



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**TRANSFORMAÇÃO DE METANOL EM OLEFINAS LEVES**  
**CATALISADA POR ZEÓLITAS HZSM-5**

**Zilacleide da Silva Barros**

**Orientadores:**

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Cristiane Assumpção Henriques**

**Prof<sup>ª</sup>. Dra. Fátima Maria Zanon Zotin**

Rio de Janeiro / 2007

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

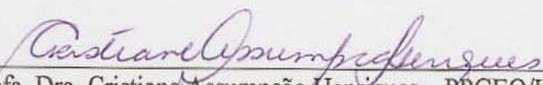
UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

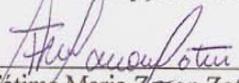
**Transformação de metanol em olefinas leves catalisada por  
zeólitas HZSM-5**

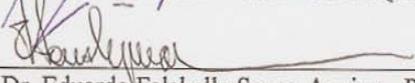
**ZILACLEIDE DA SILVA BARROS**

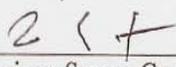
Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Engenharia Química.

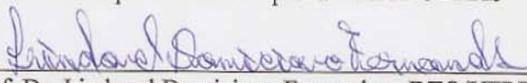
**BANCA EXAMINADORA**

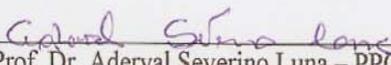
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Cristiane Assumpção Henriques – PPGEQ/UERJ - Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Fátima Maria Zanon Zotin – PPGEQ/UERJ - Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar – PETROBRAS

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Henrique Soares Cerqueira – PETROBRAS

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Lindoval Domiciano Fernandes – DTQ/UFRRJ

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Aderval Severino Luna – PPGEQ/UERJ

**Rio de Janeiro/2007**

## *DEDICATÓRIA*

*Ao meu amado marido Emanuel com  
todo meu amor e carinho.*

## *Agradecimentos*

*A Deus pela presença constante em minha vida e por auxiliar-me nas minhas escolhas.*

*À Cristiane Henriques pela imensa contribuição como orientadora e também pela análise crítica sempre presente e inestimável, que de forma única contribuiu para a minha formação profissional.*

*À Fátima Zotin pela orientação, sugestões e discussões que muito colaboraram para a execução desta dissertação, além das palavras de incentivo.*

*Ao professor Aderval Luna que contribuiu na discussão da análise do planejamento experimental bem como pelas sugestões durante o seminário de acompanhamento de tese.*

*Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química do IQ-UERJ pela oportunidade concedida.*

*Ao Henrique Soares Cerqueira pela supervisão da bolsa de estudos recebida da Universidade Petrobras.*

*À PETROBRAS pela bolsa de estudos.*

*Ao CENPES-PETROBRAS pelas análises de adsorção de  $N_2$ .*

*Ao NUCAT- COPPE-UFRJ pelas análises de FRX e IV de piridina.*

*À Débora Vargas (NUCAT-COPPE-UFRJ), em especial, pela atenção dispensada durante a realização das análises de IV de piridina.*

*Ao CETEM pela realização das análises de DRX.*

*Ao Leandro Rêgo pela imensa ajuda na realização das análises de TPD de  $NH_3$ , IV de piridina e também nos testes catalíticos, além da amizade e apoio concedido durante todo esse período.*

*Ao Wallace Antunes pela contribuição na realização dos testes catalíticos e pela sua disponibilidade em ajudar.*

*À minha amada mãe in memória. Sei que onde estiver estará orando por mim.*

*À minha amada família, em especial, a minha “tia-mãe” e minha querida sobrinha Livia que sempre estiveram ao meu lado me incentivando e oferecendo muito amor.*

*Ao meu amado marido Emanuel que contribuiu durante toda a realização da minha tese sendo minha mais importante fonte de apoio intelectual e afetivo.*

*Às minhas cunhadas, Edna e Carmo, por todo carinho e incentivo.*

*À amiga Daniela Meyer por todo carinho e amizade e ainda por contribuir na correção dos meus textos em inglês.*

*À amiga Samara, grande incentivadora, pelos momentos de alegria que foram indispensáveis.*

*À amiga Kelly pelas palavras de estímulo e por ser simplesmente amiga.*

*À amiga Juliana por me encorajar e ainda me oferecer muito carinho amizade.*

*Às amigas, Ana Luiza e Danielle Ornelas, que compartilharam comigo momentos importantes os quais tornaram nossa amizade sólida.*

*À amiga Angélica por todo carinho e amizade.*

*Ao amigo Totti, companheiro de mestrado, com seu jeito peculiar incentivou-me durante toda essa jornada.*

*Aos meus amigos paraenses, Ana Cláudia, Alan e Marcilone, que mesmo distantes sempre participaram do meu crescimento profissional e também pela amizade que temos.*

*Aos meus amigos de mestrado: Júlio, Marta, Vanessa, Marcela e Paulinho.*

B277 Barros, Zilacleide da Silva

Transformação do metanol em olefinas leves catalisada por zeólitas  
HZSM-5 / Zilacleide da Silva Barros.- 2007.

xx, 130 f

Orientador: Cristiane Assumpção Henriques

Orientador: Fátima Maria Zanon Zotin.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro,  
Instituto de Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia  
Química.

1. HZSM-5 – Teses. 2. Processo MTO - Teses. 3. Olefinas leves -  
Teses. I. Henriques, Cristiane Assumpção. II. Zotin, Fátima Maria  
Zanon. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de  
Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química  
III. Título.

CDU 661.183.6

*“As pessoas que vencem neste mundo são as que procuram as circunstâncias de que precisam e, quando não as encontram, as criam.”*  
*Bernard Shaw*

## RESUMO

A reação de transformação de MeOH em olefinas leves foi investigada sobre zeólitas HZSM-5 com razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (SAR) iguais a 30, 80 e 280. As propriedades ácidas e texturais da amostra com SAR 30 foram modificadas por impregnação com ácido fosfórico. A caracterização físico-química das amostras foi realizada empregando-se as técnicas de FRX, fisissorção de  $\text{N}_2$ , DRX, DTP de  $\text{NH}_3$  e IV com adsorção de piridina. O desempenho catalítico das mesmas foi comparado tanto em condições reacionais similares (mesma T, pressão parcial de MeOH e WHSV) como em condições de isoconversão. Verificou-se, que quanto maior a SAR da zeólita, menor a densidade total e a força dos sítios ácidos presentes, sendo este efeito mais significativo para os sítios de Brønsted. O efeito do aumento da SAR favoreceu a estabilidade catalítica e a formação de olefinas leves, principalmente propeno. No caso das amostras contendo fósforo, foi observada uma redução linear na área específica BET e no volume de microporos com o aumento do teor de fósforo. Estes resultados, aliados aos obtidos por DRX, sugerem que a redução mais significativa na área específica e no volume de microporos pode ser associada à redução na cristalinidade e à formação de espécies amorfas contendo fósforo, que bloqueariam a estrutura porosa da zeólita. Não se observou alteração significativa na força dos sítios fracos, enquanto a força dos sítios fortes diminuiu significativamente. As amostras apresentando menor SAR e menor teor de fósforo foram mais ativas. Por outro lado, em condições de isoconversão de  $91 \pm 6\%$ , a amostra mais seletiva à formação de olefinas foi aquela com maior SAR. Dentre as amostras impregnadas, aquela contendo 4% de fósforo foi a mais seletiva a propeno, enquanto a que continha 6% foi mais seletiva a eteno. A amostra com SAR igual a 280 foi investigada variando-se a temperatura de reação (400, 500 e  $540^\circ\text{C}$ ) e a pressão parcial de metanol (0,038; 0,083 e 0,123 atm), através de um planejamento experimental do tipo Box-Behnken ( $3^2$ ). O rendimento otimizado em olefinas leves foi alcançado a  $480^\circ\text{C}$  e 0,08 atm. O modelo proposto descreveu bem os dados experimentais e evidenciou a existência de uma faixa ótima de temperatura para maximização do rendimento em propeno e eteno, o qual foi também afetado pela pressão parcial de MeOH na faixa estudada.

**Palavras-chave:** ZSM-5, olefinas, propeno, eteno, processo MTO, fósforo.

## ABSTRACT

The MeOH transformation into light olefins was investigated over HZSM-5 zeolites with  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (SAR) = 30, 80 and 280. The acidic and textural properties of the SAR 30 were modified by impregnation with orthophosphoric acid. Textural characterization and physiochemical like FRX, fisorption of  $\text{N}_2$ , DRX, DTP of  $\text{NH}_3$  and IR with pyridine adsorption were used. The catalytic performance of the samples evaluated and compared at both isoconversion and iso-operacional. It was verified, that the increase in SAR of the zeolite reduced acid site density and strenght of the acid sites, particularly for the Brønsted acid sites, favoring the catalytic stability and the formation of light olefins, mainly propene. The characterizations indicated a linearr reduction in the specific BET surface area and in the microporous volume with the increase of the phosphorous incorporation. These results, together with over obtained by DRX, suggest that the most significant reduction in the specific area and in the microporos volume can be associated to the reduction in the cristalinity as well as to the formation of amorphous species containing phosphorous, that would block the zeolite porous structure . No significant alteration was observed in the strenght of the weak sites, although the strong acid sites strenght significantly decreased. The low SAR and slow phosphorous incorporation ware more active. On the other hand, at isoconversion conditions ( $91\pm 6$ ), the most selective samples to olefins formation were those with high SAR. Among the impregnated samples, the one containing 4% of phosphorous was more selective to olefins. The sample with SAR equal to 280 was investigated under different reaction temperature (400, 500 and  $540^\circ\text{C}$ ) and methanol partial pressure (0,038; 0,083 and 0,123 atm), following Box-Benhknen ( $3^2$ ) experimental planning type. The optimized light olefins yield was reached at  $480^\circ\text{C}$  and 0,08 atm. The proposed model described well the experimental data and evidenced the existence of a range of temperature for maximization of the propene and ethene, which was also affected by the partial pressure of methanol in the studied range.

**Keywords:** ZSM-5, olefins, propene, ethene, MTO process, phoshorous

# SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO DE FIGURAS</b> .....	xii
<b>SUMÁRIO DE TABELAS</b> .....	xx
<b>1 - INTRODUÇÃO</b> .....	1
<b>2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	4
2.1 <i>Importância Econômica das Olefinas Leves</i> .....	4
2.2 <i>Utilização do Gás Natural</i> .....	7
2.3 <i>Conversão do Metanol em Olefinas</i> .....	8
2.3.1 <i>Histórico</i> .....	8
2.3.2 <i>Mecanismos Reacionais</i> .....	11
2.3.2.1 <i>Mecanismo de Formação da Primeira Ligação Carbono-Carbono (C-C)</i> .....	13
2.3.2.1.1 <i>Mecanismo por Carbenos</i> .....	13
2.3.2.1.2 <i>Mecanismo por Carbocátions</i> .....	14
2.3.2.1.3 <i>Mecanismo por Radicais Livres</i> .....	15
2.3.2.1.4 <i>Mecanismo por Iletos de Oxônio</i> .....	15
2.3.2.2 <i>Mecanismo por Pool de Hidrocarbonetos (Hydrocarbon Pool)</i> .....	17
2.3.3 <i>Catalisadores para o Processo MTO</i> .....	23
2.3.3.1 <i>Zeólitas e Peneiras Moleculares</i> .....	24
2.3.3.2 <i>Zeólitas ZSM-5</i> .....	28
2.3.3.3 <i>Acidez do Catalisador</i> .....	29
2.3.4 <i>Métodos de Modificação da Acidez de Zeólitas ZSM-5</i> .....	31
2.3.4.1 <i>Modificação por Impregnação com Fósforo</i> .....	32
2.3.5 <i>Variação da Razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	41
2.4 <i>Influência dos Parâmetros Operacionais</i> .....	42
<b>3 - MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	47
3.1 <i>Zeólitas Estudadas</i> .....	47
3.2 <i>Modificação da Zeólita HZ(30) por Incorporação de Fósforo</i> .....	47
3.3 <i>Caracterizações Físico-químicas dos Catalisadores</i> .....	48
3.3.1 <i>Fluorescência de Raios X (FRX)</i> .....	48
3.3.2 <i>Difração de Raios X (DRX)</i> .....	48
3.3.3 <i>Análise Textural</i> .....	49
3.3.4 <i>Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (DTP de NH<sub>3</sub>)</i> .....	49
3.3.5 <i>Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho</i> .....	50
3.4 <i>Testes Catalíticos</i> .....	51
3.4.1 <i>Condições Reacionais Estudadas</i> .....	52
3.4.2 <i>Identificação e Quantificação dos Produtos por Cromatografia em Fase Gasosa</i> .....	53

<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	57
4.1 <i>Caracterização Físico-Química dos Catalisadores</i> .....	57
4.1.1 <i>Fluorescência de Raios X</i> .....	57
4.1.2 <i>Difração de Raios X</i> .....	58
4.1.3 <i>Análise Textural</i> .....	61
4.1.4 <i>Dessorção de Amônia a Temperatura Programada</i> .....	63
4.1.5 <i>Espectroscopia no Infravermelho</i> .....	66
4.2 <i>Avaliação Catalítica</i> .....	77
4.2.1 <i>Incorporação de Fósforo na Zeólita HZ(30) - série xPHZ(30)</i> .....	77
4.2.1.1 <i>Comparação da Performance Catalítica sob Condições Operacionais Idênticas</i> .....	77
4.2.1.2 <i>Comparação da Performance Catalítica sob Condições de Isoconversão Inicial</i> .....	81
4.2.2 <i>Zeólitas HZSM-5 com Diferentes Razões SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	89
4.2.2.1 <i>Comparação da Performance Catalítica sob Condições Operacionais Idênticas</i> .....	89
4.2.2.2 <i>Comparação da Performance Catalítica sob Condições de Isoconversão Inicial</i> .....	93
4.2.2.3 <i>Avaliação da Estabilidade da Amostra HZ(280) - teste de longa duração</i> .....	98
4.2.2.4 <i>Efeito da Conversão sobre a Seletividade aos Produtos Formados - amostra HZ(280)</i> .....	100
4.2.3 <i>Avaliação dos Efeitos das Condições Experimentais Visando a Maximização da Produção de Olefinas Leves</i> .....	102
<b>5 - CONCLUSÕES</b> .....	110
<b>6 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	112
<b>7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	114

## SUMÁRIO DE FIGURAS

Figura 2.1: Cadeia petroquímica para a produção de plásticos. Adaptado de: www.pqu.com.br .....	4
Figura 2.2: Relação demanda x oferta de eteno. Fonte: ABIQUIM, 2006.....	5
Figura 2.3: Relação demanda x oferta de propeno. Fonte: ABIQUIM, 2006. ....	6
Figura 2.4: Principais usos do gás natural. Adaptado de: BARGER, 2002. ....	7
Figura 2.5: Reação de conversão do gás natural (metano) em olefinas. ....	8
Figura 2.6: Processo LURGI's. Adaptado de: KOEMPEL e LIEBNER, 2007. ....	11
Figura 2.7: Esquema simplificado da transformação do MeOH em hidrocarbonetos. Fonte: CHANG e SILVESTRI, 1977; STÖCKER, 1999.....	12
Figura 2.8: Mecanismo de formação do éter dimetílico a partir do metanol.....	12
Figura 2.9: Mecanismo de formação de alcanos e aromáticos a partir de alcenos leves. Fonte: GUISET e RAMÔA RIBEIRO, 2004. ....	12
Figura 2.10: Mecanismo reacional proposto por Venuto e Landis (1968). Fonte: GUISET e RAMÔA RIBEIRO, 2004. ....	13
Figura 2.11: Mecanismo reacional proposto por Chang e Silvestri (1977).....	13
Figura 2.12: Mecanismo reacional proposto por Chang e Silvestri (1977) . (O = centro básico e O-H = centro ácido).....	14
Figura 2.13: Mecanismo reacional proposto por Ono e Mori. Fonte: GUISET e RAMÔA RIBEIRO, 2004. ....	14
Figura 2.14: Mecanismo reacional proposto por Keading e Butter (1980).....	15
Figura 2.15: Mecanismo reacional proposto por Van Den Berg (1980) e Olah (1981). Fonte: GUISET e RAMÔA RIBEIRO, 2004. ....	16
Figura 2.16: Mecanismo reacional proposto por Langner (1982).....	17
Figura 2.17: Mecanismo reacional proposto por Mole <i>et al.</i> , 1983. ....	18

Figura 2.18: Esquema proposto para o mecanismo pool de hidrocarbonetos. Fonte: HAW <i>et al.</i> , 2003.....	19
Figura 2.19: Reação via metilação exocíclica. Fonte: OLSBYE <i>et al.</i> , 2005. (* = <sup>13</sup> C) .....	20
Figura 2.20: Mecanismo via emparelhamento. Fonte: OLSBYE <i>et al.</i> , 2005. (* = <sup>13</sup> C).....	21
Figura 2.21: Efeito das diferenças estruturais entre os catalisadores ZSM-5 e SAPO-34 sobre a seletividade aos produtos no processo MTO. Fonte: CHEN <i>et al.</i> , 2004; BARGER, 2002.....	24
Figura 2.22: Estrutura dos tetraedros AlO <sub>4</sub> <sup>-</sup> na zeólita.....	25
Figura 2.23: Seletividade de forma aos reagentes. Fonte: GUISET e RAMÔA RIBEIRO, 2004.....	26
Figura 2.24: Seletividade de forma aos produtos. Fonte: GUISET e RAMÔA RIBEIRO, 2004.....	26
Figura 2.25: Seletividade de forma ao estado de transição. Fonte: GUISET e RAMÔA RIBEIRO, 2004.....	26
Figura 2.26: Unidades de construção da estrutura da zeólita ZSM-5.....	29
Figura 2.27: Estrutura da ZSM-5. Fonte: <a href="http://www.iza-structure.org">www.iza-structure.org</a> .....	29
Figura 2.28: Formação de sítios ácidos de Lewis. Fonte: NAGY <i>et al.</i> ,1998.....	30
Figura 2.29: Espectroscopia na região IV para (A) ZSM5 P2 e (B)ZSM5 P8. (1). Adsorção de Piridina a 25°C e 1,8 kPa; (2) Dessorção de Piridina a 25°C e 10 <sup>-2</sup> Pa; (3) Dessorção de Piridina a 300°C e 10 <sup>-2</sup> Pa, (4) Dessorção de Piridina a 600°C e 10 <sup>-2</sup> Pa. Fonte: LERCHER e RUMPLMAYR ,1986. ....	33
Figura 2.30: Dessorção a temperatura programada de piridina (A) e amônia(B). Fonte: LERCHER e RUMPLMAYR ,1986. ....	33
Figura 2.31: Modelo de interação entre o H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e os sítios ácidos de Brønsted (LERCHER; RUMPLMAYR, 1986). ....	34
Figura 2.32: Modelo de interação entre o H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e os sítios ácidos de Brønsted. Fonte: BLASCO <i>et al.</i> , 2006. ....	37

Figura 2.33: Conversão de olefinas C4 sobre a amostra precursora e as amostras modificadas com fósforo ao longo da reação. Fonte: ZHAO <i>et al.</i> , 2007.....	40
Figura 2.34: Seletividade inicial dos produtos da reação de craqueamento de olefinas C4 sobre a amostra precursora e as amostras modificadas com fósforo. Fonte: ZHAO, <i>et al.</i> , 2007.....	40
Figura 2.35: Evolução das espécies químicas na reação de Metanol a Olefinas em função do tempo de espacial. Pressão parcial de MeOH igual a 0,04 atm e temperatura de 370°C. Fonte: CHANG <i>et al.</i> , 1979.....	43
Figura 2.36: Evolução das espécies químicas na reação de Metanol a Olefinas em função do tempo de espacial. Pressão parcial de MeOH igual a 0,04 atm e temperatura de 370°C. Fonte: CHANG <i>et al.</i> , 1979.....	43
Figura 2.37: Evolução das espécies químicas na reação de Metanol a Olefinas em função do tempo de espacial. Pressão de MeOH igual a 1 atm e temperatura de 370°C. Fonte: CHANG <i>et al.</i> , 1979.....	44
Figura 2.38: Evolução das espécies químicas na reação de Metanol a Olefinas em função do tempo de espacial. Pressão de MeOH igual a 50 atm e temperatura de 370°C. Fonte: CHANG <i>et al.</i> , 1979.....	44
Figura 3.1: Condições empregadas para calcinação das amostras PHZ(30).....	48
Figura 3.2: Esquema da unidade de testes catalíticos.....	51
Figura 3.3: Fotografia da unidade utilizada nos testes catalíticos.....	52
Figura 4.1: Difratoformas de raios-X das amostras HZ(30), HZ(80) e HZ(280).....	58
Figura 4.2: Difratoformas de raios-X da amostra HZ(30) e das amostras impregnadas com fósforo.....	59
Figura 4.3: Difratoformas (ampliados) de raios-X da amostra HZ(30) e das amostras impregnadas com fósforo.....	59
Figura 4.4: Efeito da impregnação com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> sobre a área específica da amostra HZ(30).....	62
Figura 4.5: Efeito da impregnação com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> sobre o volume de microporos da amostra HZ(30).....	62

Figura 4.6: Perfis de dessorção à temperatura programada de NH <sub>3</sub> para as amostras originais HZ(30), HZ(80) e HZ(280). .....	64
Figura 4.7: Perfis de dessorção à temperatura programada de NH <sub>3</sub> para a amostra original HZ(30) e para as amostras impregnadas com fósforo.....	65
Figura 4.8: Modelo sugerido para a interação entre o H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e os sítios ácidos de Brønsted. (LERCHER e RUMPLMAYR, 1986). .....	65
Figura 4.9: Modelo de interação entre o H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> e os sítios ácidos de Brønsted. Fonte: BLASCO <i>et al.</i> , 2006. ....	66
Figura 4.10: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra HZ(30): (a) tratamento sob vácuo à 450°C por 3h; (b) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo; (c) espectro (a) – espectro (b). .....	67
Figura 4.11: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra HZ(80) (a) tratamento sob vácuo à 450°C por 3h; (b) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo; (c) espectro (a) – espectro (b). .....	68
Figura 4.12: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra HZ(280). (a) tratamento sob vácuo à 450°C por 3h; (b) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo; (c) espectro (a) – espectro (b). .....	68
Figura 4.13: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra 1PHZ(30). (a) tratamento sob vácuo à 450°C por 3h; (b) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo; (c) espectro (a) – espectro (b). .....	69
Figura 4.14: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra 2PHZ(30). (a) tratamento sob vácuo à 450°C por 3h; (b) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo; (c) espectro (a) – espectro (b). .....	70
Figura 4.15: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra HZ(30): (a) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob	

vácuo a 150°C; (b) tratamento sob vácuo a 250°C; (c) tratamento sob vácuo a 350°C.....	71
Figura 4.16: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra HZ(80). (a) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo a 150°C; (b) tratamento sob vácuo a 250°C; (c) tratamento sob vácuo a 350°C.....	71
Figura 4.17: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra HZ(280): (a) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo a 150°C; (b) tratamento sob vácuo a 250°C; (c) tratamento sob vácuo a 350°C.....	72
Figura 4.18: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra 1PHZ(30): (a) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo a 150°C; (b) tratamento sob vácuo a 250°C; (c) tratamento sob vácuo a 350°C.....	73
Figura 4.19: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra 2PHZ(30): (a) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo a 150°C; (b) tratamento sob vácuo a 250°C; (c) tratamento sob vácuo a 350°C.....	73
Figura 4.20: Concentração de sítios ácidos de Brönsted ( $\mu\text{mol/g}$ ) para as amostras HZ(30), HZ(80) e HZ(280).....	75
Figura 4.21: Concentração de sítios ácidos de Lewis ( $\mu\text{mol/g}$ ) para as amostras HZ(30), HZ(80) e HZ(280).....	75
Figura 4.22: Concentração de sítios ácidos de Brönsted ( $\mu\text{mol/g}$ ) para as amostras HZ(30), 1PHZ(30) e 2PHZ(30).....	75
Figura 4.23: Concentração de sítios ácidos de Lewis ( $\mu\text{mol/g}$ ) para as amostras HZ(30), 1PHZ(30) e 2PHZ(30).....	75
Figura 4.24: Variação da conversão de MeOH com o tempo de reação sobre as amostras HZ(30) original e impregnada com fósforo (xPHZ(30)). $T=500^\circ\text{C}$ , $p_{\text{MeOH}}=0,083\text{atm}$ , $\text{WHSV}=31\text{h}^{-1}$ .....	77

Figura 4.25: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre as amostras HZ(30). T=500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm, WHSV=31h <sup>-1</sup> .....	78
Figura 4.26: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre as amostras 1PHZ(30). T=500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm, WHSV=31h <sup>-1</sup> .....	78
Figura 4.27: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre as amostras 2PHZ(30). T=500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm, WHSV=31h <sup>-1</sup> .....	79
Figura 4.28: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre as amostras 4PHZ(30). T=500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm, WHSV=31h <sup>-1</sup> .....	79
Figura 4.29: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre as amostras 6PHZ(30). T=500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm, WHSV=31h <sup>-1</sup> .....	80
Figura 4.30: Esquema simplificado da transformação do MeOH em hidrocarbonetos. Fonte : CHANG e SILVESTRI, 1977; STOCKER, 1999.....	80
Figura 4.31: Variação da conversão ao longo da reação sobre as amostras HZ(30) e xPHZ(30). Conversão inicial = 91 ± 6%. T = 500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm.....	81
Figura 4.32: Variação da seletividade ao longo da reação sobre a amostra HZ(30). Conversão inicial = 91 ± 6%. T = 500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm.....	82
Figura 4.33: Variação da seletividade ao longo da reação sobre a amostra 1PHZ(30). Conversão inicial = 91 ± 6%. T = 500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm.....	83
Figura 4.34: Variação da seletividade ao longo da reação sobre a amostra 2PHZ(30). Conversão inicial = 91 ± 6%. T = 500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm.....	83
Figura 4.35: Variação da seletividade ao longo da reação sobre a amostra 4PHZ(30). Conversão inicial = 91 ± 6%. T = 500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm.....	84
Figura 4.36: Variação da seletividade ao longo da reação sobre a amostra 6PHZ(30). Conversão inicial = 91 ± 6%. T = 500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm.....	84
Figura 4.37: Variação do rendimento de hidrocarbonetos com o tempo de reação sobre as amostras HZ(30) original e xPHZ(30) em condições de isoconversão (91±6%) e em ausência de coque.....	87

