D. V., Hirota, Y., Nishiyama, N., Egashira, Y. e Ueyama, K. *High Propylene Selectivity in Methanol-to-olefin Reaction over H-ZSM-5 Catalyst Treated with Phosphoric Acid*. Journal of the Japan Petroleum Institute, vol. 53, p. 232-238, 2010.

Wan, J., Wei, Y., Liu, Z., Li, B., Qi, Y., Li, M., Xie, P., Meng, S., He, Y. e Chang, F. *A ZSM-5-based Catalyst for Efficient Production of Light Olefins and Aromatics from Fluidized-bed Naphtha Catalytic Cracking*. *Catalysis Letters*, vol. 124, p. 150-156, 2008.

Wang, C.-M., Wang, Y.-D., Liu, H.-X., Xie, Z.-K. e Liu, Z.-P. *Theoretical insight into the minor role of paring mechanism in the methanol-to-olefins conversion within HSAPO-34 catalyst*. *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 158, p. 264-271, 2012.

Wang, C. M., Wang, Y. D. e Xie, Z. K. *Insights into the reaction mechanism of methanol-to-olefins conversion in HSAPO-34 from first principles: Are olefins themselves the dominating hydrocarbon pool species?* *Journal of Catalysis*, vol. 301, p. 8-19, 2013.

Wang, W., Jiang, Y. e Hunger, M. *Mechanistic investigations of the methanol-to-olefin (MTO) process on acidic zeolite catalysts by in situ solid-state NMR spectroscopy*. *Catalysis Today*, vol. 113, p.102–114, 2006.

Wang, Z., Jiang, G., Zhao, Z., Feng, X., Duan, A., Liu, J., Xu, C. e Gao, J. *Highly efficient P-modified HZSM-5 catalyst for the coupling transformation of methanol and 1-butene to propene*. *Energy Fuels*, vol. 24, p. 758-763, 2010.

Xue, N., Chen, X., Nie, L., Guo, X., Ding, W., Chen, Y., Gu, M. e Xie, Z. *Understanding the enhancement of catalytic performance for olefin cracking: Hydrothermally stable acids in P/HZSM-5*. *Journal of Catalysis*, vol. 248, p. 20-28, 2007.

Zhu, X., Li, X., Xie, S., Liu, S., Xu, G., Xin, W., Huang, S. e Xu, L. *Two New On-Purpose Processes Enhancing Propene Production: Catalytic Cracking of C4 Alkenes to Propene and Metathesis of Ethene and 2-Butene to Propene*. *Catalysis Surveys from Asia*, vol. 13, p. 1-8, 2009.