Figura 4.38: Variação da razão molar propeno/eteno com o tempo de reação sobre as amostras HZ(30) original e xPHZ(30) em condições de isoconversão (91±6%) e em ausência de coque. ....	88
Figura 4.39: Variação da conversão de MeOH com o tempo de reação sobre a amostra 4PHZ(30). Conversão inicial=93%, T = 500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm, WHSV=18,33h <sup>-1</sup> .....	89
Figura 4. 40: Variação da seletividade com o tempo de reação sobre a amostra 4PHZ(30). Conversão inicial = 93%, T = 500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm, WHSV=18,33h <sup>-1</sup> .....	89
Figura 4.41: Variação da conversão de MeOH em função do tempo de reação para as amostras HZ(30), HZ(80) e HZ(280), t=500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm, WHSV = 31h <sup>-1</sup> .....	90
Figura 4. 42: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação para a amostra HZ(30). X <sub>MeOH</sub> inicial = 100%, T = 500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm, WHSV=31H <sup>-1</sup> .....	91
Figura 4.43: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação para a amostra HZ(80). X <sub>MeOH</sub> inicial = 84%, T=500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm, WHSV=31h <sup>-1</sup> . ....	92
Figura 4.44: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação para a amostra HZ(280). X <sub>MeOH</sub> inicial = 42%, T=500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm, WHSV=31h <sup>-1</sup> . ....	92
Figura 4.45: Variação da conversão de MeOH com o tempo de reação sobre as amostras HZ(30), HZ(80) e HZ(280). Isoconversão inicial = 91 ± 6%, T = 500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm.....	93
Figura 4.46: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre a amostra HZ(30). Isoconversão inicial = 91 ± 6%. T = 500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm. ....	94
Figura 4.47: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre a amostra HZ(80). Isonversão inicial = 91 ± 6%. T = 500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm. ....	94
Figura 4.48: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre a amostra HZ(280). Isoconversão inicial = 91 ± 6%. T = 500°C, p <sub>MeOH</sub> =0,083atm. ....	95
Figura 4.49: Rendimento em HC e em olefinas leves na transformação do MeOH sobre as zeólitas HZ(30), HZ(80) e HZ(280) em condições de isoconversão (91±6%) e em ausência de coque (t=5min). ....	97

Figura 4.50: Relação molar propeno/eteno na transformação do MeOH sobre as zeólitas HZ(30), HZ(80) e HZ(280) em condições de isoconversão ( $91\pm 6\%$ ) e em ausência de coque ( $t= 5 \text{ min}$ ).....	98
Figura 4.51: Variação da conversão de MeOH com o tempo de reação sobre a amostra HZ(280). $T=500^\circ\text{C}$ , $p_{\text{MeOH}}=0,083\text{atm}$ , $\text{WHSV}=11,76\text{h}^{-1}$ .....	99
Figura 4.52: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre a amostra HZ(280). $T=500^\circ\text{C}$ , $p_{\text{MeOH}}=0,083\text{atm}$ , $\text{WHSV}=11,76\text{h}^{-1}$ .....	99
Figura 4.53: Distribuição dos produtos (% molar) para HZ(280) em função do tempo espacial $\tau$ (h). $T=500^\circ\text{C}$ , $p_{\text{MeOH}}=0,083 \text{ atm}$ .....	101
Figura 4.54: Distribuição dos produtos (% molar) para HZ(280) em função da conversão de metanol (%). $T=500^\circ\text{C}$ , $p_{\text{MeOH}}=0,083 \text{ atm}$ .....	101
Figura 4.55: Distribuição de produtos em função de $p_{\text{MeOH}}$ a $400^\circ\text{C}$ . $\text{WHSV}(0,038\text{atm})=1,45\text{h}^{-1}$ , $\text{WHSV}(0,083\text{atm})=9,81\text{h}^{-1}$ , $\text{WHSV}(0,123\text{atm})=12,93\text{h}^{-1}$ .....	103
Figura 4.56: Distribuição de produtos em função de $p_{\text{MeOH}}$ a $500^\circ\text{C}$ . $\text{WHSV}(0,038\text{atm})=3,02\text{h}^{-1}$ , $\text{WHSV}(0,083\text{atm})=12,38\text{h}^{-1}$ , $\text{WHSV}(0,123\text{atm})=34,95\text{h}^{-1}$ .....	104
Figura 4.57: Distribuição de produtos em função de $p_{\text{MeOH}}$ a $540^\circ\text{C}$ . $\text{WHSV}(0,038\text{atm})=7,70\text{h}^{-1}$ , $\text{WHSV}(0,083\text{atm})=19,47\text{h}^{-1}$ , $\text{WHSV}(0,123\text{atm})=49,98\text{h}^{-1}$ .....	104
Figura 4.58: Curva de nível para a resposta rendimento de olefinas em função da pressão parcial de metanol e temperatura de reação. ....	107
Figura 4.59: Perfis dos valores preditos e da desejabilidade para a resposta rendimento de olefinas em função da pressão parcial de metanol e temperatura de reação. ....	108
Figura 4.60: Distribuição de produtos a $480^\circ\text{C}$ e $p_{\text{MeOH}}=0,08\text{atm}$ . Conversão inicial= $93\%$ , $\text{WHSV}=10,98\text{h}^{-1}$ .....	109

## SUMÁRIO DE TABELAS

Tabela 2.1:	Rendimento de nafta em função da qualidade do petróleo. Adaptado de: ABIQUIM, 2006. ....	7
Tabela 2.2:	Classificação das zeólitas de acordo com o diâmetro de poros. Fonte: POLATO, 2000. ....	27
Tabela 2.3:	Propriedades ácidas e texturais das amostras ZSM-5 originais e impregnadas com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (A) e NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (P). Fonte: BLASCO <i>et al.</i> , 2006. ....	35
Tabela 3.1:	Condições reacionais estudadas. ....	52
Tabela 3.2:	Fatores de resposta cromatográfica para os compostos identificados entre os efluentes do reator. ....	55
Tabela 4.1:	Composição química das amostras obtidas por FRX. ....	57
Tabela 4.2:	Cristalinidade das amostras impregnadas com fósforo ....	60
Tabela 4.3:	Caracterização textural das amostras estudadas. ....	61
Tabela 4.4:	Densidade total e distribuição de força ácida dos sítios das amostras estudadas. ....	63
Tabela 4.5:	Resultados da estimativa da acidez por infravermelho de piridina. ....	74
Tabela 4.6:	Relação entre as concentrações de sítios capazes de reter a piridina ....	76
Tabela 4.7:	Distribuição dos produtos (% molar) da reação para as amostras HZ(30) e xPHZ(30). Isoconversão inicial=91 ± 6%, T=500°C, pMeOH=0,083atm. ....	85
Tabela 4.8:	Influência da razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (SAR) na distribuição dos produtos (% molar). Isoconversão inicial=91 ± 6%, T=500°C, pMeOH=0,083atm. ....	96
Tabela 4.9:	Matriz do planejamento Box-Behnken com os resultados finais dos experimentos em condições de isoconversão (X <sub>MeOH</sub> = 89 ± 4 %). ....	103
Tabela 4.10:	Análise dos efeitos, significância estatística (p) e coeficientes de regressão obtidos do planejamento. ....	106

# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de processos para converter gás natural, em particular metano, em produtos de alto valor comercial e que possam ser facilmente transportados, é um dos desafios para o uso deste recurso. Atualmente, a utilização do gás natural é realizada de forma direta, consistindo basicamente no seu uso como combustível para aquecimento ou geração de eletricidade, ou de forma indireta, através do gás de síntese (DUBOIS *et al.*, 2003).

Processos baseados na conversão indireta, onde o gás natural (metano) é inicialmente transformado em um composto intermediário, mais reativo, que é posteriormente transformado em produtos químicos pela ação de catalisadores, são a chave para o aproveitamento comercial e mais eficiente do gás natural, fazendo com que este venha se tornando, cada vez mais, uma matéria-prima viável para a obtenção de produtos químicos e combustíveis líquidos. Além desses processos, a fração C5+, assim como o GLP e o etano, também podem ser utilizados para obtenção de matéria-prima para a indústria química, principalmente eteno e propeno.

O interesse na produção de combustíveis líquidos recebeu um importante impulso na década de 70, em função das duas crises do petróleo, e foi sustentado, na década seguinte, pela necessidade de se desenvolverem novos processos como o da conversão de metanol em gasolina, descoberto ocasionalmente em 1977 por pesquisadores da Mobil (atualmente, Exxon Mobil).

Os processos comerciais atualmente comprovados para conversão de álcoois em hidrocarbonetos utilizam o metanol como matéria-prima. Em 1986, o processo desenvolvido pela Mobil denominado MTG (*methanol to gasoline*) foi testado comercialmente na Nova Zelândia, resultando na produção de 600.000t/a de gasolina de elevado índice de octanagem. Atualmente existem dois processos comerciais para a transformação do metanol em olefinas leves, um desenvolvido pelas companhias UOP e a Norsk Hydro, MTO (*metanol to olefins*)-UOP/HYDRO, que utiliza peneiras moleculares do tipo SAPO-34, e o outro, desenvolvido pela LURGI e registrado como GTP (*gas to propene*) ou MTP (*metanol to propene*), que usa zeólita ZSM-5.

A conversão de metanol em olefinas pode, num futuro próximo, se constituir numa opção para indústria petroquímica reduzir suas emissões de carbono, dentro dos objetivos

acordados entre os países no protocolo de Kyoto para a redução de gases poluentes geradores do efeito estufa. A indústria petroquímica utiliza como carga principalmente a nafta produzida através dos processos de refino, sendo tais processos responsáveis por elevados índices de poluição.

A produção de olefinas leves via processo MTO (*methanol to olefins*) desponta como uma alternativa interessante economicamente para viabilizar a produção de gás natural em locais de difícil acesso, já que eteno e propeno são matérias-primas de alto valor comercial quando comparadas com o gás natural. Além disso, o custo referente ao transporte do gás natural para os locais de comercialização muitas vezes inviabiliza sua produção, já que se necessita de uma adequada infra-estrutura de gasodutos para ser transportado. Outra opção é liquefazer o gás natural (GNL) e transportá-lo até os centros consumidores, onde é regaseificado e distribuído. As duas opções de transporte de gás natural são extremamente dispendiosas.

Muitos catalisadores foram testados na reação de transformação de metanol em olefinas leves, destacando-se a zeólita ZSM-5 e as peneiras moleculares do tipo SAPO-34. A reação tem sido amplamente investigada no que diz respeito às modificações realizadas sobre os catalisadores, com o objetivo de melhorar a sua seletividade ao produto de interesse e a otimização de parâmetros operacionais, tais como velocidade espacial, temperatura e pressão parcial de reagente (STÖCKER, 1999; KEIL, 1999).

No caso da ZSM-5, modificações pós-síntese que levem à redução na força ácida e densidade dos sítios e/ou à redução da dimensão efetiva dos canais são potencialmente interessantes no sentido de aumentar a seletividade a olefinas leves. Com este objetivo são encontradas pesquisas relacionadas ao aumento da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , à incorporação (troca iônica/impregnação) de cátions volumosos, e à incorporação de espécies de fósforo (DEHERTOG e FROMENT, 1991). Uma outra característica importante das zeólitas ZSM-5 é a possibilidade de circulação tridimensional das moléculas no interior da sua estrutura porosa que, aliada ao tamanho dos poros que desfavorece a formação de moléculas volumosas, torna-a mais resistente à desativação pelo coque. A influência das condições reacionais também foi estudada, tendo sido reportado que a formação de olefinas pode ser favorecida pelo aumento da temperatura, pela diminuição da pressão parcial do metanol, bem como pela adição de água à carga reacional.

O presente trabalho teve como objetivo geral estudar a transformação de metanol em olefinas leves catalisadas por zeólitas de poros médios com diferentes características de

acidez e seletividade. Numa primeira etapa, foram estudadas zeólitas HZSM-5 comerciais com diferentes razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (SAR) (30, 80 e 280), bem como zeólita HZSM-5 modificada pela impregnação de diferentes teores de fósforo. O desempenho dos diferentes catalisadores na reação de transformação de metanol foi comparado tanto em uma mesma condição reacional como em condições de isoconversão.

Na segunda etapa, o catalisador com desempenho mais promissor foi selecionado para a avaliação da influência das condições reacionais: temperatura e pressão parcial do reagente sobre a transformação do metanol em olefinas leves. A técnica de planejamento fatorial foi utilizada, buscando-se otimizar as condições reacionais de modo a maximizar o rendimento em olefinas leves.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Importância Econômica das Olefinas Leves

A indústria petroquímica é um ramo da cadeia produtiva da indústria química que utiliza derivados do petróleo e do gás natural, tais como olefinas e aromáticos, para a produção de polímeros (fibras, plásticos, etc), borracha, solventes, fertilizantes, pesticidas e aditivos. A fim de melhor aproveitar as vantagens logísticas e de infra-estrutura, a indústria petroquímica se estrutura em blocos denominados pólos petroquímicos. As empresas na cadeia da atividade petroquímica são classificadas em indústrias de primeira, segunda ou terceira geração.

Tomando-se como exemplo o setor de plásticos, as indústrias da primeira geração são as que fornecem os produtos petroquímicos básicos tais como eteno, propeno, butadieno, etc. Já as indústrias da segunda geração transformam os petroquímicos básicos em resinas termoplásticas e intermediários petroquímicos como, por exemplo: policloreto de vinila (PVC), polietilenos de alta e baixa densidade (PEAD, PEBD), polietileno tereftalato (PET), etc. No final da cadeia estão as indústrias da terceira geração responsáveis pela fabricação de produtos plásticos acabados tais como embalagens, utensílios domésticos, etc. A Figura 2.1 esquematiza a cadeia petroquímica para este setor.

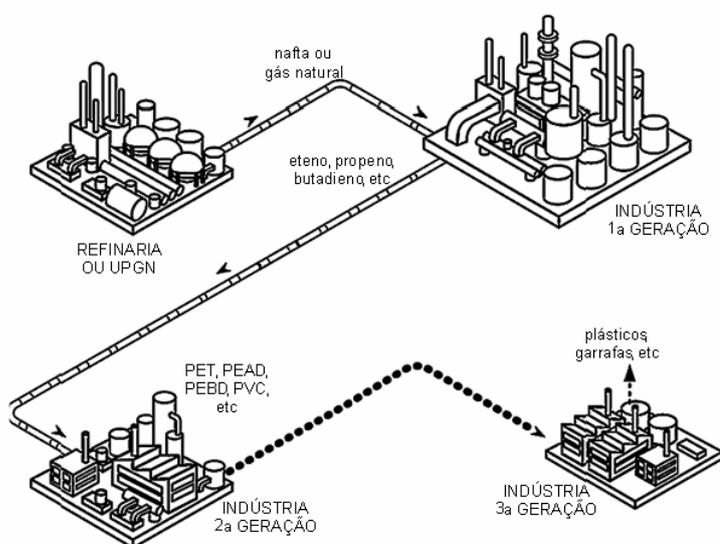


Figura 2.1: Cadeia petroquímica para a produção de plásticos. Adaptado de: [www.pqu.com.br](http://www.pqu.com.br)

Dados obtidos no Anuário da Indústria Química Brasileira do ano de 2005 (ABIQUIM, 2005) estimaram que o faturamento da Indústria Química no Brasil foi de US\$ 60 bilhões. Em escala mundial o faturamento da indústria química foi estimado em cerca de US\$ 2,2 trilhões. O BNDES (PETRO & QUÍMICA, 2006) calcula para o período 2007-2010 investimentos de R\$ 17,6 bilhões para setor petroquímico nacional, somente para as indústrias de primeira e segunda geração.

O setor petroquímico nacional está estruturado em torno de centrais petroquímicas. Assim, no Sudeste opera a Petroquímica União (PQU), no Sul encontra-se a COPESUL e no Nordeste a COPENE/BRASKEM, no pólo petroquímico de Camaçari na Bahia.

Três petroquímicas utilizam nafta para a produção de petroquímicos básicos (PQU, COPESUL e BRASKEM). O consumo de nafta em 2005 situou-se em torno de 10 milhões de metros cúbicos, sendo que deste total 70% foi fornecido pela Petrobras e o restante obtido via importação direta (GOMES *et al.*, 2005). A Rio Polímeros, inaugurada em meados de 2005, utiliza como matéria prima o etano e propano extraídos do gás natural oriundo da Bacia de Campos. O consumo de gás natural pela Rio Polímeros foi estimado em cerca de 1,5 milhões de metros cúbicos/dia (ABIQUIM, 2006).

A ABIQUIM (2006) elaborou um estudo apresentando projeções até 2015 para o setor petroquímico brasileiro. Utilizando como base um crescimento médio do PIB de 3,1% ao ano, as projeções indicam que no ano de 2015 a demanda provável de eteno será da ordem de 6,5 milhões de toneladas anuais, enquanto que a oferta deverá situar-se em torno de seis milhões de toneladas anuais. O gráfico a seguir mostra as projeções de consumo e oferta para o eteno no período de 2005-2015.

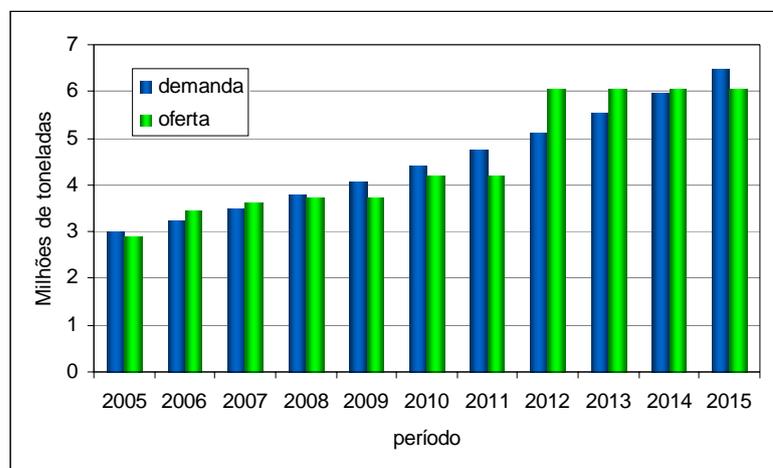


Figura 2.2: Relação demanda x oferta de eteno. Fonte: ABIQUIM, 2006.

O consumo de propeno também deverá apresentar um forte crescimento. Em 2015 é estimado que a demanda alcance algo em torno de 4,3 milhões de toneladas anuais, enquanto que a oferta deverá estar em torno de 3 milhões de toneladas anuais. A figura abaixo apresenta as projeções de consumo e oferta para o propeno no período de 2005-2015.

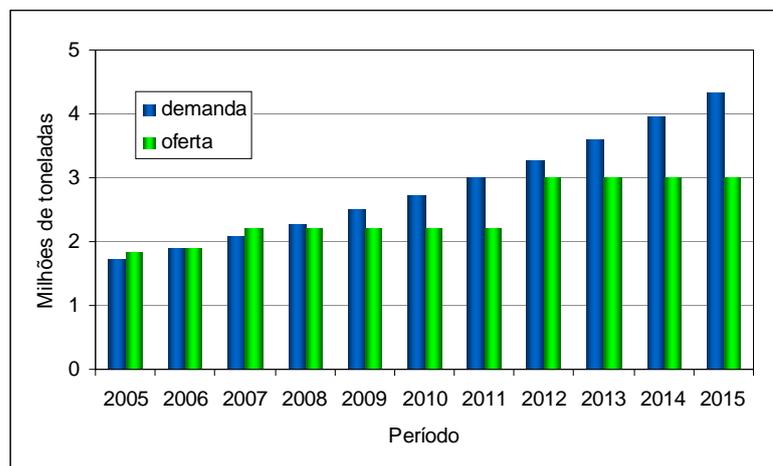


Figura 2.3: Relação demanda x oferta de propeno. Fonte: ABIQUIM, 2006.

Assim, como mostrado nas Figuras 2.2 e 2.3, por volta do ano de 2008 a demanda de eteno e propeno será maior que a oferta, o que afetará diretamente a competitividade das empresas petroquímicas de primeira geração.

No Brasil, a nafta é a principal fonte de matéria-prima utilizada pelas petroquímicas para geração de eteno e propeno. A nafta é proveniente dos processos de refino usuais, tais como a destilação a pressão atmosférica. A crescente escassez de nafta no Brasil é uma consequência do parque de refino nacional processar petróleos cada vez mais pesados, que têm um menor rendimento de nafta (GOMES *et al.*, 2006). A Tabela 2.1 compara a qualidade do petróleo processado e o rendimento de nafta obtido.

O panorama apresentado indica um consumo cada vez maior de eteno e propeno e, uma redução na oferta de nafta oriunda das fontes usuais (refino). Desta forma, têm sido intensificadas as pesquisas no mundo com o objetivo de descobrir ou melhorar as novas rotas para obtenção de petroquímicos básicos.

Dentro dessa perspectiva, as rotas que utilizam gás natural para obtenção de eteno e propeno surgem como uma opção interessante tanto do ponto de vista econômico como do ponto de vista ambiental.

Tabela 2.1: Rendimento de nafta em função da qualidade do petróleo. Adaptado de: ABIQUIM, 2006.

Características do petróleo	Rendimento	
	nafta	Parafinicidade da nafta
Pesado (API* < 20)	9,5	55
Leve (API > 30)	23,7	65

\*API: *American Petroleum Institute* (densidade relativa do petróleo)

## 2.2 Utilização do Gás Natural

O gás natural é composto principalmente de metano e etano e suas reservas mundiais têm aumentado continuamente na última década. Dados da ANP (2006) mostraram que em 2005 as reservas mundiais provadas de gás natural somaram algo em torno de 161 trilhões de metros cúbicos, registrando um crescimento de 0,36% em comparação com o ano anterior. No entanto, a maioria dessas reservas está localizada em locais de difícil acesso o que dificulta o seu transporte, distribuição e armazenamento, sendo estes processos considerados gargalos tecnológicos para ampliação do mercado (BARGER, 2002).

As alternativas para utilização do gás natural são mostradas na Figura 2.4.

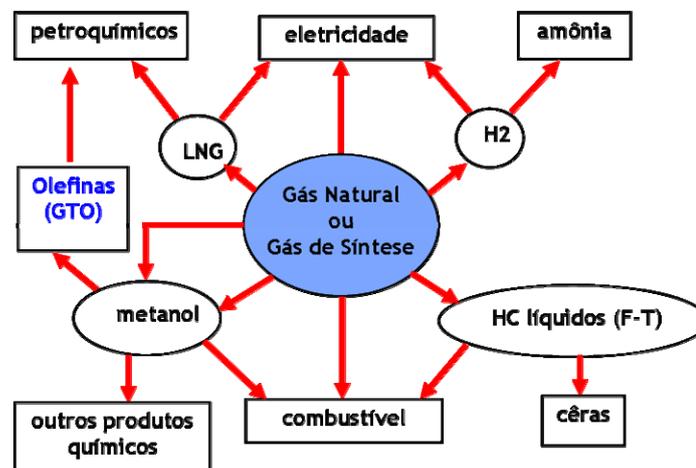
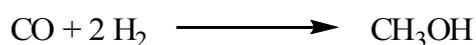


Figura 2.4: Principais usos do gás natural. Adaptado de: BARGER, 2002.

Embora a conversão de gás natural em matéria-prima para produção de amônia e metanol seja praticada comercialmente há décadas, a demanda por estes produtos é pequena comparada com as reservas de gás natural (BARGER, 2002). A liquefação de gás natural, GNL, permite o seu transporte na fase líquida e, após a chegada em seu destino, o gás natural deve ser reevaporado para utilização. O alto custo relacionado a este processo pode inviabilizá-lo em alguns casos (BARGER, 2002).

A conversão indireta do gás natural é uma alternativa concreta para obtenção de combustíveis líquidos e insumos petroquímicos. Este processo consiste na transformação do gás natural (metano) em gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) e a partir daí diretamente em hidrocarbonetos líquidos (síntese de Fischer-Tropsch) ou em um composto intermediário mais reativo (metanol) que é posteriormente transformado em hidrocarbonetos pela ação de catalisadores (STÖCKER,1999). A Figura 2.5 mostra as reações envolvidas na transformação do gás natural em olefinas via metanol.

**Etapa 1:** conversão do gás natural em metanol (via gás de síntese)



**Etapa 2:** transformação do metanol em alcenos

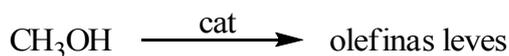


Figura 2.5: Reação de conversão do gás natural (metano) em olefinas.

O processo MTO (*methanol to olefins*) objetiva a conversão do metanol em olefinas leves, em particular eteno, propeno e butenos. Os subprodutos da reação incluem água, hidrocarbonetos  $\text{C}_5^+$  (aromáticos e olefinas) e parafinas leves. Portanto, a produção de olefinas a partir do metanol, via processo MTO, aparece como uma opção economicamente viável, tendo em vista que o valor final das olefinas e dos polímeros é mais elevado que o do GNL (gás natural liquefeito) e até mesmo o do metanol. Este processo poderá viabilizar a produção em campos de gás isolados, ou substituir gasodutos longos, e outras aplicações, inclusive em plataformas *offshore* (BARGER, 2002).

## 2.3 Conversão do Metanol em Olefinas

### 2.3.1 Histórico

A crescente demanda por produtos derivados das indústrias petroquímicas tem originado déficits anuais crescentes em substâncias que compõem o seu *pool* de insumos básicos, notadamente eteno e propeno. Tal fato sinaliza uma possível inibição no crescimento na cadeia petroquímica para os próximos anos (ABIQUIM, 2006).

Atualmente, olefinas leves para a indústria petroquímica são obtidas principalmente da cadeia de processamento do petróleo. Seja através do etano e propano obtidos do

processamento do gás natural em unidades de processamento de gás natural (UPGN's) ou de nafta obtida a partir de processos que produzem correntes de leves (destilação atmosférica).

As duas grandes crises do petróleo na década de 70 serviram de impulso para que diversos pesquisadores no mundo inteiro se lançassem à pesquisa e desenvolvimento de novas rotas para a obtenção de combustíveis sintéticos e outros produtos químicos (STÖCKER, 1999). Das novas rotas pesquisadas, o processo denominado MTH (*methanol to hydrocarbons*), descoberto por acaso, se sobressaiu. Neste processo, dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico, as reações podem levar à obtenção preferencial de olefinas (processo MTO) ou à obtenção de gasolina (processo MTG, *methanol to gasoline*) (STÖCKER, 1999).

A descoberta do processo MTH ocorreu de forma ocasional quando dois grupos de pesquisadores da Mobil, trabalhando em projetos distintos, obtiveram hidrocarbonetos como produto da reação empregando ZSM-5 como catalisador. O grupo da Mobil em Edison, New Jersey, tentou converter metanol em óxido de etileno, enquanto o outro grupo de pesquisa, no Laboratório Central da Mobil, em Princeton, objetivava a metilação do isobuteno através de metanol. Nenhuma das reações ocorreu como esperado. Em vez disso, os pesquisadores identificaram uma mistura de parafinas e aromáticos com pontos de ebulição na faixa da gasolina. Segundo Keil (1999), o processo MTH foi a maior descoberta desde o desenvolvimento do processo Fischer-Tropsch.

Em abril de 1986, na Nova Zelândia, uma unidade de conversão de metanol em gasolina (MTG) com reator de leito fixo produzia cerca de 600.000 toneladas de gasolina por ano. Àquela época, tal produção correspondia a um terço do consumo daquele país. A unidade foi fechada devido ao alto custo da gasolina produzida via metanol quando comparado à gasolina produzida a partir do processamento do petróleo (STÖCKER, 1999).

O processo de transformação do metanol em olefinas (MTO) deriva do processo implantado originalmente pela Mobil que objetivava obter gasolina sintética a partir do metanol (processo MTG) (GUINET e RAMÔA RIBEIRO, 2004). O processo MTO foi demonstrado em uma planta experimental em Wesseling, na Alemanha, em 1982, que operando com reator de leito fluidizado e catalisador ZSM-5 produziu cerca de 4.000 toneladas por ano de olefinas (KEIL, 1999).

A UOP e a Norsk trabalhando em conjunto desenvolveram o processo MTO - UOP/HYDRO que visa à conversão de metanol em eteno e propeno, utilizando como

catalisador a peneira molecular SAPO-34 (CHEN *et al.*, 2004). O catalisador SAPO-34 é extremamente seletivo a eteno e propeno, sendo possível alterar a produção destas olefinas variando as condições reacionais (BARGER e LESCH, 1996; BARGER *et al.*, 2003). Tais peneiras moleculares caracterizam-se por apresentar estabilidade hidrotérmica elevada e alta seletividade para olefinas leves, devido a sua acidez mais baixa e elevada seletividade de forma, com microporos com diâmetro de 3,8 Å (inferior ao diâmetro médio de poros da HZSM-5, de cerca de 5,5 Å).

Catalisadores com base em SAPO-34 sofrem, porém, uma rápida desativação por formação de coque (MARCHI e FROMENT, 1991; AGUAYO *et al.*, 1999a), o que exige que a atividade seja recuperada pela combustão do coque com ar (AGUAYO *et al.*, 1999b). Conseqüentemente, o processo MTO desenvolvido pela UOP baseia-se em duas unidades de leito fluidizado (reator e regenerador) interconectadas para garantir a circulação do catalisador entre ambas ([www.uop.com](http://www.uop.com))

Uma outra tecnologia para obtenção de olefinas, principalmente propeno, é o processo conhecido como Lurgi's (GTP ou MTP) que utiliza como catalisador a zeólita ZSM-5. GTP (*gas to propene*) e MTP (*methanol to propene*) são termos registrados para este processo, onde GTP é o processo que engloba a cadeia completa, desde a utilização do gás natural ou gás de síntese (a partir de diversas fontes) até a obtenção de propeno. Já o termo MTP, é considerado a essência do processo e se inicia a partir do metanol dando origem ao propeno (KOEMPEL e LIEBNER, 2007).

O processo consiste de três reatores de leito fixo, sendo dois em operação em paralelo e um em regeneração ou em “*stand-by*” (Figura 2.6). Inicialmente, a carga de metanol é enviada a um pré-reator adiabático onde é convertida em DME e água. A mistura obtida (metanol/DME/água) é enviada para o reator do processo MTP junto com olefinas recicladas. Assim, a mistura é convertida para mais de 99%, sendo propeno o principal hidrocarboneto formado. Os subprodutos do processo consistem em eteno, gás combustível, GLP (Gás liquefeito de petróleo), gasolina e água do processo (KOEMPEL e LIEBNER, 2007).

Segundo Koempel e Liebner (2007), as vantagens de utilização da zeólita ZSM-5 como catalisador do processo Lurgi's está relacionado à baixa formação de coque, ou seja, tempo de vida elevado, sendo a etapa de regeneração requerida após 500-600 horas de reação. Além disso, o catalisador é altamente seletivo a propeno.

Para uma taxa de alimentação de 5.000 ton/d de metanol (1,67milhões ton/a), aproximadamente, 471 tons/d de propeno são produzidos. A comercialização da planta do processo GTP/MTP iniciou-se no Oriente Médio com capacidade de produção de 100 kt/a de propeno. No final de 2005, um outro contrato foi assinado na China com capacidade 471 kt/a de propeno (KOEMPEL e LIEBNER, 2007).

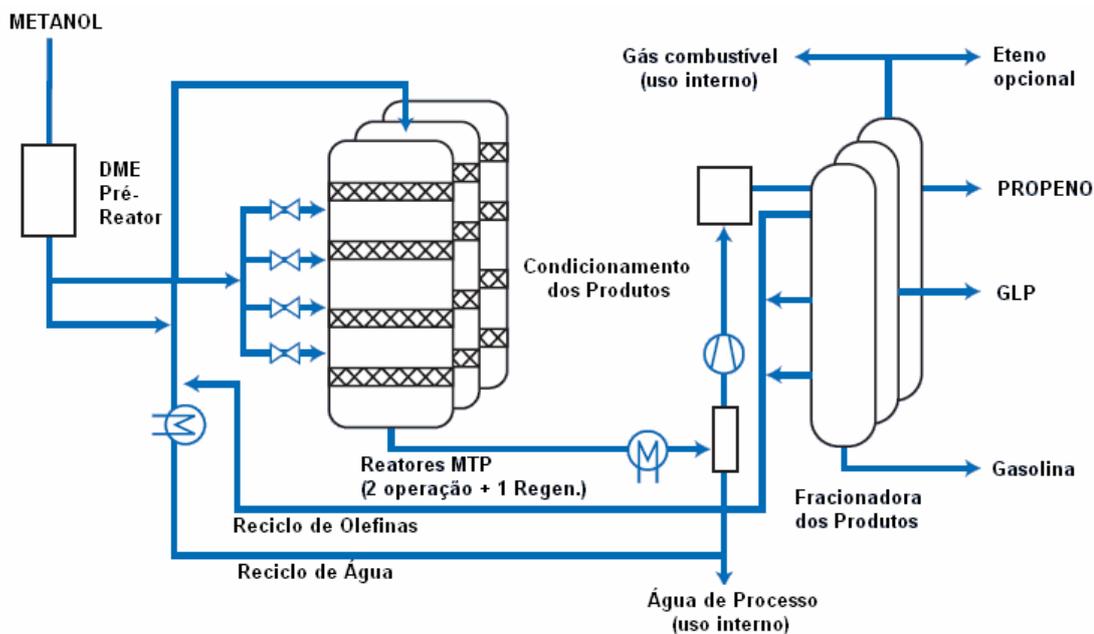


Figura 2.6: Processo LURGI's. Adaptado de: KOEMPEL e LIEBNER, 2007.

### 2.3.2 Mecanismos Reacionais

O mecanismo para a transformação do metanol em hidrocarbonetos catalisada por zeólita ZSM-5 tem sido extensivamente estudado. A reação de transformação de metanol (MeOH) ocorre em três etapas consecutivas: 1) formação de éter dimetílico (DME); 2) formação de olefinas leves; 3) formação de uma mistura de hidrocarbonetos saturados, vinílicos e aromáticos, conforme esquematizado na Figura 2.7 (STÖCKER, 1999; KEIL, 1999). As etapas 1 e 2 são bastante exotérmicas ( $\Delta H_{total} = -1670$  kJ/kg), enquanto que a terceira etapa é quase atérmica (GUINET e RAMÔA RIBEIRO, 2004).

A conversão de metanol se inicia com a formação de DME através da desidratação do metanol. A mistura formada pelo equilíbrio estabelecido entre metanol, DME e água, é então convertida em olefinas. Posteriormente, as olefinas são convertidas por oligomerização, ciclização, transferência de hidrogênio, alquilação ou policondensação em olefinas, naftênicos aromáticos e parafinas de maior massa molecular (STÖCKER, 1999; KEIL, 1999). Quando

os produtos de interesse são as olefinas leves (processo MTO), as reações envolvidas na etapa 3 são indesejáveis.

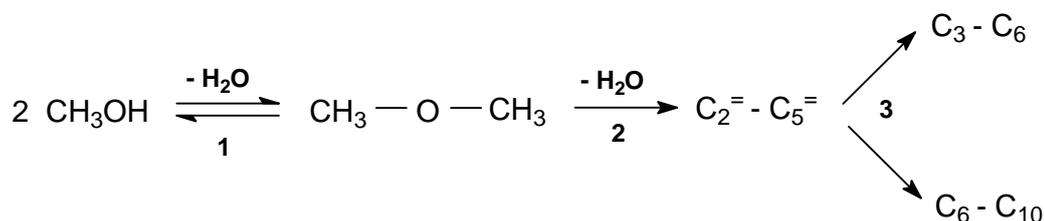


Figura 2.7: Esquema simplificado da transformação do MeOH em hidrocarbonetos. Fonte: CHANG e SILVESTRI, 1977; STÖCKER, 1999.

Na literatura existe um consenso a respeito do mecanismo das etapas 1 e 3. O mecanismo da primeira etapa (Figura 2.8) envolve a formação de uma espécie intermediária do tipo metoxila protonada nos sítios ácidos superficiais do catalisador. Esta espécie sofre um ataque nucleofílico por parte de uma molécula de MeOH produzindo éter dimetílico (DME).

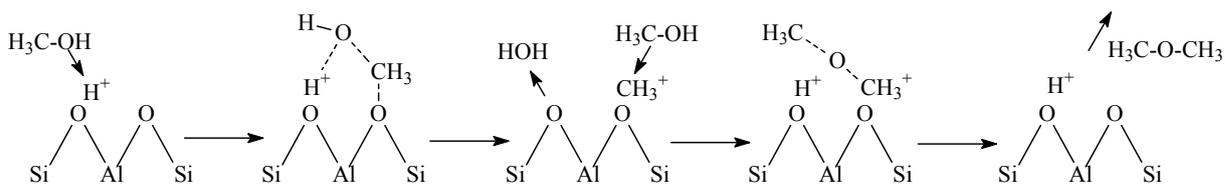


Figura 2.8: Mecanismo de formação do éter dimetílico a partir do metanol.

Já a terceira etapa, encontra-se associada à formação, por catálise ácida, de alcanos e aromáticos a partir de alcenos leves. Este mecanismo envolve reações de oligomerização (O), craqueamento (C), ciclização (Ci) e transferência de hidrogênio (TH) que possuem íons carbênio como intermediários (GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004).

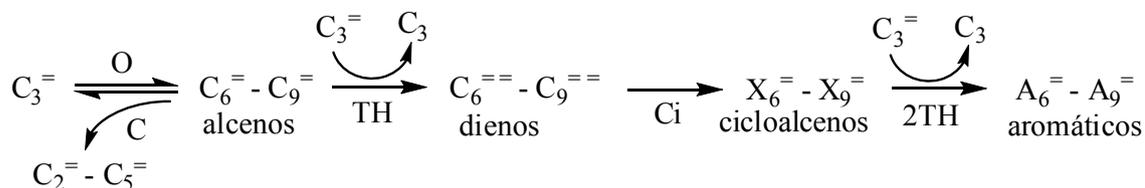


Figura 2.9: Mecanismo de formação de alcanos e aromáticos a partir de alcenos leves. Fonte: GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004.

Por outro lado, o mecanismo de formação da primeira ligação carbono-carbono (C-C) na reação de transformação de metanol em hidrocarbonetos, apesar de intensamente estudado, continua a ser objeto de controvérsias.

### 2.3.2.1 Mecanismo de Formação da Primeira Ligação Carbono-Carbono (C-C)

Com relação à formação da primeira ligação C-C há, na literatura, diferentes mecanismos propostos. Dentre estes mecanismos, os mais discutidos e/ou relevantes são apresentados a seguir.

#### 2.3.2.1.1 Mecanismo por Carbenos

O mecanismo proposto por Venuto e Landis (1968), apresentado na Figura 2.10, mostra que a formação de olefinas ocorreria devido à eliminação (1,1)- $\alpha$  de água da molécula do MeOH com a formação de espécies reativas  $:\text{CH}_2$  que se combinariam diretamente formando alcenos.

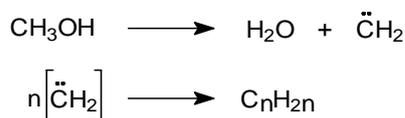


Figura 2.10: Mecanismo reacional proposto por Venuto e Landis (1968).  
Fonte: GUISET e RAMÔA RIBEIRO, 2004.

Segundo Chang e Silvestri (1977), a dimerização das espécies carbeno seria muito menos provável do que a sua interação com uma molécula de MeOH ou de DME, via inserção C – H  $\text{sp}_3$ . Propuseram, então, um mecanismo concertado de transferência de grupo metileno entre duas moléculas de álcool ou de éter, envolvendo a participação simultânea de dois pares de centros ácido-básicos. Esta etapa seria seguida de uma protólise, gerando olefinas. Ainda segundo os autores, poderia ocorrer, também, a inserção de espécies do tipo carbeno nas olefinas formadas.

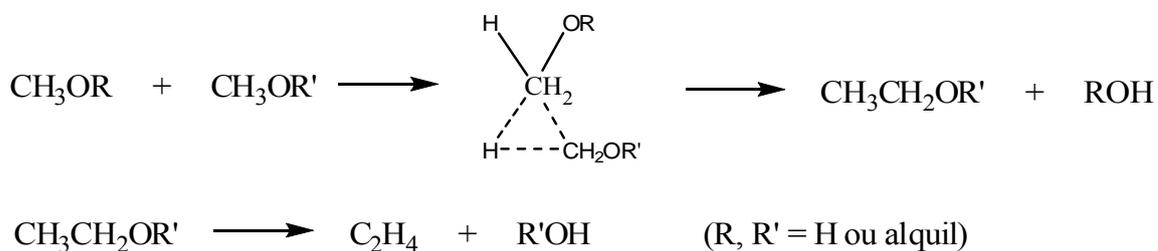


Figura 2.11: Mecanismo reacional proposto por Chang e Silvestri (1977).

A participação dos dois pares de sítios ácido-básico seria assim esquematizada:

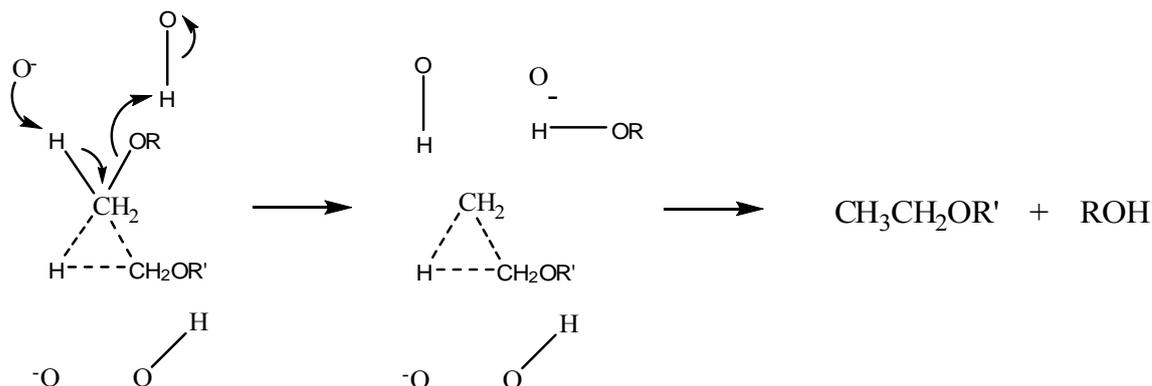


Figura 2.12: Mecanismo reacional proposto por Chang e Silvestri (1977) . (O = centro básico e O-H = centro ácido).

Chang e Chu (1982) proporcionaram uma evidência indireta de que a inserção de carbeno era mais provável do que sua dimerização ao estudarem a reação do MeOH marcado com  $^{13}\text{C}$  em presença de propano. A análise das distribuições isotópicas levou os autores à conclusão de que a inserção de uma espécie carbeno na ligação C-H do propano ocorria, uma vez que a transformação deste em butano foi observada em condições de reação nas quais o propano não era reativo. No entanto, com relação à intervenção dos carbenos na formação da primeira ligação C – C na transformação do metanol em olefinas, não foram obtidas evidências experimentais diretas.

### 2.3.2.1.2 Mecanismo por Carbocátions

De acordo com Ono e Mori (1981), os grupos metoxila associados aos centros ácidos da superfície do catalisador poderiam ser considerados como carbocátions metil livres. A substituição eletrofílica destes carbocátions metila numa ligação C – H do MeOH permitiria obter DME, facilmente transformável em eteno.

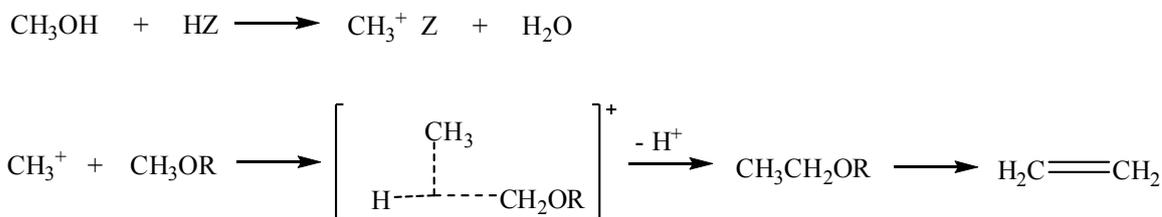


Figura 2.13: Mecanismo reacional proposto por Ono e Mori. Fonte: GUISET e RAMÔA RIBEIRO, 2004.

Hartz *et al.* (1993) mostraram, no entanto, que a metilação formando íons dimetila e trimetiloxônio seria muito mais provável, devido à grande basicidade dos oxigênios do MeOH e/ou do DME.

O mecanismo proposto por Keating e Butter (1980), no qual não há a participação dos carbocátions metila livres como intermediários na formação da primeira ligação carbono-carbono, aparece, portanto, como mais provável.

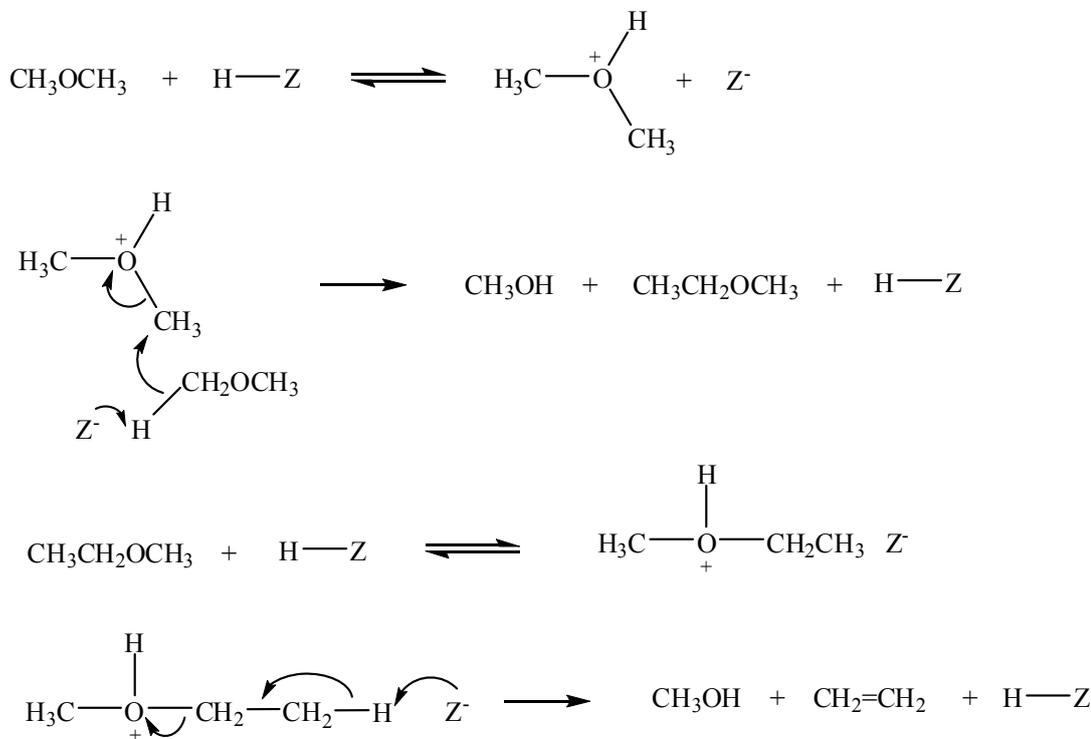


Figura 2.14: Mecanismo reacional proposto por Keating e Butter (1980).

### 2.3.2.1.3 Mecanismo por Radicais Livres

Clarke *et al.* (1986) detectaram radicais livres na reação de transformação de DME sobre HZSM-5 utilizando a ressonância paramagnética de elétrons (RPE). De acordo com os autores, a formação dos radicais livres ocorreria devido às interações entre o DME e os centros paramagnéticos da zeólita (defeitos cristalinos) e a formação da ligação C-C inicial resultaria do acoplamento direto de dois radicais.

### 2.3.2.1.4 Mecanismo por Iletos de Oxônio

Van Den Berg (1980) e Olah (1981) propuseram o mecanismo de iletos de oxônio utilizando diferentes catalisadores. O primeiro empregou a zeólita ZSM-5, enquanto o segundo utilizou  $\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Em ambos os casos, foi proposto que o DME interagiria com um sítio ácido de Brønsted presente no catalisador sólido para formar um íon dimetiloxônio (DMO) adsorvido. Posteriormente, o íon DMO reagiria com outra molécula de DME para

formar um íon trimetiloxônio (TMO). Este, por sua vez, seria desprotonado através de um sítio básico conjugado para formar um íleto de metiloxônio ligado a um sítio básico na superfície do catalisador. Como pode ser observado no esquema reacional representado na Figura 2.15, na etapa três, denominada de rearranjo intramolecular de Stevens, o TMO formaria um íon etil metiloxônio que na etapa seguinte produziria eteno e metanol. Paralelamente ao rearranjo de Stevens aconteceria uma metilação intermolecular que também resultaria na formação de eteno e DME. Em ambos os casos, o eteno seria produzido mediante uma  $\beta$ -eliminação do próton. Esta proposta despertou o interesse dos pesquisadores acerca da existência deste mecanismo, já que, até então não se conhecia a existência de íletos de oxônio como intermediários na reação de transformação de metanol e/ou DME.

Olah *et al.* (1984a, 1984b) investigaram a reação de diazometano com éteres dialquílicos utilizando espécies marcadas isotopicamente. Através da distribuição isotópica das espécies, os autores concluíram que o processo por metilação intermolecular era muito mais provável que o processo via rearranjo de Stevens. A força da base conjugada da zeólita que atua como catalisador, parece ser a peça chave para determinar se o mecanismo em questão pode ser factível.

Apesar das numerosas experiências realizadas para a confirmação da existência dos íletos de oxônio, da ocorrência do rearranjo de Stevens ou da abstração de prótons de íons oxônio, não foram estabelecidas conclusões definitivas.

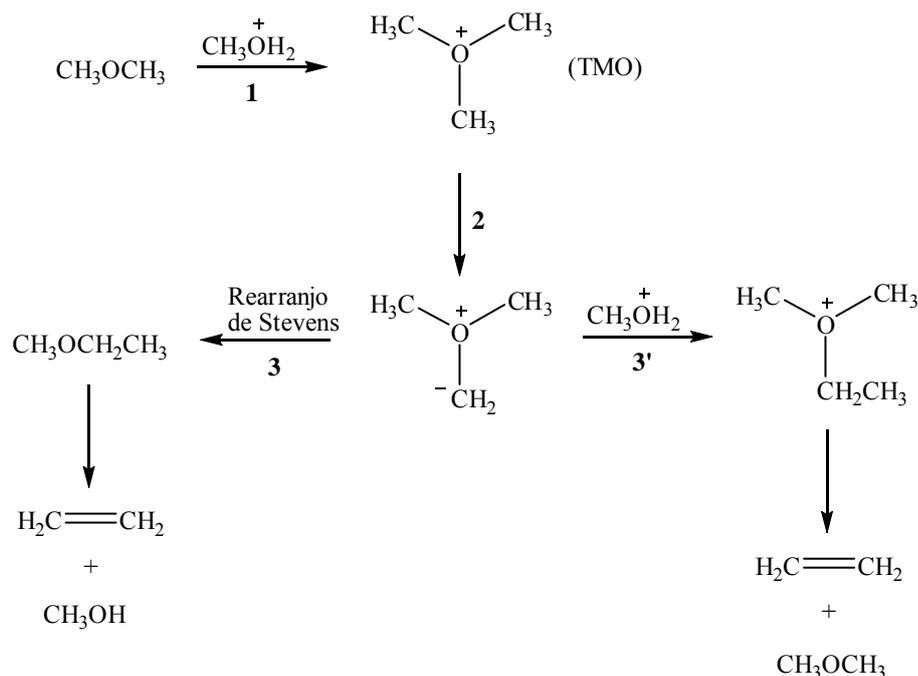


Figura 2.15: Mecanismo reacional proposto por Van Den Berg (1980) e Olah (1981).  
 Fonte: GUISET e RAMÔA RIBEIRO, 2004.

### 2.3.2.2 Mecanismo por Pool de Hidrocarbonetos (Hydrocarbon Pool)

Os mecanismos de formação da primeira ligação C-C apresentados nos itens anteriores vem recebendo menos atenção nos últimos anos, em função da proposição do mecanismo denominado *pool* de hidrocarbonetos, sugerido inicialmente por Dahl e Kolboe (1993, 1994), e que tem sido aceito e comprovado por diferentes autores. Nos parágrafos seguintes serão apresentadas as principais propostas que culminaram com o desenvolvimento do mecanismo por *pool* de hidrocarbonetos.

Langner (1982) verificou que a duração do período de indução observado na transformação do MeOH era influenciada por pequenas quantidades de álcoois superiores presentes como contaminantes na carga, tendo sido observada uma redução de 18 vezes no período de indução quando foi introduzido  $3 \times 10^{-6}$  mol% de cicloexanol na alimentação. A partir da observação de que, no processo MTO, sob condições reacionais adequadas, ciclolefinas poderiam se formar a partir de propeno, o autor propôs que estas poderiam atuar promovendo a transformação do MeOH por um mecanismo cíclico, o que reduziria o período de indução observado na reação (Figura 2.16).

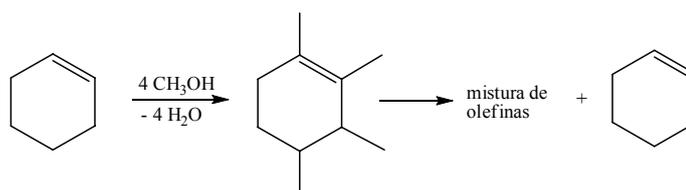


Figura 2.16: Mecanismo reacional proposto por Langner (1982).

Mole *et al.* (1983) observaram que, na transformação de metanol sobre HZSM-5, o tolueno adicionado na carga de alimentação funcionava como um “co-catalisador” para a reação. Os autores relataram que, no caso da carga reacional formada por metanol e benzeno ou tolueno marcados com  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}$ -benzeno ou  $^{13}\text{C}$ -tolueno), havia a formação de moléculas de eteno e propeno contendo um dos carbonos marcados ( $^{13}\text{C}$ ). Eles propuseram, então, um mecanismo para a formação das olefinas no qual os anéis benzênicos sofreriam alquilação pelo MeOH seguida de eliminação de olefinas (Figura 2.17).

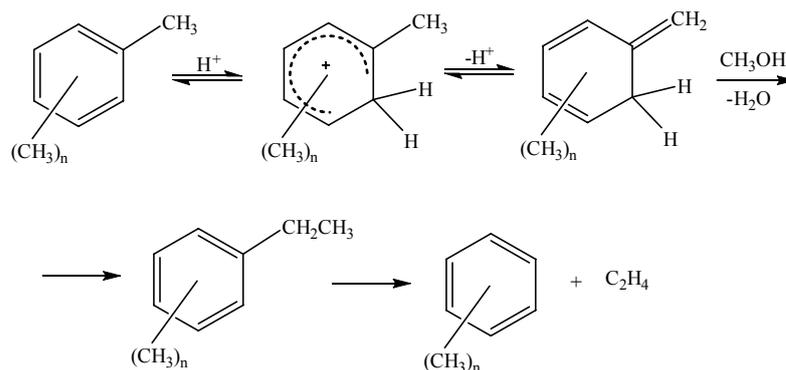


Figura 2.17: Mecanismo reacional proposto por Mole *et al.*, 1983.

A conversão de metanol catalisada por HZSM-5 foi estudada por Dessau (1986), empregando baixas pressões parciais de metanol. A análise da distribuição de olefinas formadas em função do tempo de contato levou o autor a propor que a maior parte do eteno seria formada a partir de equilíbrios secundários envolvendo olefinas pesadas.

O trabalho de Dessau (1986) indicou que as reações de formação das ligações C-C eram importantes na inicialização da reação MTO, porém a maior parte do metanol era convertida a hidrocarbonetos pela metilação das espécies inicialmente formadas no interior da estrutura porosa do catalisador. As olefinas leves seriam, então, geradas pelo craqueamento destas espécies pesadas.

Posteriormente, Dahl e Kolboe (1993, 1994, 1996), ao estudarem a reação de conversão de metanol sobre HZSM-5 e HSAPO-34, concluíram que a atividade do catalisador dependia do seu tempo de exposição ao etanol ou eteno (gerado *in situ* a partir do etanol) e que os produtos formados a partir do metanol incorporavam algum carbono proveniente do etanol. Eles propuseram que um *pool* de hidrocarbonetos, formado por uma estrutura não específica no interior dos poros do catalisador, deveria sofrer metilação seguida de eliminação de olefinas.

Os trabalhos iniciais de Mole *et al.* (1983) e de Langner (1982) tiveram a importância histórica de abrir um novo foco de discussões para o mecanismo reacional de transformação de metanol em olefinas leves, porém os trabalhos de Dahl e Kolboe (1993) influenciaram de forma mais significativa e imediata os trabalhos posteriores relacionados ao mecanismo reacional. O mecanismo inicialmente proposto por Mole *et al.* (1983) e, posteriormente, por Dahl e Kolboe (1993) passou a ser denominado *pool* de hidrocarbonetos.

O mecanismo proposto por Dahl e Kolboe (1994) foi originado do estudo da conversão de metanol em hidrocarbonetos catalisada por SAPO-34, em presença de eteno e metanol marcado isotopicamente com  $^{13}\text{C}$ . Os autores evidenciaram que não havia inserção do carbono marcado do metanol nas moléculas de eteno e que a maior parte do propeno era formada diretamente a partir do metanol. Por outro lado, eles mostraram que o eteno não era proveniente de possíveis reações de craqueamento de hidrocarbonetos superiores, mas sim um produto primário que permanecia inerte uma vez formado.

Segundo Dahl e Kolboe (1994), este mecanismo envolveria a presença de espécies do tipo  $(\text{CH}_x)_n$  adsorvidas na superfície do catalisador, com  $x$  variando entre 0 e 2. Através destas espécies intermediárias adsorvidas, deficientes em hidrogênio, formar-se-iam diversos hidrocarbonetos paralela e simultaneamente (Figura 2.18).

Assim, a característica principal do mecanismo seria a existência de um ciclo catalítico envolvendo a reação do MeOH com espécies de hidrocarbonetos retidas no interior dos poros, começando uma seqüência de etapas que levariam a produtos olefínicos primários e à regeneração do hidrocarboneto original.

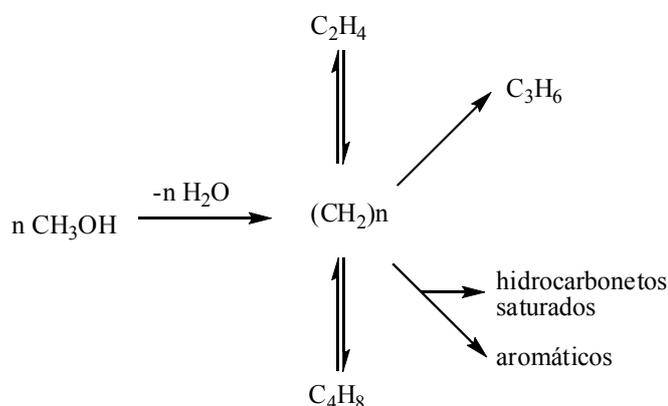


Figura 2.18: Esquema proposto para o mecanismo pool de hidrocarbonetos. Fonte: HAW *et al.*, 2003.

Pesquisas adicionais empregando  $\text{RMN}^{13}\text{C}/\text{RAM}$  *in situ* levaram à identificação das espécies predominantes no *pool* de hidrocarbonetos sobre diferentes catalisadores. Assim, a investigação das espécies remanescentes na peneira molecular, após o resfriamento da temperatura da reação ( $350^\circ\text{C}$ ) até a temperatura ambiente, indicou que os íons carbênio do tipo 1,3-dimetilciclopentadienil e 1,2,2,3,5-pentametilbenzênio seriam as espécies ativas no *pool* de hidrocarbonetos no caso da ZSM-5, enquanto os carbocátions polimetilbenzênio (hexaMB, por exemplo) desempenhariam este papel na SAPO-34 e na H-beta (HAW *et al.*, 2003).



Cálculos teóricos indicaram que a etapa limitante da taxa é a desprotonação do íon heptaMB<sup>+</sup> e que a espécie intermediária fundamental no ciclo catalítico é a que apresenta dois grupos metil geminados ligados a um carbono do anel aromático (ARSTAD e KOLBOE, 2001).

O mecanismo via emparelhamento sugere um crescimento da cadeia lateral alquílica via contração/expansão do anel aromático (Figura 2.20). Este mecanismo leva à formação predominante de propeno e de isobuteno.

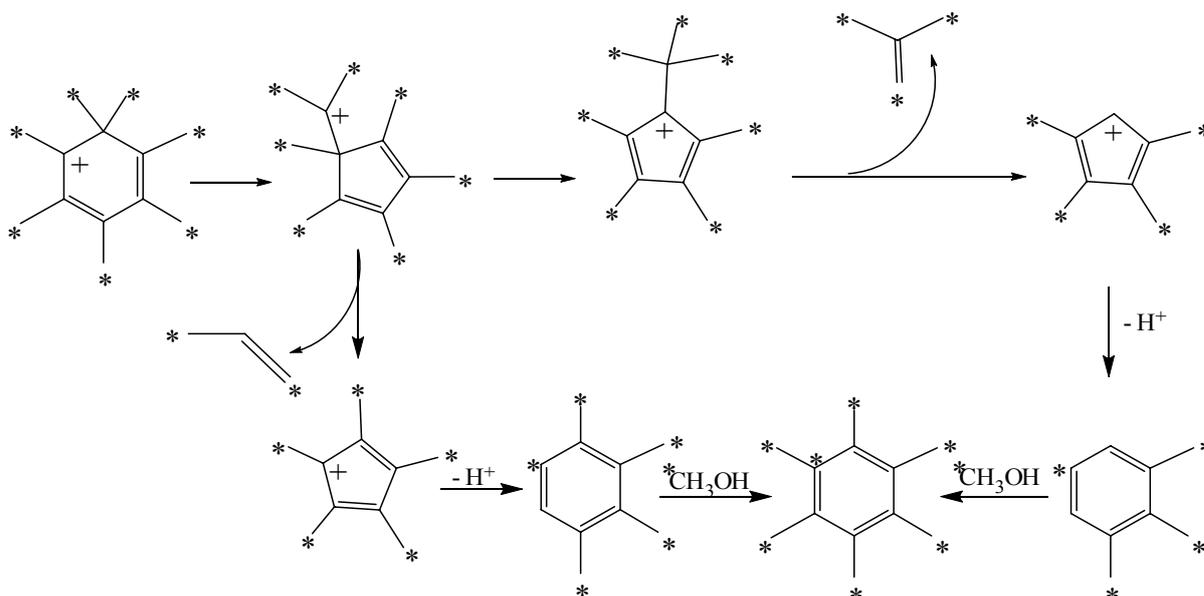


Figura 2.20: Mecanismo via emparelhamento. Fonte: OLSBYE *et al.*, 2005. (\* = <sup>13</sup>C)

Num estudo recente, Bjørgen *et al.* (2005) relataram que metilbenzenos nos quais os grupos metil continham carbono marcado (<sup>13</sup>C) foram obtidos a partir da reação entre <sup>13</sup>C-metanol e <sup>12</sup>C-benzeno catalisada por H-beta. A análise dos produtos da reação sugeriu a predominância do mecanismo via emparelhamento para a formação das olefinas. Contudo, o favorecimento da rota via metilação exocíclica seria possível e, assim, o ajuste da seletividade da reação usando catalisador com sítios ácidos mais fracos.

A natureza das espécies presentes no *pool* de hidrocarbonetos e o seu papel na formação das olefinas leves foi estudado por Bjørgen *et al.* (2007) para a reação catalisada por HZSM-5 com baixo teor de alumínio (Si/Al = 140).

A 370°C, a conversão foi de 85% para um tempo de reação de 20 min. Os principais produtos formados foram propeno, butenos e hidrocarbonetos C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>. O nível de conversão e a seletividade aos produtos formados permaneceram inalterados durante horas nas condições

estudadas, indicando a elevada estabilidade da zeólita. A partir de análises por GC-MS (cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa) foi possível identificar as moléculas orgânicas presentes no interior dos poros da zeólita, após diferentes tempos de reação (10 min, 30 min, 60 min e 20 h). Os compostos identificados foram os polimetilbenzenos, sendo o hexametilbenzeno (hexaMB) predominante. Hidrocarbonetos com massa molar maior que o do hexaMB não foram identificados. Estes resultados assemelham-se aos observados com a zeólita H-beta e com a peneira molecular SAPO-34. A ausência de espécies mais volumosas que o hexaMB pode ser atribuída a restrições estéricas no interior da estrutura porosa da ZSM-5. Segundo os autores, a grande quantidade de hexaMB indicaria a baixa reatividade desta espécie, diferentemente do observado nas investigações com H-beta e SAPO-34, quando foi observada elevada reatividade das espécies hexaMB (e heptaMB<sup>+</sup>). Assim, mecanismos reacionais baseados no íon heptaMB<sup>+</sup> similares aos propostos (Figuras 2.19 e 2.20) não seriam prováveis na ZSM-5, cuja dimensão dos poros dificultaria a etapa de metilação do hexaMB formando heptaMB<sup>+</sup>.

Com o objetivo de obter mais informações acerca da estabilidade das moléculas orgânicas retidas no interior da estrutura porosa, os autores realizaram um experimento onde após 20 min de reação, as espécies retidas foram removidas pela passagem de fluxo de gás inerte à temperatura da reação (370°C). As espécies penta e hexaMB foram novamente identificadas, confirmando ser lenta a decomposição destas espécies mesmo a 370°C. Assim, as observações levaram os autores a concluir que estas espécies eram pouco prováveis como intermediárias da reação de formação de olefinas.

A reatividade de diferentes espécies de metilbenzenos substituídos foi avaliada na reação de metanol marcado isotopicamente com <sup>13</sup>C. Os resultados mostraram que a taxa de incorporação de grupos metil substituintes marcados (<sup>13</sup>C-metil) tornava-se mais lenta à medida que o número de substituintes aumentava. A baixa reatividade do hexaMB foi confirmada, contrastando com os dados obtidos de modo semelhante com a zeólita H-beta e com a SAPO-34, nas quais o hexaMB era a espécie mais reativa. Este fato confirmaria a proposta que as espécies ativas no *pool* de hidrocarbonetos no caso da H-beta e da SAPO-34 seriam diferentes daquelas ativas na HZSM-5.

Os resultados mostraram, também, a existência de mecanismos diferentes para a formação do eteno e do propeno. Tendo em vista que a incorporação do <sup>13</sup>C era mais lenta no eteno e nos hidrocarbonetos aromáticos C8 – C10, deveria existir uma ligação entre a

formação destas espécies. Por outro lado, a maior incorporação de  $^{13}\text{C}$  nas olefinas C3 – C6 sugeriria a sua formação por outra rota reacional.

Os autores propuseram, então, a existência de dois mecanismos reacionais ocorrendo simultaneamente na transformação do metanol em hidrocarbonetos sobre HZSM-5: a formação do eteno, a partir dos metilbenzenos com menor número de substituintes, e a formação das olefinas C3 – C6, via metilação seguida de craqueamento das olefinas maiores formadas.

A formação do eteno a partir dos metilbenzenos pouco substituídos concorda com a proposta de Haw e colaboradores (2003) de que um menor grau de substituição nos metilbenzenos favoreceria a formação do eteno.

As espécies ciclopentenil metil substituídas, identificadas por Haw *et al.* (2003) no *pool* de hidrocarbonetos formado na ZSM-5, não foram identificadas por Bjørgen *et al.* (2007). Mesmo assim, estes autores não descartaram a hipótese de que espécies cíclicas com cinco e com seis átomos no anel pudessem estar presentes no *pool* de hidrocarbonetos e, portanto envolvidas na formação de eteno. O mecanismo envolvendo a metilação e o craqueamento das olefinas  $\text{C}_3^+$  assemelha-se ao proposto por Dessau (1986), porém sem a possibilidade de formação de eteno.

Ainda segundo os autores, estes dois mecanismos não seriam totalmente independentes, já que as olefinas  $\text{C}_3^+$  continuamente se transformariam em aromáticos ao longo da reação. Com isso, o mecanismo envolvendo a formação de eteno via metilbenzenos encontrar-se-ia relacionado ao mecanismo de formação de olefinas  $\text{C}_3^+$ . O contrário não seria observado, já que, dada a baixa reatividade do eteno frente ao metanol, a contribuição deste ao mecanismo de alquilação/craqueamento seria pouco significativa.

### 2.3.3 Catalisadores para o Processo MTO

No que se refere à transformação do metanol, a literatura científica reporta inúmeras pesquisas sobre o tema, empregando-se especialmente ZSM-5 e SAPO-34 como catalisadores. A ZSM-5 é uma zeólita de poros médios que possui uma estrutura porosa tridimensional formada por dois sistemas de canais elípticos, o primeiro com abertura de  $5,6 \times 5,3 \text{ \AA}$ , e o segundo com abertura de  $5,5 \times 5,1 \text{ \AA}$ , que interligam os primeiros. As peneiras moleculares do tipo SAPO-34 apresentam uma estrutura porosa formada por cavidades do tipo ratoeira, com dimensões de  $11,0 \times 6,5 \text{ \AA}$  e aberturas estreitas (diâmetro de  $4,3 \text{ \AA}$ ).

Os hidrocarbonetos lineares, tais como eteno e propeno, podem se difundir tanto através dos poros da zeólita ZSM-5 e como dos da peneira molecular SAPO-34. A distribuição dos produtos na conversão de metanol catalisada por estes materiais é influenciada principalmente pelas diferenças entre as suas estruturas porosas. A reação de transformação de metanol em hidrocarbonetos catalisada pela ZSM-5 tem como principais produtos propeno e hidrocarbonetos  $C_5^+$ , nos quais a maioria é aromática. Na SAPO-34, a maior parte dos compostos aromáticos formados fica retida no interior das cavidades; assim, a formação de coque é maior neste catalisador do que naqueles baseados na ZSM-5, visto que nesta última alguns compostos aromáticos podem se difundir através da estrutura porosa tridimensional. A Figura 2.21 compara a distribuição dos produtos na transformação do metanol sobre estas duas peneiras moleculares.

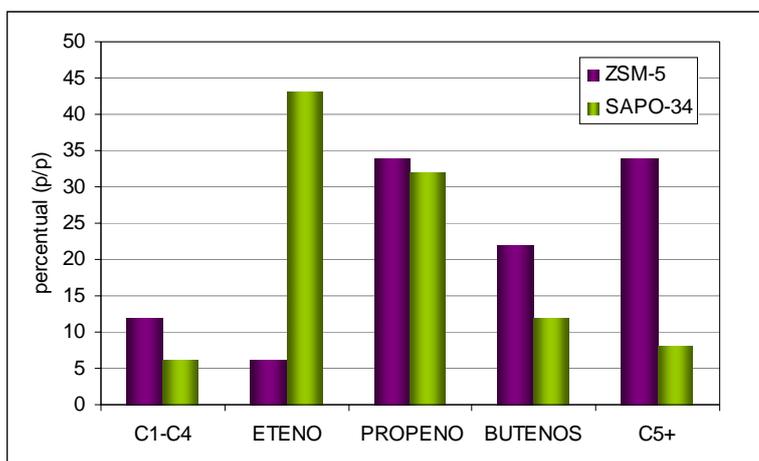


Figura 2.21: Efeito das diferenças estruturais entre os catalisadores ZSM-5 e SAPO-34 sobre a seletividade aos produtos no processo MTO. Fonte: CHEN *et al.*, 2004; BARGER, 2002.

### 2.3.3.1 Zeólitas e Peneiras Moleculares

Etimologicamente, a palavra zeólita significa pedra que ferve (do grego "zein" + "lithos" - "pedra que ferve"). Foi assim denominada pelo sueco Crönsted por apresentar intumescência quando aquecida. Quimicamente, as zeólitas são aluminossilicatos cristalinos cuja estrutura é constituída por uma rede tridimensional de tetraedros  $AlO_4^-$  e  $SiO_4^-$  ligados entre si por átomos de oxigênios, cada um deles comuns a dois tetraedros vizinhos.

Os átomos de Al e Si ocupam o centro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices dos tetraedros, originando uma estrutura microporosa que pode apresentar as mais diversas formas de acordo com o arranjo dos tetraedros. Os tetraedros  $AlO_4^-$  induzem cargas negativas na estrutura que são neutralizadas por cátions de compensação (Figura 2.22).

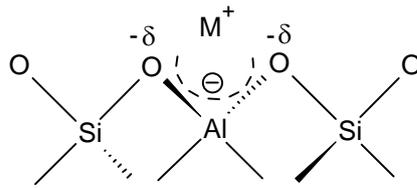
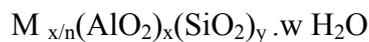


Figura 2.22: Estrutura dos tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  na zeólita.

A fórmula estrutural de uma zeólita baseia-se na sua cela unitária cristalográfica (menor unidade representativa da estrutura que apresenta todas as suas propriedades), sendo genericamente representada por:



onde:

M= cátion de valência n

w = número de moléculas de água por cela unitária

x+y = número total de tetraedros por cela unitária

Os cátions presentes nas zeólitas e as moléculas de água estão localizados no interior dos canais e cavidades da estrutura, sendo dotados de mobilidade. Assim, os cátions podem ser trocados ionicamente, enquanto a água pode ser removida reversivelmente por aquecimento, deixando intacta a estrutura cristalina do catalisador.

A estrutura cristalina das zeólitas é formada por um sistema de poros e, em alguns casos, cavidades que conferem às mesmas elevadas áreas superficiais e limitam o tamanho e a forma das moléculas que podem penetrar ou se formar no seu interior.

Tendo em vista que a dimensão das aberturas dos poros e/ou cavidades zeolíticas é similar à de grande parte das moléculas orgânicas comumente processadas, as zeólitas comportam-se como peneiras moleculares, pois podem, em alguns casos, impedir o acesso ou dificultar a difusão de moléculas mais volumosas dentro da estrutura cristalina.

Este tipo de seletividade, típicas das zeólitas, é denominado seletividade de forma ou seletividade geométrica e é a base de numerosos processos industriais de refino e petroquímica, por favorecer a formação do produto de interesse, evitando reações paralelas indesejadas. Devido à complexa rede de canais, as zeólitas podem apresentar seletividade de forma aos reagentes, aos produtos e/ou ao estado de transição, conforme mostrado nas Figuras 2.23 a 2.25.

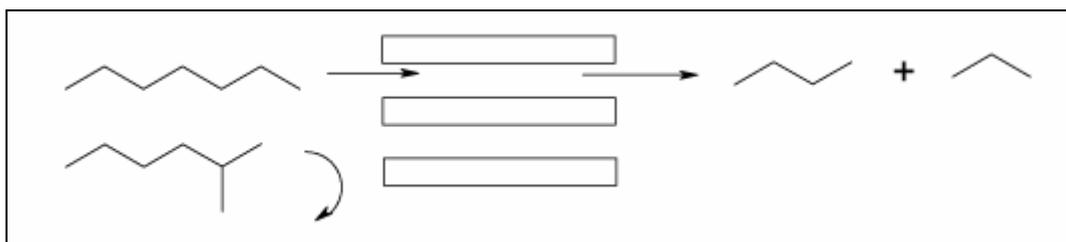


Figura 2.23: Seletividade de forma aos reagentes. Fonte: GUISET e RAMÔA RIBEIRO, 2004.

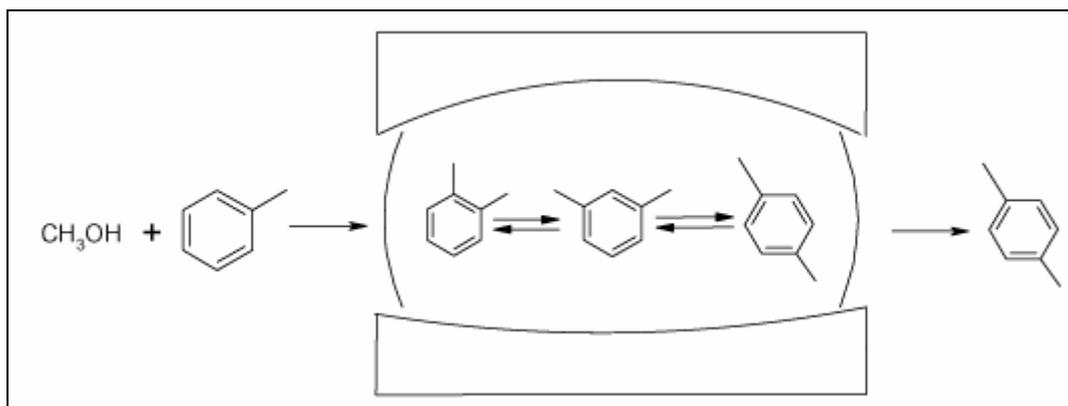


Figura 2.24: Seletividade de forma aos produtos. Fonte: GUISET e RAMÔA RIBEIRO, 2004.

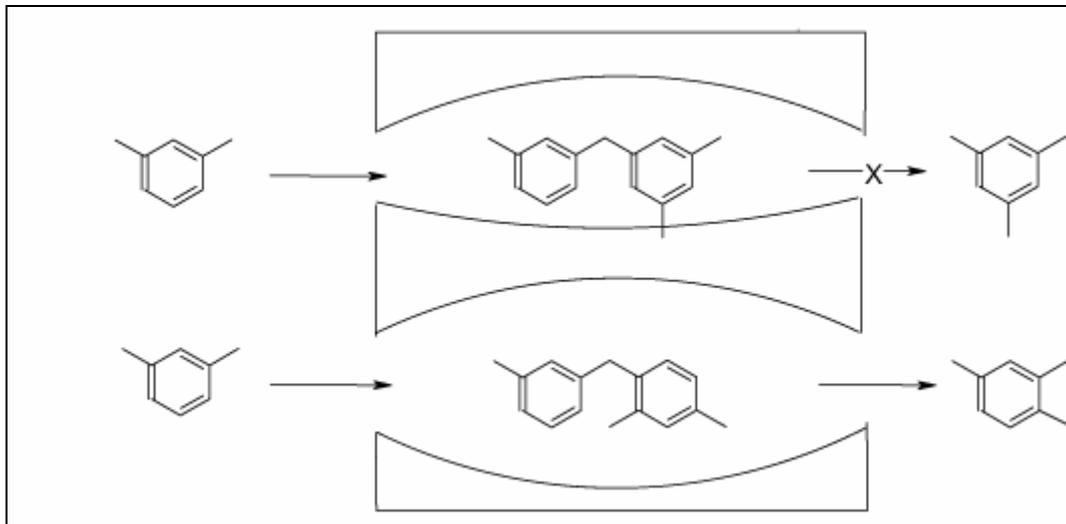


Figura 2.25: Seletividade de forma ao estado de transição .  
Fonte: GUISET e RAMÔA RIBEIRO, 2004.

O fenômeno de seletividade de forma nas zeólitas pode ocorrer devido à impossibilidade de certas moléculas reagentes penetrarem nos poros por apresentarem diâmetro cinético superior à abertura destes (seletividade de forma para os reagentes) ou pelo fato de certas moléculas de produtos formados no interior da estrutura porosa serem muito

volumosos (ou possuírem coeficientes de difusão muito baixos em relação aos outros) para se difundir até o exterior dos poros e serem observados como produtos (seletividade de forma para os produtos). Já a seletividade de forma ao estado de transição é observada quando certas reações deixam de acontecer pelo fato de seus estados intermediários de transição requererem mais espaço do que o disponível no interior dos poros e cavidades. Nem os reagentes nem os produtos sofrem restrições à sua difusão para o interior ou o exterior dos poros e apenas as reações com estados intermediários menores ocorrem (GUINET e RAMÔA RIBEIRO, 2004).

A síntese de óxidos de alumínio e fósforo com estrutura semelhante à das zeólitas, denominados  $AlPO_4$ , se deu nos anos 80. Esses sólidos são neutros, já que há um perfeito balanceamento de cargas ( $P/Al = 1$ ), e, conseqüentemente, não possuem capacidade de troca iônica. A incorporação de átomos de Si na estrutura dos AlPOs, em substituição ao átomo de fósforo ou a um par de átomos de alumínio e fósforo, gera os silicoaluminofosfatos denominados SAPOs. Por outro lado, a incorporação isomórfica de cátions como  $Mg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e outros, em substituição ao Al, leva os chamados MeAPOs. A combinação dos procedimentos anteriores produz os MeAPSOs (metal aluminosilicatos). Usam-se ainda os termos ElAPO (El=As, B, Be, Ga, Li, Ge, Ti) e ElAPSO.

As dimensões dos poros e cavidades destes materiais restringem, como no caso das zeólitas, o acesso e a circulação de moléculas maiores no interior da estrutura porosa. Deste modo, pertencem também à classe das peneiras moleculares, que inclui assim não apenas as zeólitas, mas também materiais com estrutura semelhante a elas, algumas vezes chamados zeolítides, tais como AlPO, SAPO, etc.

As peneiras moleculares microporosas podem ser classificadas em função do seu diâmetro de poros (Tabela 2.2), que fornece informações sobre sua estrutura, indispensáveis para muitas aplicações (POLATO, 2000).

Tabela 2.2: Classificação das zeólitas de acordo com o diâmetro de poros. Fonte: POLATO, 2000.

Poros da Peneira	Nº de átomos de oxigênio na abertura do poro	Dimensão do poro (Å)
Extragrande	>12	$d > 9$
Grande	12	$6 < d < 9$
Médio	10	$4,5 < d < 6$
Pequeno	8	$3 < d < 4,5$

Uma outra classificação é baseada no arranjo dos canais e cavidades da zeólita desidratada, que vai influenciar diretamente o modo de circulação das moléculas dentro da estrutura porosa. Têm-se, assim, três tipos de estruturas zeolíticas:

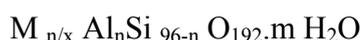
- Unidimensional, formada por canais que não se interceptam;
- Bidimensional, formada por dois sistemas de canais que se interceptam em duas direções;
- Tridimensional, formada por canais e que se interceptam em três direções.

A seguir será apresentada uma discussão mais aprofundada sobre o uso de zeólitas ZSM-5 no processo MTO, foco principal deste trabalho.

### 2.3.3.2 Zeólitas ZSM-5

A zeólita ZSM-5 é o membro mais importante da família pentasil. É uma zeólita sintética que possui alto teor de silício ( $Si/Al > 15$ ). Esta zeólita apresenta grande aplicabilidade nas indústrias do petróleo, petroquímica e química fina, em função de sua alta resistência térmica e hidrotérmica e das suas propriedades ácidas e texturais (GIANNETTO, 1990).

A fórmula de sua cela unitária pode ser definida por:



onde:

M é um cátion de valência  $x$  e  $0 \leq n \leq 6$

A estrutura cristalina da zeólita ZSM-5 resulta da união de anéis ciclos de cinco tetraedros. A associação dessas unidades conduz a cadeias que combinadas produzem lâminas que se interligam entre si (Figura 2.26). A combinação dessas lâminas forma a estrutura tridimensional da zeólita (Figura 2.27) (GIANNETTO, 1990).

A zeólita ZSM-5 possui um sistema de canais tridimensional constituído por dois tipos de canais elípticos: os retilíneos são formados por 10 membros, com abertura de  $5,6 \times 5,3 \text{ \AA}$ , e os canais sinuosos são também formados por anéis de 10 membros, porém com abertura de  $5,5 \times 5,1 \text{ \AA}$ , que interligam os primeiros. Não possui grandes cavidades, embora as interconexões entre os canais resultem em espaços livres com cerca de  $9 \text{ \AA}$  de diâmetro.

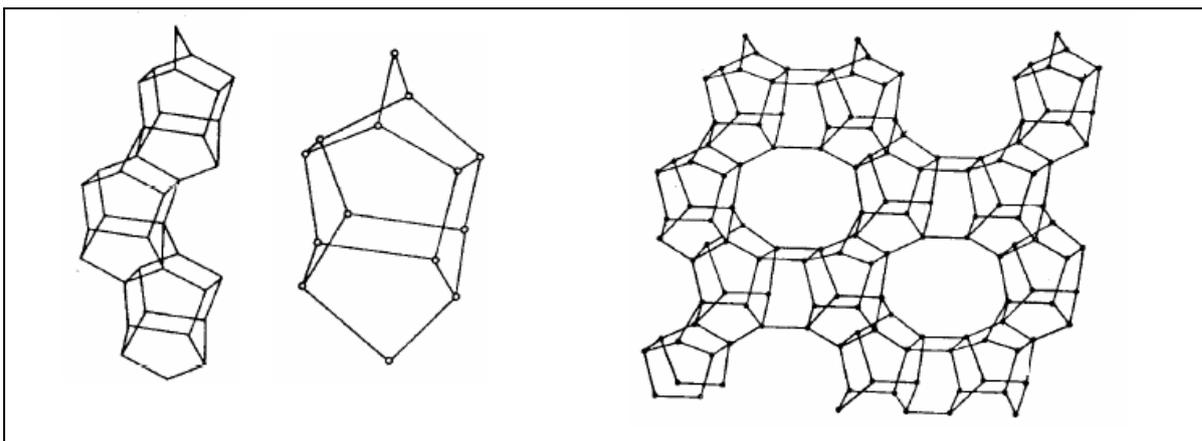


Figura 2.26: Unidades de construção da estrutura da zeólita ZSM-5.

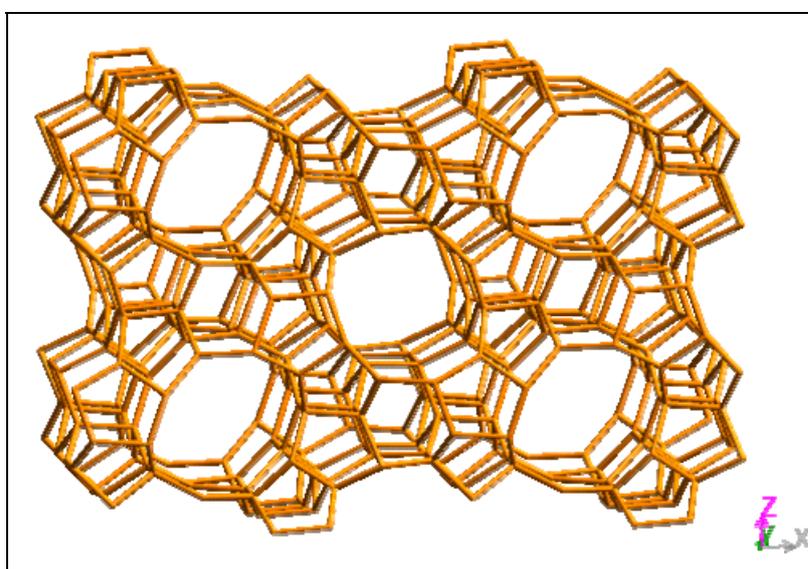


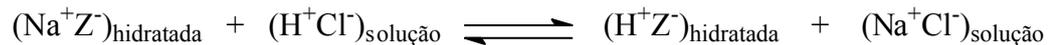
Figura 2.27: Estrutura da ZSM-5. Fonte: [www.iza-structure.org](http://www.iza-structure.org)

### 2.3.3.3 Acidez do Catalisador

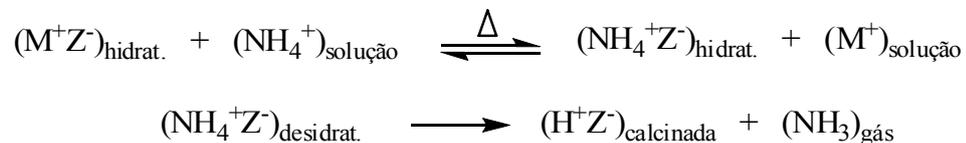
As zeólitas são conhecidas por suas propriedades ácidas. A diferença entre os sítios ácidos de Brønsted e Lewis está relacionada à forma como os átomos de Si e Al estão estruturados na rede cristalina da zeólita. Os sítios ácidos de Brønsted são doadores de prótons e ocorrem quando os cátions que balanceiam a carga da estrutura da zeólita são prótons ( $H^+$ ), enquanto que os sítios ácidos de Lewis são aceptores de elétrons. Desta forma, um átomo de Al com coordenação trigonal pode aceitar um par de elétrons sendo, portanto, um ácido de Lewis.

A acidez de Brönsted é associada à presença de prótons como cátions de compensação da carga negativa na estrutura. Portanto, está relacionada com os prótons associados às pontes Si-O(H<sup>+</sup>)-Al (hidroxilas ácidas) (NAGY *et al.*, 1998). Esses grupos hidroxila podem ser gerados por diferentes processos, tais como:

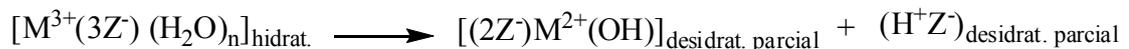
- troca iônica direta com solução ácida (HCl, HNO<sub>3</sub>, etc). Neste caso, apenas algumas zeólitas com alta razão Si/Al podem ser transformada na forma protônica.



- troca iônica com íons amônio seguida por decomposição através de calcinação



- dissociação de moléculas de água sob influência do campo eletrostático forte de cátions multivalentes



- redução de íons metais nobres de transição contidos na zeólita



Geralmente, o tratamento térmico influencia o estado e a localização do átomo de alumínio na estrutura da zeólita. Quando o tratamento térmico é realizado a temperaturas menores ou iguais a 300°C, essencialmente sítios ácidos de Brönsted são gerados por calcinação da zeólita na forma amoniacal. Em temperaturas altas (acima de 500°C), no entanto, a desidroxilação é favorecida, resultando na formação de sítios ácidos de Lewis a partir de dois sítios de Brönsted, conforme o esquema reacional na Figura 2.28 (NAGY *et al.*, 1998).

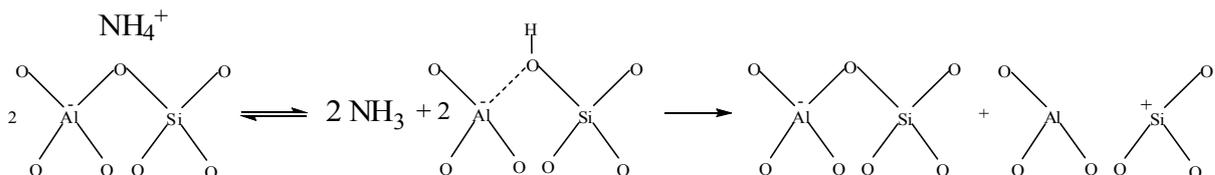


Figura 2.28: Formação de sítios ácidos de Lewis. Fonte: NAGY *et al.*, 1998.

Este modelo mostra a presença de dois sítios ácidos de Lewis (espécies de Al trigonal e espécies de  $\text{Si}^+$ ) e sítios básicos de Lewis (espécies de Al tetraédrico negativo). Uma outra forma de analisar a acidez de Lewis é quando existe uma vacância na esfera de coordenação do alumínio estrutural. A presença de átomos de alumínio com vacâncias em sua coordenação é observada quando estes se encontram fora da rede cristalina (alumínio extra-rede, ALER). Isto ocorre, geralmente, depois do processo de desaluminização. O resultado deste processo é a transformação de acidez de Brønsted em acidez de Lewis

A densidade, a força e a localização dos sítios ácidos são parâmetros utilizados para descrever as propriedades ácidas da zeólita. A densidade total de sítios ácidos é função do número total de tetraedros de alumínio presentes na estrutura da zeólita, aumentando com o aumento do teor de alumínio (diminuição da SAR). Por outro lado, a força dos sítios ácidos da zeólita depende da densidade de sítios, havendo uma tendência de aumento da força ácida dos sítios individuais com a diminuição deste parâmetro, uma vez que dois sítios ácidos próximos podem interagir diminuindo suas forças.

Um outro parâmetro determinante na atividade da zeólita é a acessibilidade aos sítios protônicos. Em função da estrutura microporosa das zeólitas, a maior parte deles está localizada no interior dos poros, sendo desprezível a contribuição da superfície externa. A acessibilidade aos sítios depende de sua localização e do tamanho das moléculas reagentes (GUINET e RAMÔA RIBEIRO, 2004).

Especificamente no que diz respeito à seletividade à olefinas leves na transformação do metanol, o aumento da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , reduzindo a densidade de sítios ácidos, e a incorporação (troca iônica/impregnação) de cátions volumosos, impondo restrições estéricas à circulação de moléculas maiores no interior da estrutura porosa, incrementando a seletividade de forma, resultaria num aumento da seletividade a olefinas (VALLE *et al.*, 2005; CHANG *et al.* 1984).

#### 2.3.4 Métodos de Modificação da Acidez de Zeólitas ZSM-5

As zeólitas podem ser modificadas segundo diversas metodologias com o objetivo de melhorar substancialmente sua atividade e seletividade catalítica. A acidez nos aluminossilicatos pode ser controlada manipulando-se a razão Si/Al, sendo possível a obtenção de zeólitas com uma acidez de Brønsted comparável à do ácido sulfúrico. Alterações na razão Si/Al podem ser conseguidas diretamente no procedimento de síntese (isto ocorre na ZSM-5, por exemplo) ou por modificações pós-síntese via processos de desaluminização

(hidrotêmicas, químicas ou ambas). Outras maneiras de modificar as características ácidas são por trocas iônicas visando a incorporação de  $H^+$  ou de cátions di ou trivalentes como cátions de compensação, e por impregnação (compostos de fósforo ou boro por exemplo).

#### 2.3.4.1 Modificação por Impregnação com Fósforo

Uma opção interessante de modificação pós-síntese é a incorporação de espécies de fósforo, que reconhecidamente aumentam a seletividade da ZSM-5 a olefinas em diferentes processos, mesmo para níveis de conversão elevados (DEHERTOG e FROMENT, 1991). Além disso, a incorporação de fósforo estabiliza a estrutura, conferindo maior resistência ao tratamento hidrotérmico e favorecendo a preservação da acidez de Brønsted (CAEIRO *et al.*, 2006).

A redução da acidez da zeólita HZSM-5 por impregnação com compostos de fósforo foi relatada por Lercher e Rumlmayr (1986). No estudo realizado, a zeólita HZSM-5 (Si/Al = 84) foi impregnada com teores de 1, 2, 5 e 8% m/m de  $H_3PO_4$ . As amostras obtidas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (IV) de piridina adsorvida e por dessorção a temperatura programada de amônia (DTP de  $NH_3$ ) e de piridina (DTP de Py).

As análises por IV de piridina adsorvida mostraram a presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted em todas as amostras estudadas, como ilustrado na Figura 2.29 para as amostras contendo 2 e 8% m/m de  $H_3PO_4$ . Os espectros de IV de piridina adsorvida na zeólita ZSM-5 original apresentaram duas bandas a 1450 e 1445  $cm^{-1}$ , referentes a sítios ácidos de Lewis. A banda a 1540  $cm^{-1}$ , relacionada aos sítios ácidos de Brønsted, teve sua intensidade aumentada com o aumento da quantidade de fósforo, porém a força destes sítios diminuiu.

A comparação dos perfis de DTP de piridina e de amônia (Figuras 2.30) com os espectros de IV de piridina adsorvida, obtidos após tratamento térmico a diferentes temperaturas, confirmou as observações feitas por IV de que a deposição de ácido fosfórico sobre a zeólita HZSM-5 acarretou a redução do número de sítios ácidos de Brønsted fortes e a criação de novos sítios ácidos de Brønsted mais fracos.

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, os autores observaram a presença de espécies que eles presumiram serem resultantes da condensação do composto  $H_3PO_4$  sobre os cristais da zeólita. Para a amostra contendo 8% m/m de fósforo houve um aumento destas espécies, bloqueando os poros do catalisador, porém para as amostras contendo 1 e 2% de fósforo estas espécies não estavam presentes em quantidades

significativas. O formato macroscópico dos cristais não se alterou para amostras contendo teores de fósforo abaixo de 5% m/m.

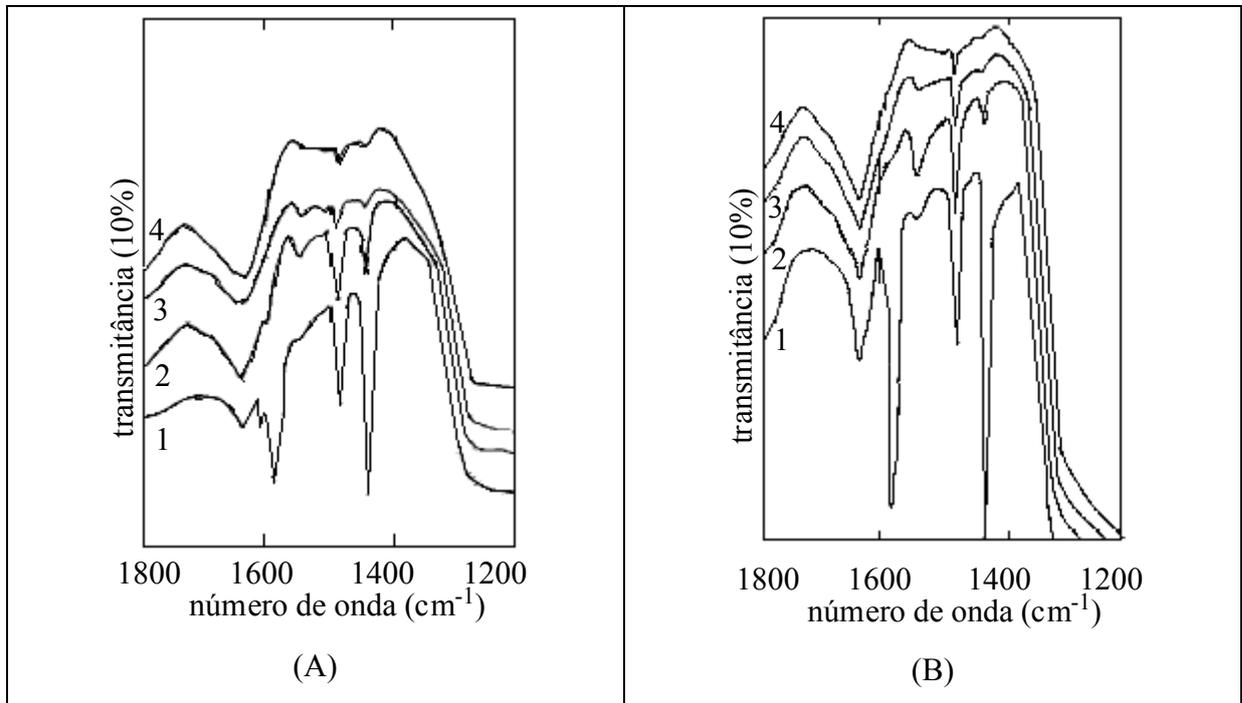


Figura 2.29: Espectroscopia na região IV para (A) ZSM5 P2 e (B) ZSM5 P8. (1). Adsorção de Piridina a 25°C e 1,8 kPa; (2) Dessorção de Piridina a 25°C e 10<sup>-2</sup> Pa; (3) Dessorção de Piridina a 300°C e 10<sup>-2</sup> Pa, (4) Dessorção de Piridina a 600°C e 10<sup>-2</sup> Pa. Fonte: LERCHER e RUMPLMAYR, 1986.

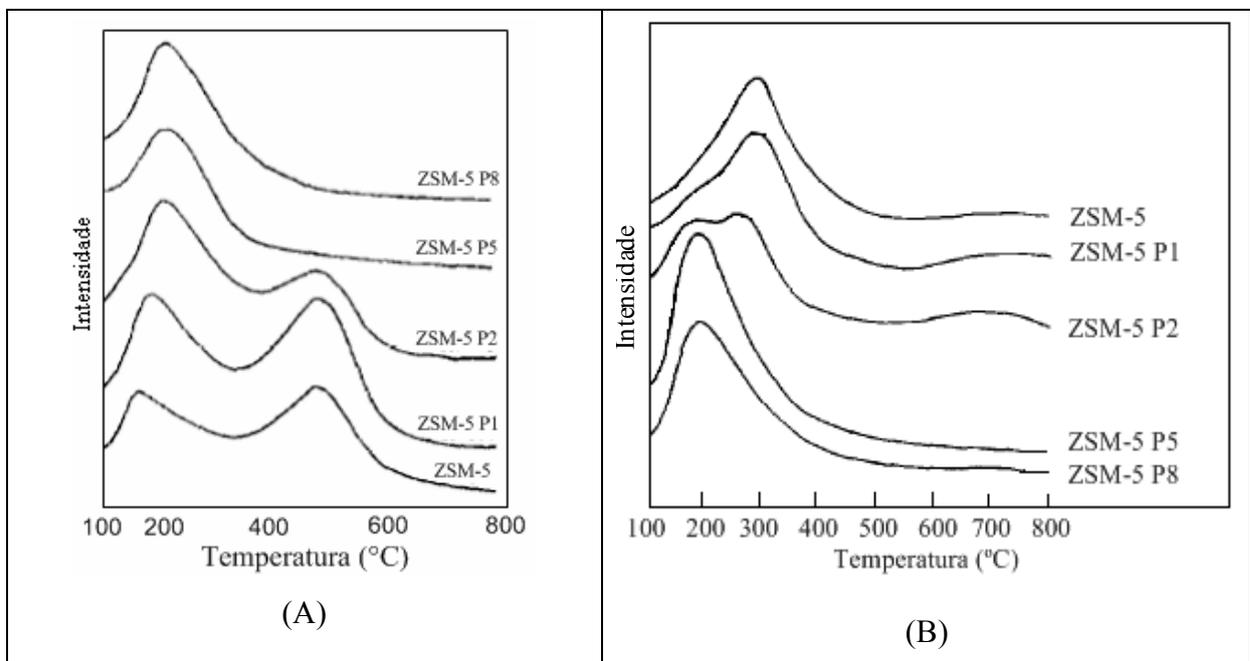


Figura 2.30: Dessorção a temperatura programada de piridina (A) e amônia (B). Fonte: LERCHER e RUMPLMAYR, 1986.

Os autores utilizaram o modelo esquematizado na Figura 2.31 para explicar a interação entre o ácido fosfórico e os sítios ácidos de Brønsted da zeólita. Segundo este modelo, o grupo hidroxila em ponte (Si(OH)Al, hidroxila ácida) é substituído por dois grupos OH terminais (- POH), que apresentam força ácida menor. Assim, muito embora o número de sítios ácidos de Brønsted tenha aumentado (substituição de uma hidroxila em ponte por dois grupos POH), como constatado pelo aumento da intensidade da banda relativa a  $1540\text{ cm}^{-1}$  (correspondente a piridina adsorvida em sítios ácidos de Brønsted), os novos sítios formados apresentam menor força ácida, como pode ser concluído a partir da avaliação conjunta dos resultados de DTP de piridina e de amônia e também dos espectros de piridina adsorvida após tratamentos térmicos a diferentes temperaturas.

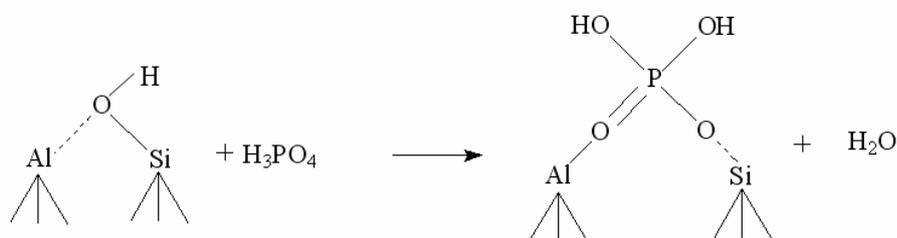


Figura 2.31: Modelo de interação entre o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e os sítios ácidos de Brønsted (LERCHER; RUMPLMAYR, 1986).

Zhao *et al.* (2006) estudaram produção de olefinas leves a partir do DME catalisada por zeólita H-ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 83,7$ ), a  $450^\circ\text{C}$  e velocidade espacial de ( $W/F=10\text{g h/mol}$ ). A seletividade a propeno e a razão molar propeno/eteno foram iguais a de 19,6% e 1,5, respectivamente, para um tempo de reação de 2 h e conversão completa de DME. Os autores procederam, então, à modificação da HZSM-5 por impregnação com  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , objetivando alterar as propriedades ácidas do catalisador e o tamanho dos poros, de modo a alcançar uma elevada seletividade a propeno, assim como aumentar a razão molar propeno/eteno. Os valores de seletividade a propeno e de razão molar propeno/eteno na zeólita modificada aumentaram para 45,4%, e 10, respectivamente, também para uma conversão de 100%. Desta forma, pode ser observado que a seletividade a propeno foi amplamente incrementada para a amostra modificada, especialmente para tempos de reação curtos, o mesmo ocorrendo com a razão molar propeno/eteno.

Os autores perceberam que, com o catalisador modificado, nas mesmas condições anteriores, porém aumentando o tempo de reação para 30 h, a razão molar propeno/eteno alcançou o valor de 16. Os catalisadores modificados apresentaram, ainda, menor tendência à formação de coque, o que foi justificado pela transformação de sítios ácidos de Brønsted

fortes, responsáveis pelas reações de transferência de hidreto, em sítios ácidos de Brønsted de força moderada.

Com o intuito de estudar a influência da modificação por impregnação com fósforo utilizando precursores diferentes ( $H_3PO_4$  e  $NH_4H_2PO_4$ ) e o efeito do tratamento hidrotérmico (100% de vapor a  $750^\circ C$  durante 5h) das zeólitas ZSM-5 sobre a reação de craqueamento catalítico, Blasco *et al.* (2006) avaliaram uma série de amostras ZSM-5 comerciais (CBV3020, CBV5020, CBV8020) com razão  $SiO_2/Al_2O_3$  iguais a 30, 50 e 80, respectivamente.

O efeito da impregnação com fósforo sobre a natureza e a força dos sítios ácidos foi avaliado empregando-se a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com adsorção de piridina, sendo os principais resultados resumidos na Tabela 2.3.

Os resultados mostram uma redução no número de sítios de Brønsted e de Lewis com o aumento no teor de fósforo impregnado. A redução é levemente mais significativa sobre os sítios ácidos de Lewis. O decréscimo na acidez para as amostras HZSM5(50) impregnadas com  $H_3PO_4$  foi mais acentuado que nas amostras impregnadas com  $NH_4H_2PO_4$ , resultando em redução significativa nos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Em relação à caracterização textural, os autores concluíram que não houve bloqueio dos poros com a incorporação de fósforo.

Tabela 2.3: Propriedades ácidas e texturais das amostras ZSM-5 originais e impregnadas com  $H_3PO_4$  (A) e  $NH_4H_2PO_4$ (P). Fonte: BLASCO *et al.*, 2006.

Amostra	Área BET ( $m^2/g$ )	Volume microporoso ( $mL/g$ )	Acidez de Brønsted			Acidez de Lewis		
			$150^\circ C$	$250^\circ C$	$350^\circ C$	$150^\circ C$	$250^\circ C$	$350^\circ C$
ZSM5 (30)	393	0,160	100	76	39	28	20	14
ZSM5(30)1P	344	0,137	65	55	31	14	13	8
ZSM5(30)2P	314	0,125	48	38	14	8	6	4
ZSM5(50)	414	0,165	97	93	80	11	11	11
ZSM5(50)1P	373	0,147	48	41	31	6	4	4
ZSM5(50)2P	330	0,127	39	25	13	3	1	1
ZSM5(50)1A	376	0,155	28	20	17	3	1	1
ZSM5(50)2A	330	0,134	21	13	8	1	1	1
ZSM5(80)	409	0,174	68	55	30	11	11	11
ZSM5(80)1P	367	0,154	41	31	20	4	3	1

Objetivando investigar como a redução na acidez da zeólita se reflete na ligação dos grupos hidroxilas, os autores analisaram os espectros de FTIR na faixa de 3400-3700  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras ZSM5(50) original e impregnadas com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  contendo 1 e 2% m/m de fósforo. A amostra ZSM5(50) original apresentou três bandas a 3740, 3600-3610 e 3665  $\text{cm}^{-1}$  características de grupos silanol externos, grupos hidroxila ácidos e grupos hidroxila ligados a alumina extra-rede.

A impregnação seguida de calcinação reduziu a intensidade das bandas a 3610  $\text{cm}^{-1}$  e a 3665  $\text{cm}^{-1}$ . A redução foi proporcional ao aumento na quantidade de fósforo impregnada. Segundo os autores, a incorporação de fósforo originou uma banda a 3676  $\text{cm}^{-1}$  referente a fosfato de alumínio amorfo.

As amostras originais com SAR 30, 50 e 80 e modificadas com  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  foram estudadas na reação de craqueamento do n-decano. Os autores observaram que a atividade diminuiu com o aumento do teor de fósforo. Segundo eles, esse comportamento era esperado, uma vez que a acidez foi reduzida com impregnação crescente de fósforo. A amostra com SAR igual a 30 apresentou maior atividade em relação àquelas com SAR 50 e 80.

As amostras tratadas hidrotermicamente foram mais ativas e seletivas na reação de craqueamento de n-decano, devido a uma maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted preservados na estrutura da zeólita após o processo de tratamento com vapor. Além disso, estas amostras foram testadas como aditivo para o catalisador de FCC (craqueamento catalítico em leito fluidizado) e demonstraram maior atividade e maior rendimento a propeno e butenos quando comparadas àquelas não impregnadas com fósforo.

Um modelo de interação entre o ácido fosfórico e os sítios ácidos de Brønsted presentes na zeólita ZSM-5 também foi proposto por Blasco *et al.* (2006) para explicar seus resultados experimentais (Figura 2.32). Segundo os autores, espécies catiônicas de fósforo formadas por protonação do ácido fosfórico neutralizam um dos sítios ácidos de Brønsted, correspondentes ao par alumínio da rede hipoteticamente representado por [(Al-O-Si-O-Al) ou (Al-O-(Si-O)<sub>2</sub>-Al)]. A estabilização deste átomo de alumínio preserva a estrutura da zeólita frente ao tratamento hidrotérmico.

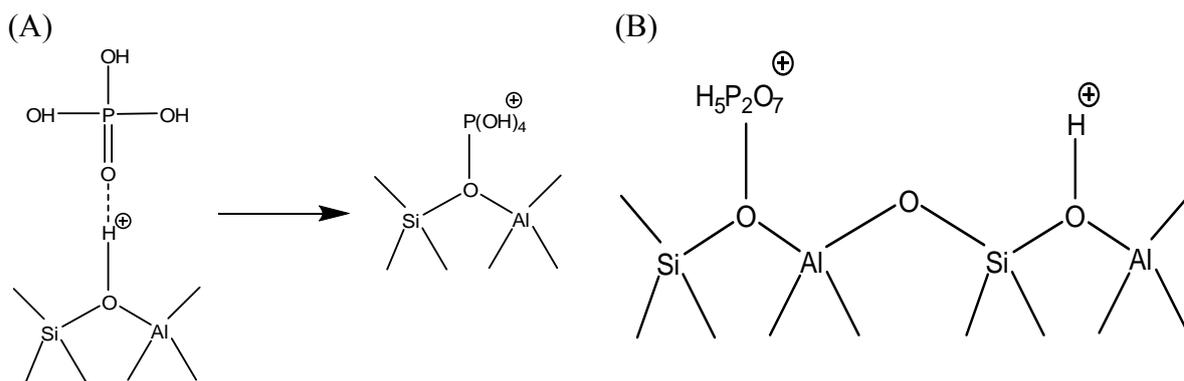


Figura 2.32: Modelo de interação entre o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e os sítios ácidos de Brønsted. Fonte: BLASCO *et al.*, 2006.

Os autores observaram, por meio da técnica  $^{31}\text{P}$  RMN, a presença de diferentes espécies após a incorporação do fósforo na zeólita. De acordo com a Figura 2.32 (A), à medida que o fósforo era introduzido na estrutura da zeólita ocorreria a formação do cátion  $\text{P(OH)}_4^+$  via protonação do ácido fosfórico. Uma vez formado, o íon poderia perder uma molécula de água originando o cátion  $\text{PO(OH)}_2^+$ , ou poderia formar dímeros ou até mesmo oligômeros com uma ou mais moléculas do ácido fosfórico e, assim, dá origem ao cátion  $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_7^+$ , conforme mostrado no modelo sugerido pelos autores (Figura 2.32 (D)).

Assim, os autores concluíram que as tendências encontradas para as amostras impregnadas com fósforo concordam com aquelas reportadas por Lercher e Rumplmayr (1986), porém acrescentando o efeito da estabilização por espécies de fósforo.

Menezes *et al.* (2006) estudaram, por meio da técnica de ressonância magnética nuclear no estado sólido, a modificação da zeólita ZSM-5 com ácido fosfórico. Os autores evidenciaram que as espécies clássicas de alumínio da rede ( $\text{Al}_{\text{tet-F}}$ ) e fora da rede ( $\text{Al}_{\text{oct-EF}}$ ) estariam presentes nas amostras e que também estariam presentes, em quantidades significativas, espécies tetraédricas altamente distorcidas ( $\text{Al}_{\text{tet-dist}}$ ) além de espécies em coordenação octaédrica ligadas a fósforo ( $\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$ ).

As espécies  $\text{Al}_{\text{oct-O-P}}$  apareceram nos espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  das amostras contendo fósforo e aumentaram de intensidade com o teor crescente de fósforo (MENEZES *et al.*, 2006; DAMODARAN *et al.*, 2006).

Nas amostras com teor de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5\%$ ) maior que 7% m/m foram identificadas pequenas quantidades de espécies penta-coordendas ligadas a fósforo ( $\text{Al}_{\text{pent-O-P}}$ ). Estas espécies e as espécies tetraédricas altamente distorcidas foram identificadas pela primeira vez por Menezes *et al.* (2006) nos catalisadores estudados.

Os autores testaram duas amostras contendo 5% m/m de  $P_2O_5$ , sendo uma calcinada após a impregnação de fósforo e a outra tratada hidrotermicamente. Em seguida, as amostras foram incorporadas a um catalisador de FCC e avaliadas quanto à atividade e seletividade em condições similares às empregadas industrialmente. A amostra calcinada apresentou maior rendimento na formação de propeno e GLP (gás liquefeito de petróleo), entretanto o rendimento de gasolina diminuiu. Comportamento inverso foi observado para a amostra tratada hidrotermicamente.

Portanto, com base nos testes catalíticos os autores concluíram que a incorporação de compostos de fósforo aumentou a estabilidade das amostras testadas e que os alumínio tetraédricos da rede ( $Al_{tet-F}$ ) correlacionaram-se com a acidez de Brönsted, sendo responsáveis pela atividade nas amostras calcinadas e tratadas com vapor. Já as espécies ( $Al_{oct-O-P}$ ) apresentaram pouca ou nenhuma atividade catalítica na reação de interesse.

Sabe-se que, em geral, a presença de compostos de fósforo inibe a desaluminização das zeólitas aumentando sua estabilidade e seletividade em diversos processos petroquímicos e de refinação. A estabilidade hidrotérmica das zeólitas usadas no processo FCC é extremamente importante devido a alta severidade usada na etapa de regeneração (aproximadamente  $710^\circ C$  em presença de vapor d'água). Nestas condições, a desaluminização da zeólita é favorecida, resultando em perda de grupos Al-OH-Si responsáveis pela acidez de Brönsted (CAEIRO *et al.*, 2006).

Adição de fósforo no catalisador ZSM-5 estabiliza a estrutura microporosa e confere maior resistência durante o tratamento hidrotérmico. Segundo Caeiro *et al.* (2006) este fenômeno provavelmente acontece devido ao decréscimo da desaluminização durante o tratamento hidrotérmico.

Assim, conforme observado por Caeiro *et al.* (2006) e Blasco *et al.* (2006) existe uma quantidade ótima de átomos de fósforo incorporados na zeólita para preservar a estrutura do catalisador no processo de tratamento hidrotérmico. Segundo os autores, o efeito da estabilização também se reflete na conservação de espécies de alumínio tetraédrico responsável pela atividade dos grupos -OH.

Zhao *et al.* (2007) estudaram o efeito da incorporação de fósforo na zeólita HZSM-5 na reação de craqueamento de olefinas  $C_4$  com intuito de formar propeno. Os autores modificaram o catalisador HZSM-5 (SAR=40) através de impregnação com ácido fosfórico numa razão entre a massa de solução/massa de zeólita igual a 1 para obter teores de fósforo de

0,6; 0,9; 1,5; 2,1%. A caracterização foi realizada por espectroscopia na região do infravermelho (IV) de piridina adsorvida, difração de raios-X (DRX), dessorção a temperatura programada de amônia (DTP), além da análise textural das amostras.

O perfil de DTP de  $\text{NH}_3$  do catalisador HZSM-5 precursor mostrou a presença de dois picos, o primeiro, a  $220^\circ\text{C}$ , e o segundo, em torno de  $400^\circ\text{C}$ . Os autores atribuíram o primeiro pico a sítios ácidos fracos e o segundo, a sítios ácidos fortes. Com a introdução de teores crescentes de fósforo na zeólita, foi observada uma gradativa redução na densidade de sítios ácidos, sendo este feito mais importante para os sítios ácidos mais fortes. Além disso, os autores observaram o deslocamento dos picos referentes a estes sítios para temperaturas menores. Este comportamento foi tanto mais significativo quanto maior o teor de fósforo no catalisador, indicando que a incorporação de fósforo reduziu tanto a força quanto a densidade de sítios ácidos fortes.

A incorporação das espécies de fósforo também se refletiu sobre os grupos hidroxila superficiais das amostras. Os espectros de IV de piridina adsorvida na HZSM-5 precursora mostraram bandas a  $3745$ ,  $3665$  e  $3610\text{cm}^{-1}$ , associadas a grupos silanol, grupos hidroxilas ligados a alumina extra-rede e aos grupos hidroxilas ácidos, respectivamente. A intensidade das bandas identificadas diminuiu significativamente com o aumento do teor de fósforo. Assim, segundo os autores, o ácido fosfórico incorporado interage tanto com os grupos hidroxila ácidos quanto com aqueles sem acidez associada.

A análise dos espectros de IV de piridina adsorvida indicou a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em todas as amostras. A incorporação de  $1,5\%$  m/m de fósforo levou a uma redução significativa nas quantidades destes dois tipos de sítios, porém, o posterior aumento no teor de fósforo para  $2,1\%$  m/m teve efeito mais importante sobre a acidez de Brønsted.

Em relação às características texturais, a área BET e o volume microporoso diminuíram com o aumento do teor de fósforo. Este comportamento também foi evidenciado pelas análises das amostras por DRX. Segundo os autores, a cristalinidade calculada com base na amostra precursora diminuiu em  $4,9$ ;  $8,2$  e  $16,1\%$  para amostras com  $0,6$ ;  $1,5$  e  $2,1\%$  m/m de fósforo, respectivamente.

Quanto ao desempenho catalítico das amostras modificadas, observa-se através da Figura 2.33 que a amostra precursora (HZ) apresentou maior conversão inicial na reação de craqueamento de olefinas C<sub>4</sub>, seguida das amostras  $0,6$ ;  $1,5$  e  $2,1\%$  m/m respectivamente.

Embora as amostras contendo fósforo mostrassem menor atividade inicial, sua estabilidade foi melhorada significativamente ao longo da reação. As amostras contendo 1,5 e 2,1% de fósforo apresentaram maior atividade frente a amostra precursora depois de 10 e 40 h de reação.

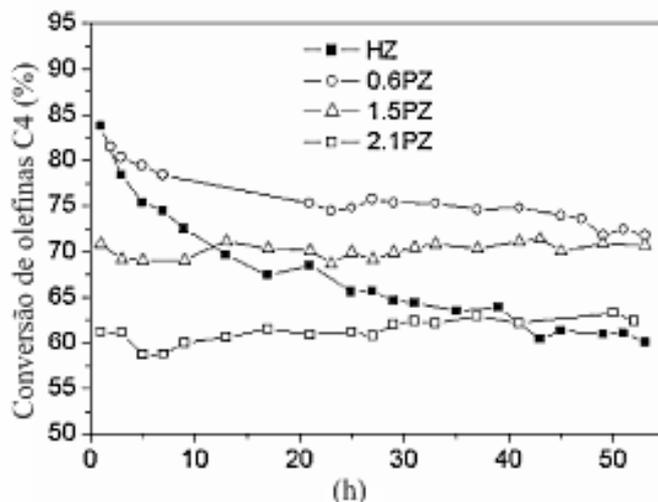


Figura 2.33: Conversão de olefinas C4 sobre a amostra precursora e as amostras modificadas com fósforo ao longo da reação. Fonte: ZHAO *et al.*, 2007.

Analisando, também, a seletividade, os autores observaram que a distribuição dos produtos varia em função do teor de fósforo. Como ilustrado na Figura 2.34, o aumento do teor de fósforo favorece a seletividade a propeno, diminuindo a de propano.

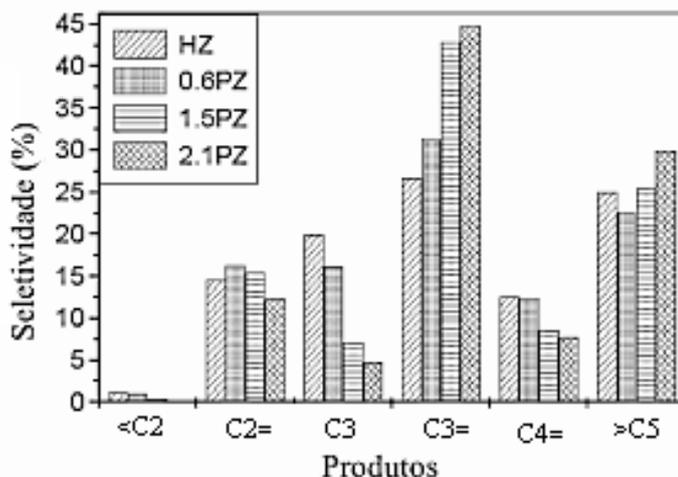


Figura 2.34: Seletividade inicial dos produtos da reação de craqueamento de olefinas C4 sobre a amostra precursora e as amostras modificadas com fósforo. Fonte: ZHAO, *et al.*, 2007.

Dessa forma, os autores concluíram que acidez tem um papel fundamental na reação de craqueamento de olefinas C4. Assim, a zeólita HZSM-5 apresentou maior conversão no início da reação devido ao seu maior número de sítios ácidos fortes. A adição de fósforo

modificou suas propriedades ácidas e, conseqüentemente, mostrou um efeito significativo no desempenho catalítico.

### 2.3.5 Variação da Razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

A relação molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (SAR) da rede das zeólitas é representativa da densidade de sítios ácidos das mesmas. Especificamente no caso da transformação do metanol em olefinas catalisada por ZSM-5, o aumento na SAR de rede reduz a atividade na conversão de metanol, porém favorece a seletividade a olefinas leves. Além disso, para valores de SAR elevados, a desativação dos catalisadores é menor, já que a menor densidade de sítios ácidos reduz significativamente as reações polimoleculares associadas à formação de coque.

Chang *et al.* (1984) estudaram o efeito da variação da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  em zeólitas HZSM-5 na reação de transformação de metanol em olefinas. Os experimentos foram realizados a 500°C sob pressão atmosférica. As amostras testadas foram HZSM-5 com SAR iguais a 70, 142, 500 e 1670.

Os resultados obtidos foram comparados em condições de isoconversão ( $92 < X_{\text{MeOH}} (\%) < 99$ ). Observou-se que com o aumento da SAR ( $\text{SAR} \leq 500$ ) a formação de olefinas (C2-C5) foi favorecida, enquanto que a formação de aromáticos diminuiu. De acordo com os autores, esse comportamento está relacionado com a acidez dos catalisadores. Por outro lado, para a amostra HZSM-5 com SAR igual a 1670, a formação de olefinas (C2-C5) diminuiu, evidenciando que existe um valor de SAR onde a conversão de metanol em olefinas é mais seletiva a formação de olefinas.

Dehertog e Froment (1991) também estudaram a transformação de metanol catalisada por ZSM-5 com razão Si/Al iguais a 50, 100, 200 e 400. As reações processaram-se a 320°C sob pressão atmosférica.

Segundo os autores, para HZSM-5 com razão Si/Al inferiores a 200, a densidade de sítios ácidos parece ser suficiente para que, em condições reacionais que determinem conversões de metanol moderadas a elevadas, a transformação das olefinas leves em aromáticos e alcanos via reações de transferência de hidrogênio seja favorecida.

Para zeólitas com razão Si/Al maior que 200, a transformação das olefinas leves seria observada apenas para conversões de metanol muito elevadas ( $X_{\text{MeOH}}=94,4\%$ ). Em condição de isoconversão, os autores observaram que o catalisador HZSM-5 com razão Si/Al igual a 200 foi o mais seletivo a formação de olefinas leves (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) com rendimento de 18,1%.

Os autores também verificaram que, no caso da zeólita com maior razão Si/Al (400), as condições mais severas associadas a um maior tempo espacial foram necessárias para a obtenção de elevados níveis de conversão de metanol. Além disso, as reações de transferência de hidrogênio foram favorecidas para esta amostra.

Desta forma, pode-se concluir que, conforme reportado por Chang *et al.* (1984) e Dehertog e Froment (1991), a seletividade a olefinas na reação de transformação de metanol é favorecida empregando zeólitas HZSM-5 numa faixa ótima de razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SAR) na qual a formação de compostos aromáticos a partir das olefinas seja suprimida em função das propriedades ácidas do catalisador.

#### 2.4 Influência dos Parâmetros Operacionais

A influência das condições reacionais também tem grande importância sobre a atividade e a seletividade da reação de transformação de metanol. Particularmente no caso das olefinas leves, os resultados reportados mostram que a sua formação é favorecida pelo aumento da temperatura bem como pela diminuição da pressão parcial do metanol.

A pressão parcial de metanol e/ou éter dimetílico tem influência significativa na formação de olefinas leves (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>), como observado por Chang *et al.* (1979) ao estudarem o efeito deste parâmetro na reação de transformação de metanol em hidrocarbonetos sobre zeólita ZSM-5 (SAR=12). Os experimentos foram realizados a 370°C e pressões de metanol iguais 0,04; 1 e 50 atm, sendo a velocidade espacial variada em uma ampla faixa.

O estudo da reação empregando uma pressão parcial de metanol de 0,04 atm resultou em uma formação de aromáticos praticamente desprezível e na baixa produção de parafinas (inferior a 10%), como ilustrado na Figura 2.35. Os principais produtos formados foram os compostos olefínicos, sendo sua distribuição mostrada na Figura 2.36. Observa-se que, embora a formação de eteno tenha sido favorecida pelo aumento do tempo espacial, a formação dos butenos e principalmente do propeno predominou em toda a faixa de tempos espaciais exploradas.

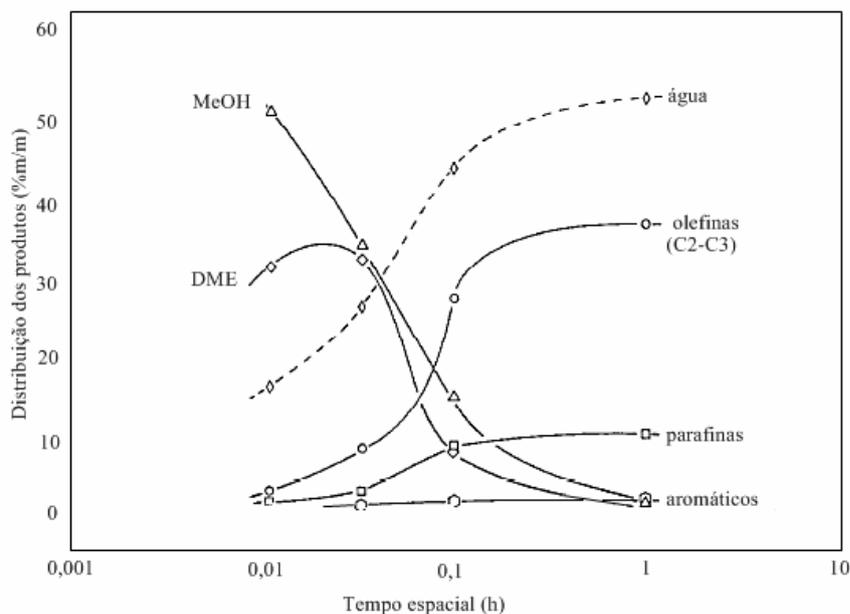


Figura 2.35: Evolução das espécies químicas na reação de Metanol a Olefinas em função do tempo de espacial. Pressão parcial de MeOH igual a 0,04 atm e temperatura de 370°C. Fonte: CHANG *et al.*, 1979.

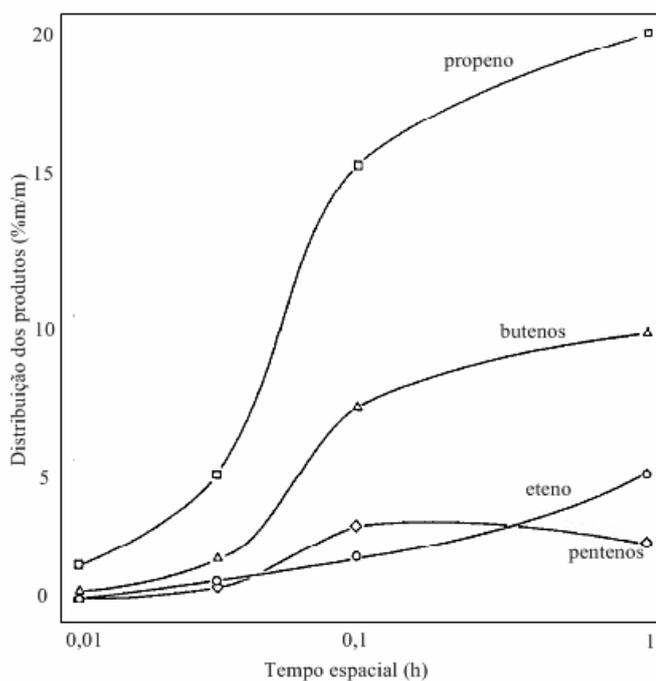


Figura 2.36: Evolução das espécies químicas na reação de Metanol a Olefinas em função do tempo de espacial. Pressão parcial de MeOH igual a 0,04 atm e temperatura de 370°C. Fonte: CHANG *et al.*, 1979.

Por outro lado, trabalhando com pressão de metanol de 1 atm, a análise da distribuição dos produtos da reação (Figura 2.37) indicou que as olefinas eram formadas a partir da desidratação do metanol/éter dimetílico e que, como proposto no item 2.3.2, fossem intermediárias na formação de parafinas e aromáticos. De acordo com a Figura 2.37, as olefinas (C2-C5) foram os primeiros produtos formados, alcançando um máximo para tempos

especiais próximos a 0,08 h e decrescendo a seguir. Para tempos espaciais superiores a 0,10 h, observou-se o favorecimento à formação de hidrocarbonetos de alto massa molar (parafinas e aromáticos).

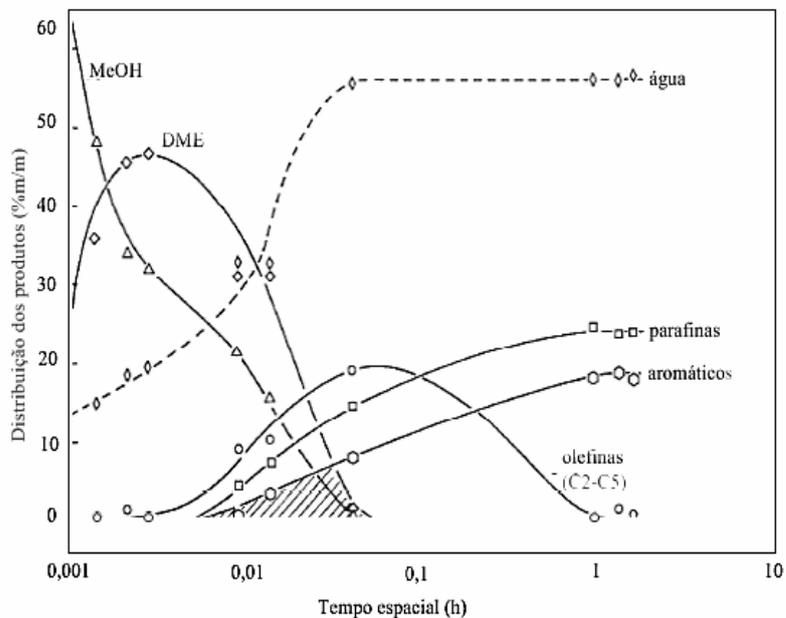


Figura 2.37: Evolução das espécies químicas na reação de Metanol a Olefinas em função do tempo de espacial. Pressão de MeOH igual a 1 atm e temperatura de 370°C. Fonte: CHANG *et al.*, 1979.

Com o aumento da pressão de metanol para 50 atm, observou-se que as etapas de desidratação e aromatização eram fortemente favorecidas (Figura 2.38), sendo os polimetilbenzenos, especificamente, o 1,2,4,5-tetrametil benzeno, formados em detrimento aos compostos olefínicos que, neste caso, foram detectados em quantidades mínimas.

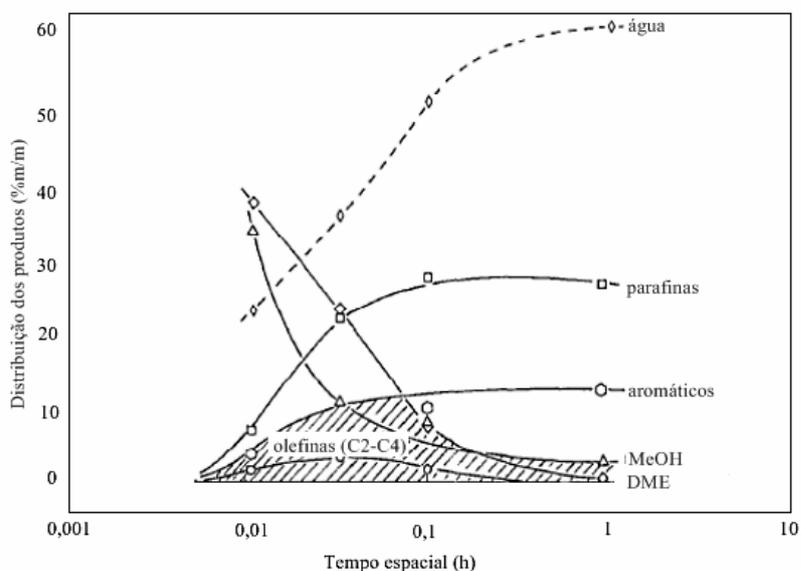


Figura 2.38: Evolução das espécies químicas na reação de Metanol a Olefinas em função do tempo de espacial. Pressão de MeOH igual a 50 atm e temperatura de 370°C. Fonte: CHANG *et al.*, 1979.

Assim, os resultados mostraram que as olefinas leves  $C_2$ - $C_5$  foram intermediárias na formação dos hidrocarbonetos aromáticos e das parafinas de maior peso molecular. A produção de olefinas leves aumentou de acordo com o tempo espacial até um valor máximo, a partir do qual decresceu em detrimento da formação de aromáticos e parafinas. O aumento do tempo espacial resulta em contínuas mudanças na distribuição dos hidrocarbonetos formados quando a conversão do MeOH era completa.

Em recente trabalho, Kaarsholm *et al.* (2007) investigaram a distribuição dos produtos da transformação do metanol sobre ZSM-5 modificada com fósforo, bem como a desativação do catalisador, que continha 10% m/m da zeólita HZSM-5 (Si/Al = 140) em matriz de caulim e alumina e que foi posteriormente modificada pela incorporação de 1,5% m/m de fósforo.

Os experimentos foram conduzidos sob pressão de 0-0,1 atm à temperatura de 500°C, sendo as pressões parciais de metanol e  $N_2$  mantidas numa razão de 1:9 respectivamente. As velocidades espaciais estudadas foram 0,22; 0,43 e 0,86  $h^{-1}$ , de forma que os níveis de conversões de MeOH/DME alcançados foram 99,9%, 99,4% e 70%, respectivamente. Os resultados foram comparados após 2h de reação.

O aumento na conversão de MeOH/DME favoreceu a formação de olefinas leves  $C_2$ - $C_3$ . A formação de propeno e eteno, em conversão completa (99,9%), foi 40 e 8,3 %, respectivamente, sendo o propeno o principal hidrocarboneto formado. Em conversões altas, DME não foi detectado entre os produtos formados, já para conversões moderadas de MeOH/DME (70%) a formação de DME foi de 16%.

Sob conversão de MeOH/DME de 70% a fração  $C_5^+$  foi predominante, enquanto que a formação de olefinas  $C_2$ - $C_3$  foi desfavorecida. Com o aumento da conversão ocorre um declínio na formação de  $C_5^+$  e a formação de olefinas começa a ser detectada entre os principais produtos da reação. Segundo os autores, este comportamento pode estar associado às reações de craqueamento secundário que ocorrem nas frações  $C_5^+$  originando desta forma as olefinas.

Os autores procuraram investigar ainda o efeito da desativação do catalisador em velocidade espacial de 0,22 e 0,43  $h^{-1}$  nas mesmas condições reacionais. Para velocidade espacial de 0,22  $h^{-1}$ , a presença de metanol entre os efluentes do reator foi observada após 40 h de reação, enquanto para a velocidade espacial de 0,43  $h^{-1}$  o tempo de reação para que metanol fosse detectado caiu para 5 h. A capacidade do catalisador, definida como sendo a massa em kg de metanol convertido/ por grama de catalisador, diminuiu com o aumento da

velocidade espacial. Assim, com a duplicação da velocidade espacial de 0,22 para 0,43 h<sup>-1</sup> foi observada uma redução na desativação do catalisador por um fator de aproximadamente 10 vezes.

No final da década de 70, Chang e Silvestri (1977) estudaram a reação de transformação de metanol em hidrocarbonetos sobre catalisador HZSM-5, em temperaturas entre 260-538°C, velocidade espacial (LHSV) na faixa de 0,6-0,7 h<sup>-1</sup>.

A 260°C, o principal produto formado foi o DME. A partir desta temperatura os produtos principais foram as olefinas leves, cuja distribuição apresentou um máximo em 400-480°C, dependendo da velocidade espacial. A conversão de MeOH/DME foi aproximadamente completa entre 340°C e 375°C com formação significativa de aromáticos. Com o aumento na temperatura, a formação de olefinas leves e metano aumentou como resultado das reações de craqueamento secundário. Acima de 500°C, a decomposição do metano em H<sub>2</sub> e CO tornou-se mensurável.

A avaliação dos efeitos da temperatura e do tempo espacial indicou a existência de uma condição ótima destes parâmetros no sentido de se conseguir a maximização da formação de olefinas. Segundo Chang *et al.* (1984), o aumento da temperatura, mantendo-se constante a pressão parcial de metanol, favoreceria a formação de olefinas leves. Por outro lado, os resultados de Dehertog e Froment (1991) mostraram que a formação de eteno foi mais abundante a baixas temperaturas, enquanto buteno e, especialmente, propeno predominaram a altas temperaturas.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### *3.1 Zeólitas Estudadas*

Foram estudadas três amostras de zeólita HZSM-5 comerciais. A primeira amostra foi fornecida pelo CENPES/PETROBRAS, sob a forma de uma suspensão, com SAR global 30 (valor nominal). Ela foi seca em estufa, a 110°C, por 24 h, sendo denominada HZ(30). A segunda amostra, do tipo CBV8020, foi fornecida pela PQ Corporation, na forma ácida com SAR global 80 (nominal), e denominada HZ(80). Já a terceira amostra, do tipo CBV28014, foi fornecida pela Zeolyst International sob a forma NH<sub>4</sub>ZSM-5 com SAR global 280 (valor nominal). Esta amostra foi submetida à calcinação sob fluxo de ar de 50 mL/min, a 350°C por 4 h, em leito com altura inferior a 0,5 cm, de modo a obter-se a forma ácida correspondente, que foi denominada HZ(280).

#### *3.2 Modificação da Zeólita HZ(30) por Incorporação de Fósforo*

Numa tentativa de modificação das características ácidas e texturais da zeólita HZ(30), procedeu-se a incorporação de espécies de fósforo através de impregnação com ácido fosfórico, segundo a metodologia adotada por Bittencourt (2004). A introdução do fósforo em diferentes teores nominais foi efetuada por impregnação com uma solução aquosa de ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Vetec, min. 85 % m/m, PA), utilizando-se uma razão entre a massa de solução e a massa de zeólita igual a 1,0. As soluções de ácido fosfórico foram preparadas por diluição do ácido concentrado em água destilada e deionizada, de modo a se obter as concentrações necessárias para a incorporação do fósforo nos teores desejados no produto final (aproximadamente, 1%, 2%, 4%, 6% e 8% m/m).

Após a adição da solução à zeólita, o excesso de solução foi seco a 70°C, por 24h, sob vácuo. Em seguida, elevou-se a temperatura da secagem para 130°C, permanecendo neste patamar de temperatura por 1,5 h.

A seguir amostras secas foram calcinadas em célula de calcinação sob fluxo de ar de 50 mL/min em leito com altura inferior a 0,5 cm. A Figura 3.1 mostra, detalhadamente, as condições de calcinação empregadas. As amostras preparadas foram denominadas: 1PHZ(30), 2PHZ(30), 4PHZ(30), 6PHZ(30) e 8PHZ(30).

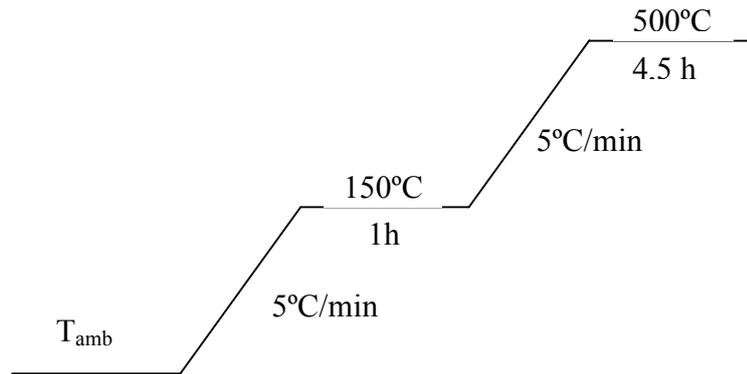


Figura 3.1: Condições empregadas para calcinação das amostras PHZ(30).

### 3.3 Caracterizações Físico-químicas dos Catalisadores

#### 3.3.1 Fluorescência de Raios X (FRX)

A composição química global das amostras foi determinada através de análises por fluorescência de raios X, utilizando-se um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, controlado por computador através do software Rix 3100 e dotado de tubo gerador de raios X de Rh. A contagem dos pulsos foi feita através de um detector proporcional de fluxo.

#### 3.3.2 Difração de Raios X (DRX)

A difração é um fenômeno que ocorre com a radiação eletromagnética ao ser espalhada por um arranjo periódico de centros (rede cristalina) com um espaçamento da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. Na maioria das direções, a interferência desses raios espalhados resulta no seu cancelamento ou destruição, mas em algumas direções ocorre a interferência construtiva ou reforço da radiação espalhada produzindo feixes de alta intensidade. A condição para difração em condições de interferência construtiva é dada pela equação de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (1)$$

Onde:  $\theta$  = ângulo entre o feixe incidente e o plano em questão,  $\lambda$  = comprimento de onda característico da radiação incidente,  $d_{hkl}$  = distância interplanar para um dado conjunto de planos de reflexão identificados pelos índices de Miller (h,k,l) (característico do sólido) e  $n$  = ordem de difração.

Através da equação de Bragg são obtidos valores dos espaçamentos interplanares, característicos para cada composto cristalino ( $d_{hkl}$ ), possibilitando a identificação da estrutura cristalina bem como a detecção de defeitos no cristal das zeólitas.

Por ser uma ferramenta muito útil na caracterização de materiais cristalinos, a técnica de difração de raios X foi utilizada visando a avaliação da cristalinidade e a identificação das fases presentes nas zeólitas. Os difratogramas de raios X das amostras obtidos pelo método do pó foram coletados em um equipamento Bruker-AXS D5005 equipado com espelho de Goeble para feixe paralelo de raios X. Utilizou-se as seguintes condições de operação: radiação  $\text{Co K}\alpha_1$  (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de  $0,02^\circ 2\theta$  por passo com tempo de contagem de 1 segundo por passo e coletados de  $5$  a  $80^\circ 2\theta$ . As interpretações qualitativas dos espectros foram efetuadas após a conversão da radiação de  $\text{CoK}\alpha_1$  para  $\text{CuK}\alpha$  com o intuito de comparar com dados da literatura especializada.

### 3.3.3 *Análise Textural*

A caracterização textural foi realizada por adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  a  $-196^\circ\text{C}$ . O equipamento utilizado foi um analisador ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2000 da Micromeritics. Este equipamento fornece a área específica B.E.T., a área e o volume de microporos pelo método t (equação de Harkins & Jura), além da área, do volume e da distribuição de mesoporos pelo método B.J.H. A precisão dos valores medidos, expressa em termos do desvio padrão, é de cerca de 5%. A amostra, previamente seca em estufa a  $120^\circ\text{C}$ , foi submetida a um pré-tratamento no próprio equipamento que consistiu no aquecimento sob vácuo, a  $300^\circ\text{C}$ , por 3h.

### 3.3.4 *Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (DTP de $\text{NH}_3$ )*

A técnica da dessorção a temperatura programada de amônia foi usada para a caracterização das zeólitas originais e modificadas. As análises foram realizadas em uma unidade DTP/TPR dotada de detector de condutividade térmica. Os resultados obtidos fornecem informações acerca da densidade e da força relativa dos sítios ácidos presentes.

Num procedimento típico, cerca de 200 mg de amostra eram colocados em um reator tubular de vidro em forma de “U”. A seguir, a amostra era submetida a um pré-tratamento *in situ* para a retirada de impurezas adsorvidas, que consistia no aquecimento, sob fluxo de He (30 mL/min), inicialmente a  $150^\circ\text{C}$  por 1 h, seguido da elevação da temperatura numa taxa de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $500^\circ\text{C}$ , permanecendo neste patamar por 1 h.

Após o tratamento térmico, a amostra era resfriada a 150°C e iniciava-se a primeira etapa de adsorção com a passagem de uma corrente de 30 mL/min de uma mistura gasosa contendo 2,91% v/v de NH<sub>3</sub> em He. Após a adsorção, era realizada a dessorção do NH<sub>3</sub> fisissorvido a 150°C, pela passagem de uma corrente de He (30 mL/min). Com o objetivo de quantificar o NH<sub>3</sub> fisissorvido, era feito um novo ciclo de adsorção da mistura NH<sub>3</sub>/He seguida da dessorção sob corrente de He. Só então, era iniciada a dessorção a temperatura programada de amônia (DTP de NH<sub>3</sub>), sob fluxo de He de 30 mL/min, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min até 500°C, permanecendo nesta temperatura por 1 h.

Determinou-se a acidez total pela quantidade de amônia adsorvida quimicamente a 150°C. Estes valores foram obtidos pela diferença entre a quantidade total adsorvida e a adsorvida fisicamente. Para quantificar a fração de sítios ácidos fortes e fracos realizou-se a decomposição das curvas de dessorção à temperatura programada de amônia, assumindo-se que os picos têm o formato de uma curva gaussiana. A área do pico de menor temperatura foi associada à acidez fraca, enquanto a área do pico de maior temperatura foi associada à acidez forte.

Com objetivo de estimar a precisão dos resultados obtidos por esta técnica, foram realizadas determinações em triplicas para a amostra HZ(30), conforme descrito no APÊNDICE A.

### *3.3.5 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Infravermelho*

Com a finalidade de identificar a natureza dos sítios ácidos presentes, as amostras foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de absorção molecular no infravermelho (IV) para acompanhamento das espécies de piridina adsorvidas. A coleta dos espectros foi realizada em um espectrômetro Perkin-Elmer FTIR 2000.

Para estas análises foram utilizadas pastilhas auto-suportadas contendo aproximadamente 25 mg de amostra, preparadas por prensagem sob pressão de 3 Torr num empastilhador adequado para obtenção de uma pastilha com diâmetro e espessura definidos.

Num procedimento analítico típico, a amostra era submetida a um pré-tratamento a vácuo (10<sup>-4</sup> torr), a 450°C por 3h, para eliminação de impurezas adsorvidas. Em seguida, era resfriada à temperatura ambiente para obtenção do espectro de IV relativo à amostra pré-tratada (identificação das bandas características na região das hidroxilas).

A amostra era, então, aquecida a 150°C e tratada com piridina (4 Torr) por 30 min. Em seguida, tratada sob vácuo ( $10^{-4}$  Torr), por 15 min e resfriada à temperatura ambiente para obtenção do espectro. Etapas adicionais de dessorção da piridina sob vácuo ( $10^{-4}$  Torr) foram conduzidas nas temperaturas de 250°C e 350°C, por 15 min. Após cada etapa, a pastilha sofria resfriamento até temperatura ambiente para aquisição do espectro correspondente.

### 3.4 Testes Catalíticos

As reações de transformação de metanol (Vetec, 99,4%) em olefinas leves foram conduzidas numa unidade de teste catalítico cuja representação esquemática é mostrada na Figura 3.2.

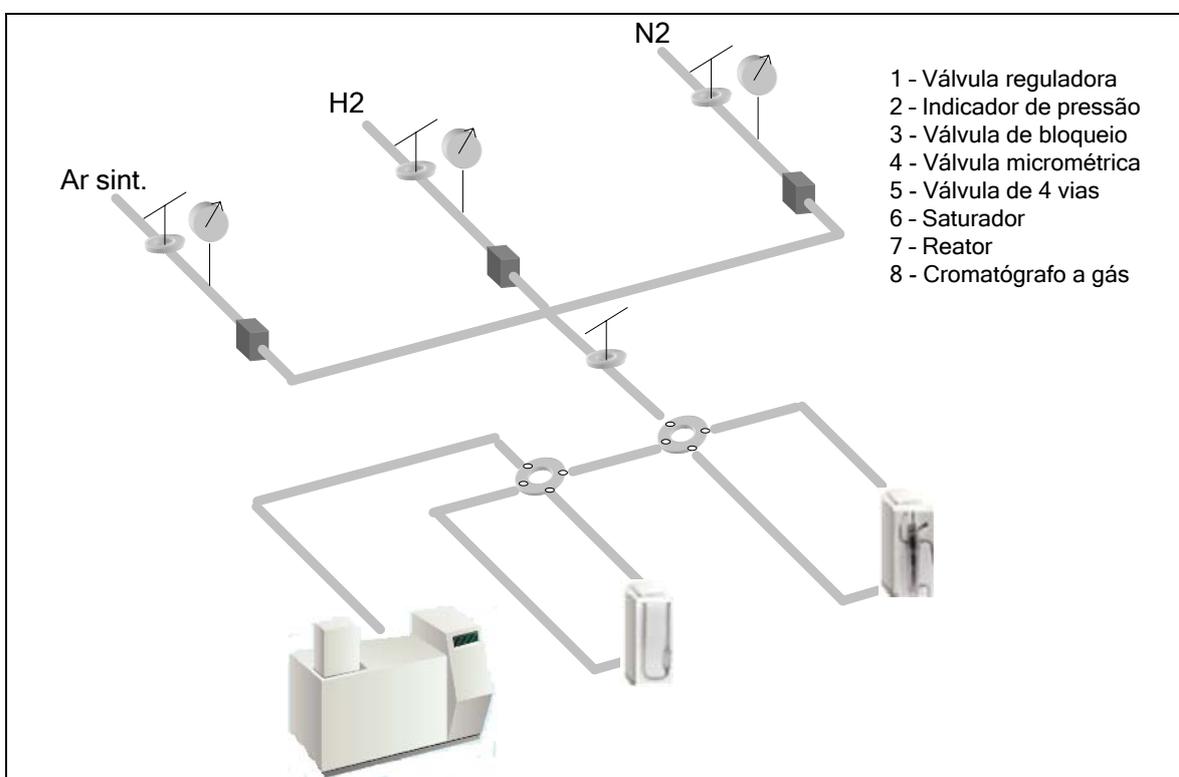


Figura 3.2: Esquema da unidade de testes catalíticos.

A reação foi estudada à pressão atmosférica, em um microrreator de leito fixo, construído em quartzo, que era colocado no interior de um forno aquecido por meio de resistências elétricas e cuja temperatura era controlada por um programador/controlador de temperatura. A alimentação do metanol era feita através de um saturador, mantido a temperatura controlada por meio de um banho de aquecimento/refrigeração. Para evitar <sup>1</sup>condensação de reagentes/produtos as linhas entre o saturador e o reator e entre o reator e o cromatógrafo

gasoso eram aquecidas eletricamente e mantidas a temperatura controlada. A Figura 3.3 mostra a unidade catalítica utilizada nos experimentos.

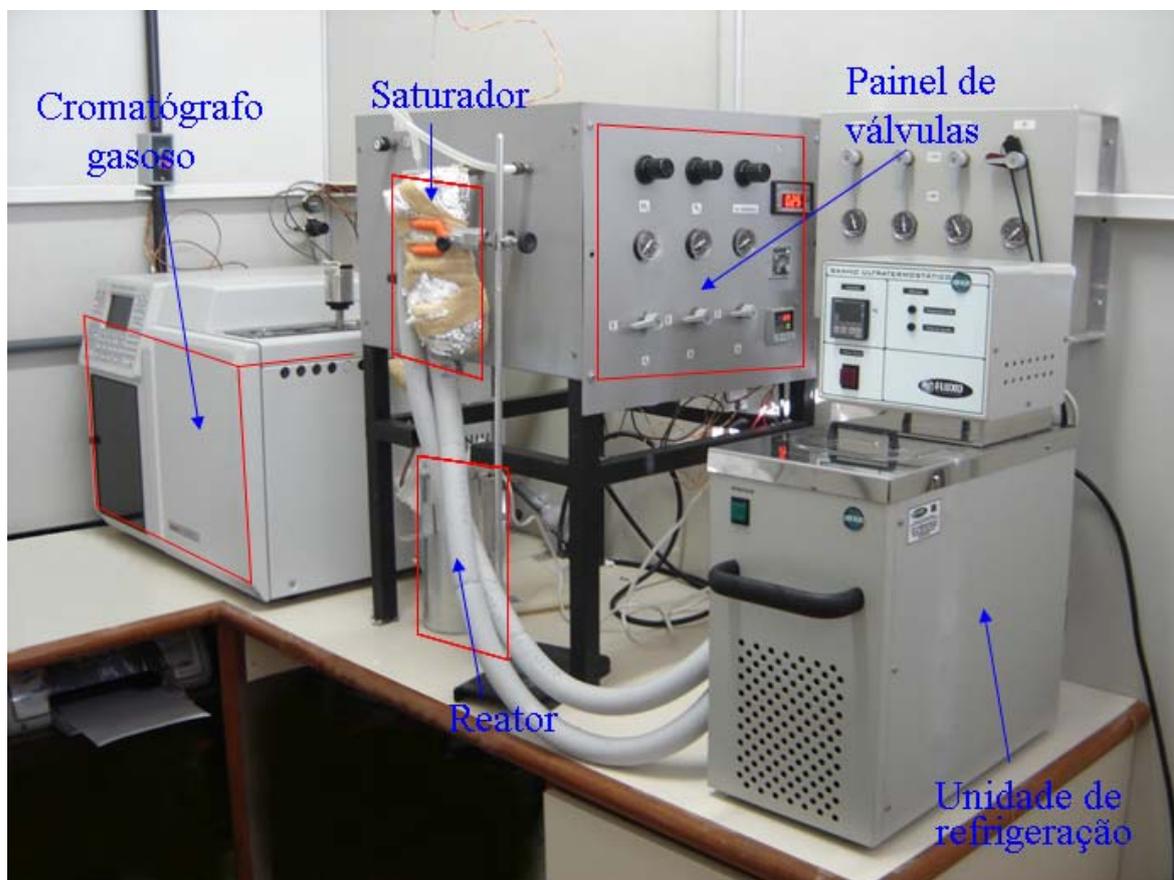


Figura 3.3: Fotografia da unidade utilizada nos testes catalíticos.

#### 3.4.1 Condições Reacionais Estudadas

A Tabela 3.1 mostra as condições empregadas para a comparação do desempenho catalítico das zeólitas ZSM-5. Estas condições foram estabelecidas a partir dos testes preliminares, com base em informações da literatura (DEHERTOG e FROMENT, 1991; CHANG *et al.*, 1984).

Tabela 3.1: Condições reacionais estudadas.

Amostra	T (°C)	P <sub>MeOH</sub> (atm)	R <sub>N<sub>2</sub>/MeOH</sub>	WHSV (h <sup>-1</sup> )	Tempo (h)
ZSM-5	500	0,083	11	31	4,5

As amostras de ZSM-5 foram também testadas em condições de isoconversão de  $91 \pm 6\%$ , o que foi conseguido variando-se a velocidade espacial (WHSV) por meio de

modificações na massa de catalisador e/ou na vazão de alimentação de MeOH, mantendo-se constantes as demais condições operacionais.

Posteriormente, o catalisador que apresentou melhor desempenho foi selecionado para a realização do estudo da influência das condições operacionais, temperatura e pressão parcial de metanol. Com o intuito de selecionar as condições ótimas para a maximização do rendimento em olefinas leves, em condição de isoconversão de  $91 \pm 6\%$ , foi proposto um planejamento fatorial do tipo Box-Behnken com dois fatores de estudo (temperatura e pressão parcial de metanol) variando-se cada um em três níveis. As temperaturas avaliadas foram 400, 500 e 540°C e as pressões parciais de metanol foram 0,038; 0,083 e 0,123 atm.

Antes de cada teste catalítico, o catalisador, diluído com carvão de silício (SiC) numa proporção de 1:1 em função da exotermicidade da reação, era pré-tratado termicamente para a eliminação de H<sub>2</sub>O e outras espécies adsorvidas. Este tratamento consistia no aquecimento à temperatura ambiente, sob fluxo de N<sub>2</sub> de 50 mL/min, até 150°C, permanecendo nesta temperatura por 1h. Em seguida, a temperatura era elevada até 500°C, a uma taxa de 2°C/min, sendo mantida neste patamar por 1 h (POLATO, 2000).

Testes “em branco” realizados com o reator vazio e com o carvão de silício puro foram realizados nas condições experimentais da Tabela 3.1, não sendo observada a ocorrência de reação.

No APÊNDICE B é apresentada a avaliação da reprodutibilidade dos testes catalíticos.

#### *3.4.2 Identificação e Quantificação dos Produtos por Cromatografia em Fase Gasosa*

A cromatografia gasosa é a mais importante técnica analítica para separação, identificação e quantificação dos componentes individuais de misturas de substâncias voláteis ou que possam ser volatilizadas. Nesta técnica, a amostra é carregada pelo uso de um gás inerte através de um tubo (coluna cromatográfica) cuja parede é revestida com um sólido adsorvente. Ao migrarem pela coluna os componentes da amostra sofrem interações físicas com o sólido adsorvente e são sucessivamente separadas da mistura.

Os dois fatores que governam a separação são a solubilidade e volatilidade dos constituintes da mistura. Ao saírem da coluna os componentes passam pelo detector que gera um sinal (pico) que é proporcional à quantidade do componente na mistura. O processo de identificação e quantificação faz uso de duas características do pico cromatográfico: o tempo de retenção e sua área.

No presente trabalho, a identificação dos componentes da mistura efluente do reator foi realizada através da comparação dos tempos de retenção de cada pico presente no cromatograma com os tempos de retenção correspondentes aos picos dos componentes presentes em misturas gasosas de composição qualitativa conhecida (Mistura 1: alcanos na faixa C<sub>1</sub> – C<sub>6</sub> diluídos em He e Mistura 2: alcenos na faixa C<sub>2</sub><sup>=</sup> - C<sub>4</sub><sup>=</sup> diluídos em He) ou dos componentes injetados isoladamente (metanol, benzeno, isoctano, tolueno), como ilustrado no APÊNDICE C. Foi obtida excelente concordância com o cromatograma típico apresentado pelo fabricante da coluna, para uso em condições similares às empregadas no presente trabalho.

Para o processo de quantificação, optou-se por usar o procedimento denominado *Método da Normalização*. Neste procedimento são aplicados os Fatores de Resposta (FR) às áreas dos picos para compensar as respostas no detector, devidas às características individuais de cada composto. Existem procedimentos normalizados (ASTM, 2005) para determinar os Fatores de Resposta de diversas substâncias. Utilizou-se, neste trabalho, os fatores de resposta apresentados pela literatura especializada (ASTM, 2004), que encontram-se apresentados na Tabela 3.2. A equação utilizada para calcular o % em massa de cada um dos compostos formados (componente i) foi:

$$(\% \text{ massa})_i = \frac{100 \cdot \left( \frac{A_i}{FR_i} \right)}{\sum_i \left( \frac{A_i}{FR_i} \right)} \quad (2)$$

onde: A<sub>i</sub> = área do pico correspondente ao componente i

FR<sub>i</sub> = fator de resposta cromatográfico do componente i

As frações molares correspondentes a cada componente foram calculadas levando-se em consideração as massas molares correspondentes.

$$y_i = \frac{\left( \frac{\% \text{ massa}_i}{MM_i} \right)}{\sum_i \left( \frac{\% \text{ massa}_i}{MM_i} \right)} \quad (3)$$

Tabela 3.2: Fatores de resposta cromatográfica para os compostos identificados entre os efluentes do reator.

Componente (i)	Fator de Resposta (FR <sub>i</sub> )	Massa Molar
metano	0,97	16
etano	0,97	30
eteno	1,02	28
propano	0,98	44
propeno	1,02	42
butanos	1,09	58
butenos	1,09	56
C <sub>5</sub>	1,04	70
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	1,00	84
MeOH	0,23	32
DME*	0,42	46

\* De acordo com JIPING *et al.* (1997).

Os produtos da reação foram analisados em linha através de um cromatógrafo a gás VARIAN, Modelo CP 3800, com detector por ionização em chama (FID). O gerenciamento da análise cromatográfica foi realizado pelo software Varian Star Workstation 6.0. Utilizou-se uma coluna capilar PORAPLOT Q-HT (25m x 0,32 mm x 10µm). As condições da análise cromatográfica foram as seguintes:

- Gás de arraste: H<sub>2</sub> (1mL/min)
- Razão de split: 1/10
- T<sub>injetor</sub> : 175°C
- T<sub>FID</sub>: 250°C
- Programação de temperatura da coluna:
  - 40°C por 4 min, seguido de aquecimento a taxa de 5°C/min até 210°C.
  - 210°C por 1 min, seguido de aquecimento a taxa de 20°C/min até 250°C.
  - 250°C por 30 minutos.

O desempenho catalítico foi comparado a partir dos parâmetros: conversão de metanol, seletividade aos produtos, razão molar propeno/eteno e rendimentos em hidrocarbonetos e em olefinas leves, assim definidos:

$$\text{- Conversão de metanol: } X (\%) = \frac{(y_{\text{MeOH}})_0 - (y_{\text{MeOH}})_t}{(y_{\text{MeOH}})_0} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{- Seletividade ao produto } i: S_i = \frac{y_i}{\sum_i y_i} \quad (5)$$

$$\text{- Razão molar propeno/eteno: } \frac{C_3^-}{C_2^-} = \frac{y_{C_3^-}}{y_{C_2^-}} \quad (6)$$

$$\text{- Rendimento em hidrocarbonetos: } R_{\text{HC}} = \frac{y_{\text{HC}}}{\sum y_i} \quad (7)$$

$$\text{- Rendimento em olefinas: } R_{(C_3^-+C_2^-)} = \frac{y_{C_3^-} + y_{C_2^-}}{\sum y_i} \quad (8)$$

onde:  $(y_{\text{MeOH}})_0$  = fração molar de metanol na carga

$(y_{\text{MeOH}})_t$  = fração molar de metanol na corrente de efluentes num tempo de reação t

$y_i$  = fração molar do produto i na corrente de efluentes ( $i \neq \text{MeOH}$ )

HC = hidrocarbonetos;  $C_3^-$  = propeno;  $C_2^-$  = eteno

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 Caracterização Físico-Química dos Catalisadores

##### 4.1.1 Fluorescência de Raios X

A Tabela 4.1 apresenta os resultados de composição química das amostras obtidos por fluorescência de raios X. Para as amostras comerciais HZ(30), HZ(80) e HZ(280) esta análise visou a confirmação da composição química fornecida pelos fabricantes.

Tabela 4.1: Composição química das amostras obtidas por FRX.

	HZ(30)	HZ(80)	HZ(280)	1PHZ(30)	2PHZ(30)	4PHZ(30)	6PHZ(30)
Na <sub>2</sub> O (%)	0,4	< 0,1	< 0,1	0,6	0,4	0,4	0,4
SiO <sub>2</sub> (%)	93,8	98,0	99,3	91,7	90,5	87,3	82,4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	5,7	2,0	0,6	6,0	5,7	5,5	5,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (%)	-	-	-	1,8	3,3	6,7	12,2
P (%)	-	-	-	1,0	1,8	3,7	6,8
SAR <sup>(a)</sup>	28	82	280	26	27	27	27
NAR <sup>(b)</sup>	0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	0,1	0,1	0,1

(a) SAR: SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (b) NAR: Na<sub>2</sub>O/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Para as amostras 1PHZ(30), 2PHZ(30), 4PHZ(30) e 6PHZ(30) os resultados indicam que foram incorporados teores de fósforo próximos aos desejados e que o procedimento empregado não afetou a SAR global das amostras impregnadas.

#### 4.1.2 Difração de Raios X

A Figura 4.1 mostra os difratogramas de raios-X das amostras comerciais HZ(30), HZ(80) e HZ(280). A análise dos mesmos indica que as três amostras apresentam os picos característicos da zeólita HZSM-5 com elevada pureza e cristalinidade.

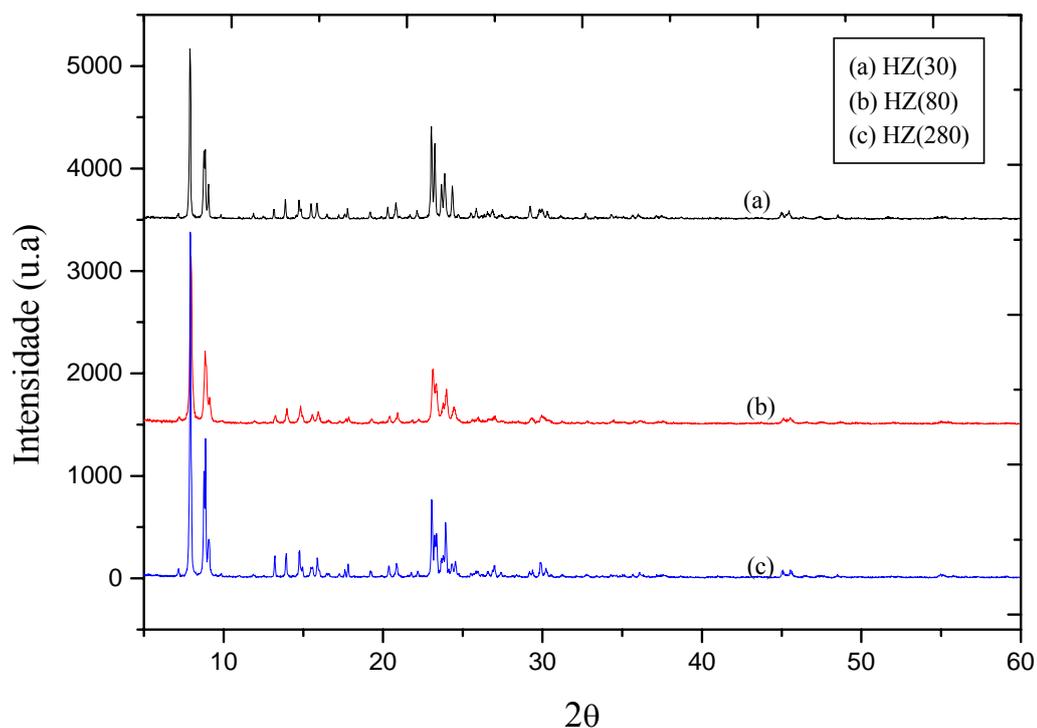


Figura 4.1: Difratogramas de raios-X das amostras HZ(30), HZ(80) e HZ(280).

Os difratogramas de raios-X da zeólita precursora HZ(30) e das amostras obtidas após a sua impregnação com diferentes teores de fósforo são apresentados na Figura 4.2. Observa-se que, com base na comparação com o material precursor HZ(30), não foram identificados picos associados a fases contendo fósforo o que indica que as espécies de fósforo encontram-se perfeitamente dispersas na estrutura zeolítica.

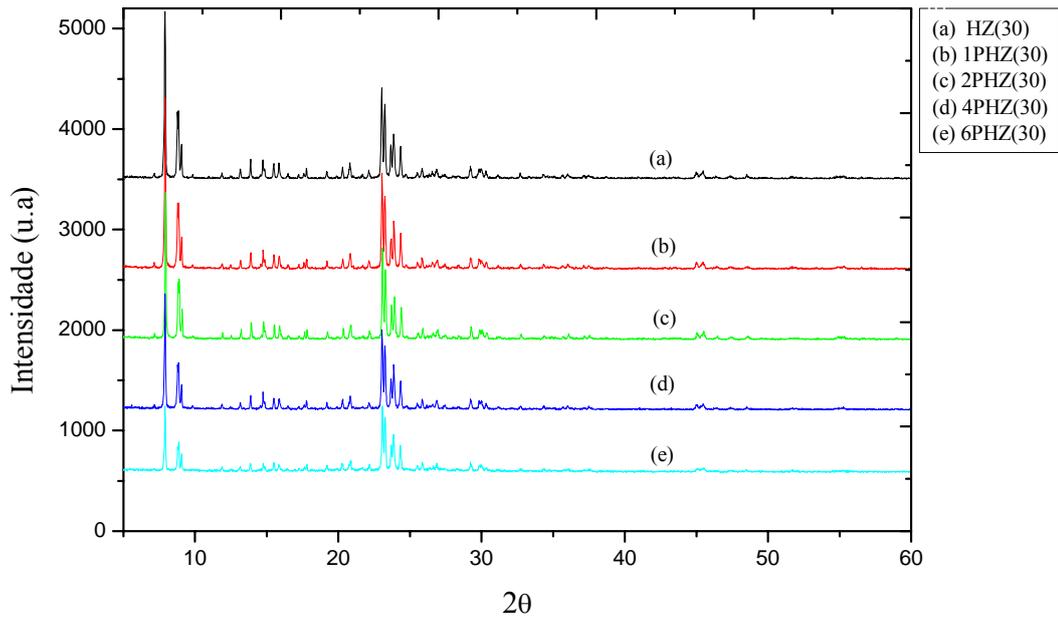


Figura 4.2: Difratoformas de raios-X da amostra HZ(30) e das amostras impregnadas com fósforo.

A Figura 4.3 mostra os difratogramas de raios-X com ampliação da escala na faixa de  $2\theta$  de  $6^\circ$  a  $26^\circ$ . Nota-se que, com o aumento do teor de fósforo incorporado à zeólita ocorre a diminuição na intensidade dos picos marcados com asterisco indicando uma redução na cristalinidade das amostras.

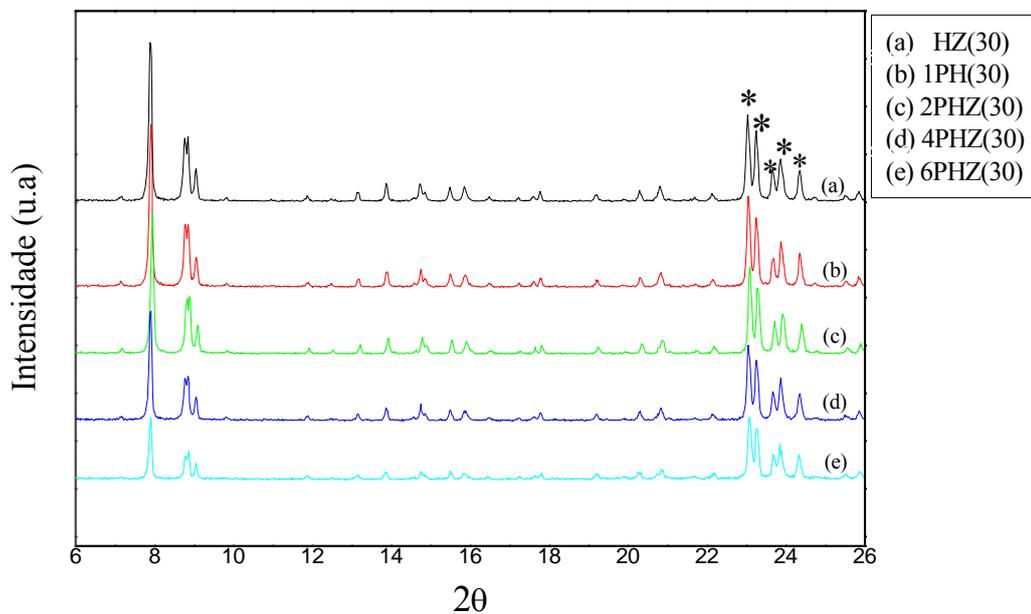


Figura 4.3: Difratoformas (ampliados) de raios-X da amostra HZ(30) e das amostras impregnadas com fósforo.

Os valores de cristalinidade para as amostras impregnadas com fósforo foram calculados em relação à amostra original. O cálculo foi realizado através da medida das áreas dos picos de difração correspondentes aos seguintes índices de Miller (h k l): (-1 0 1), (0 2 0), (0 5 1), (-5 0 1), (5 1 1), (5 1 1), (-3 1 3). As áreas foram somadas e a razão entre esta soma e a obtida ao se analisar a amostra padrão forneceu a cristalinidade (TRACEY e HIGGINS, 2001).

Tabela 4.2: Cristalinidade das amostras impregnadas com fósforo

<b>Amostra</b>	Soma das intensidades dos picos selecionados	Cristalinidade (%)
HZ(30)	2781	100
1PHZ(30)	2812	101
2PHZ(30)	2717	98
4PHZ(30)	2515	90
6PHZ(30)	2150	77

Constata-se, desta forma, que a incorporação de baixos teores de fósforo (amostras 1PHZ(30), 2PHZ(30) e 4PHZ(30)) não teve efeito significativo sobre a cristalinidade das amostras, ao contrário do observado para a amostra 6PHZ(30) com 6,8% de P, que apresenta drástica redução na cristalinidade, associado possivelmente à formação de fases amorfas contendo fósforo.

Resultados similares foram reportados por Bittencourt (2004) para uma amostra ZSM-5 impregnadas com fósforo por procedimento similar ao empregado no presente trabalho.

Zhao *et al.* (2007) também verificaram uma redução na cristalinidade das amostras impregnadas com fósforo. Segundo os autores, a cristalinidade das amostras impregnadas diminui com o aumento do teor de fósforo.

### 4.1.3 Análise Textural

A Tabela 4.3 apresenta os resultados da análise textural por fisissorção de N<sub>2</sub> a -196°C das amostras estudadas.

Tabela 4.3: Caracterização textural das amostras estudadas.

<b>Amostra</b>	<b>Área B.E.T. (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Área Externa (m<sup>2</sup>/g)<sup>(a)</sup></b>	<b>Volume de Microporos (cm<sup>3</sup>/g)<sup>(a)</sup></b>	<b>Volume de Mesoporos (cm<sup>3</sup>/g)<sup>(b)</sup></b>
HZ(30)	360	10	0,165	0,021
HZ(80)	422	53	0,173	0,098
HZ(280)	367	19	0,166	0,060
1PHZ(30)	329	7	0,153	0,020
2PHZ(30)	314	11	0,144	0,025
4PHZ(30)	257	8	0,119	0,006
6PHZ(30)	149	4	0,068	0,005

(a) t-plot; (b) método BJH (17-600Å); n.d = não determinado  
Desvio padrão relativo das medidas =5%

Os resultados encontrados para as amostras comerciais com diferentes SAR (HZ(30), HZ(80) e HZ(280)) mostram-se consistentes com os esperados para zeólitas HZSM-5 com boa cristalinidade (volume de microporos teórico de 0,17 cm<sup>3</sup>/g (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). As diferenças observadas estão associadas, possivelmente, aos procedimentos de síntese diversos.

Particularmente no caso da amostra HZ(80), foi observada a presença de um ciclo de histerese na isoterma, indicando a presença incipiente de mesoporos, como confirmado pelo volume mesoporoso determinado pelo método BJH e pela maior área específica B.E.T. Blasco *et al.*(2006) trabalhando com esta mesma amostra reportaram valores similares para a área específica B.E.T (409 m<sup>2</sup>/g) e para o volume de microporos (0,174 cm<sup>3</sup>/g).

No caso das amostras impregnadas com fósforo, porém pode ser observada uma redução linear na área específica B.E.T e no volume de microporos com o aumento do teor de fósforo, como ilustrado nas Figuras 4.4 e 4.5, concordando com os resultados obtidos por Bittencourt (2004). Gomes et al. (1997) observaram que a introdução de compostos de fósforos à zeólita Y reduziu a cristalinidade das amostras e promoveu o bloqueio dos poros da zeólita acarretando uma redução nas áreas microporosa e mesoporosa bem como no volume microporoso.

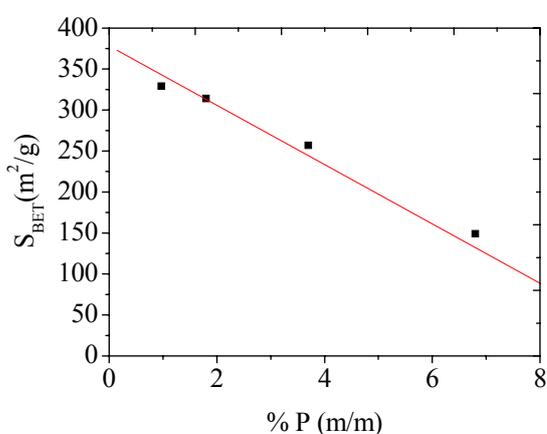


Figura 4.4: Efeito da impregnação com  $H_3PO_4$  sobre a área específica da amostra HZ(30).

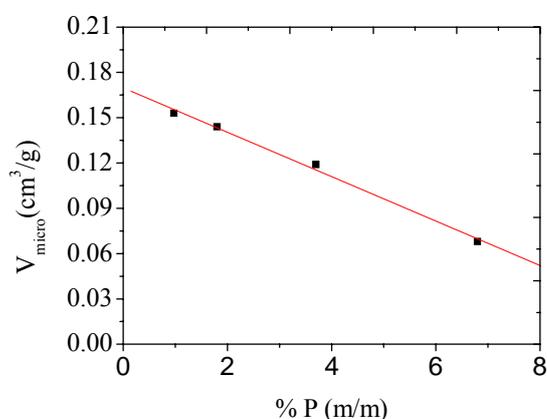


Figura 4.5: Efeito da impregnação com  $H_3PO_4$  sobre o volume de microporos da amostra HZ(30).

O efeito da incorporação do fósforo foi mais significativo para a amostra 6PHZ(30). Estes resultados mostram-se consistentes com os obtidos por DRX, que indicaram uma redução drástica na cristalinidade das amostras contendo teores de fósforo mais elevados (6PHZ(30)), associada à formação de espécies amorfas contendo fósforo, que bloqueariam parcialmente a estrutura porosa da zeólita.

A formação de espécies condensadas contendo fósforo depositadas na superfície dos cristalitos foi relatada por Lercher e Rumlmayr (1986) a partir de análise por microscopia eletrônica de varredura de amostras de ZSM-5 impregnadas com fósforo. Segundo os autores, estas espécies seriam formadas apenas para teores de fósforo superiores a 5% e determinariam um bloqueio na estrutura porosa da zeólita.

#### 4.1.4 Dessorção de Amônia a Temperatura Programada

A densidade total de sítios ácidos bem como a distribuição de força destes sítios foi determinada por dessorção de amônia à temperatura programada (DTP de NH<sub>3</sub>). Os valores de densidade total de sítios ácidos, correspondentes à amônia quimicamente adsorvida, são apresentados na Tabela 4.4, juntamente com as concentrações de sítios ácidos fracos e fortes. Estas foram obtidas a partir da decomposição dos perfis em dois picos, sendo o primeiro pico, correspondente à dessorção a temperaturas inferiores a 300°C, associado aos sítios fracos, e o segundo, associado à amônia dessorvida a temperaturas maiores que 300°C, relacionado aos sítios fortes. A Tabela 4.4 mostra também as temperaturas de máxima dessorção de NH<sub>3</sub> correspondentes aos dois tipos de sítios.

Tabela 4.4 Densidade total e distribuição de força ácida dos sítios das amostras estudadas.

Amostra	Densidade total de sítios	Sítios com menor força		Sítios com maior força	
	$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}$	$T_{\text{max}} (^{\circ}\text{C})$	$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}$	$T_{\text{max}} (^{\circ}\text{C})$	$\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{g}$
HZ(30)	1628	269	754	463	874
HZ(80)	542	257	205	453	337
HZ(280)	216	223	67	416	149
1PHZ(30)	1211	275	652	440	559
2PHZ(30)	920	256	406	416	514
4PHZ(30)	590	252	228	384	362
6PHZ(30)	350	262	144	369	206

A comparação dos resultados de DTP de NH<sub>3</sub> (Tabela 4.4) e dos perfis de dessorção à temperatura programada de amônia (Figura 4.6) das amostras com diferentes SAR indica a seguinte seqüência de força e densidade de sítios ácidos: HZ(30)>HZ(80)>HZ(280). Embora, a força dos sítios ácidos das amostras tende a aumentar com o aumento da SAR, tal comportamento não foi observado no presente trabalho, possivelmente por se tratar de amostras comerciais obtidas através de diferentes procedimentos de síntese. Resultados semelhante foi observado por Balkrishnan *et al.* (1982) quando analisou por DTP de NH<sub>3</sub> zeólitas HZSM-5 com SAR iguais a 98, 200, 300 e 960.

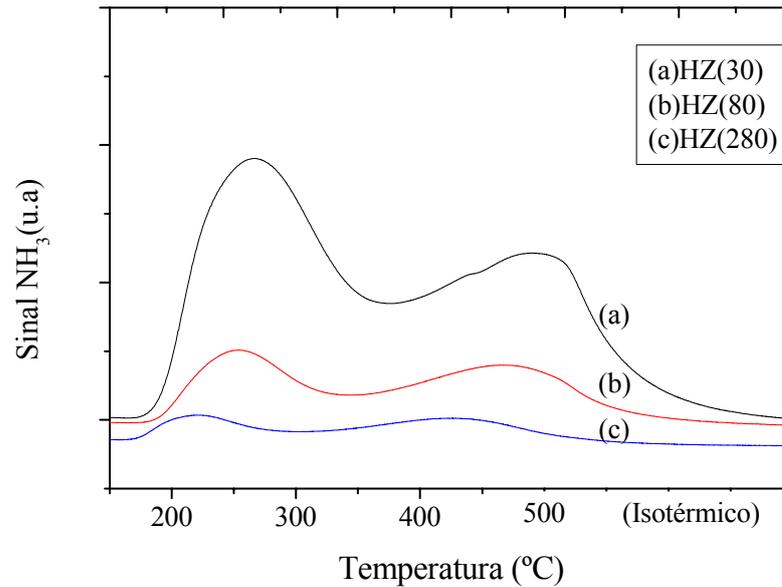


Figura 4.6: Perfis de dessorção à temperatura programada de NH<sub>3</sub> para as amostras originais HZ(30), HZ(80) e HZ(280).

No caso das amostras contendo fósforo, a análise dos resultados indica uma redução da densidade total de sítios com o aumento do teor de fósforo impregnado, com uma conseqüente redução nas densidades de sítios fortes e fracos.

A comparação dos perfis de DTP de NH<sub>3</sub>, apresentados na Figura 4.7, e das temperaturas de máxima dessorção, indicadas na Tabela 4.4, mostra que não há uma alteração significativa na força dos sítios fracos. Por outro lado, os picos correspondentes aos sítios fortes deslocam-se para temperaturas de dessorção menores, indicando que, além da diminuição na densidade, a sua força ácida diminui significativamente. O mesmo comportamento foi observado por Zhao *et al.* (2007), que modificaram o catalisador HZSM-5 através de impregnação com ácido fosfórico por procedimento similar ao empregado no presente trabalho.

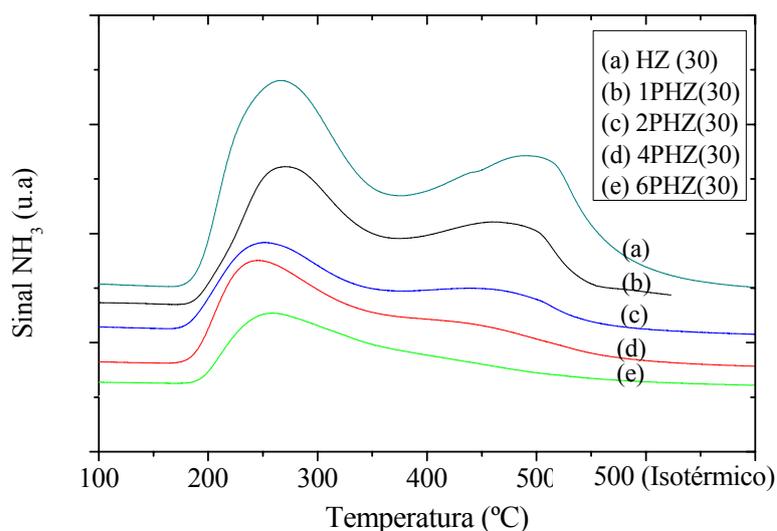


Figura 4.7: Perfis de dessorção à temperatura programada de  $\text{NH}_3$  para a amostra original HZ(30) e para as amostras impregnadas com fósforo.

Tendências similares foram relatadas também por Bittencourt (2004) e por Lercher e Rumplmayr (1986). Segundo estes últimos, a incorporação de fósforo à HZSM-5 acarreta a redução dos sítios ácidos de Brønsted fortes e a formação de novos sítios ácidos de Brønsted mais fracos em função da substituição das hidroxilas ligadas por pontes (SiOHAl) por hidroxilas terminais do tipo POH, de acordo com a Figura 4.8.

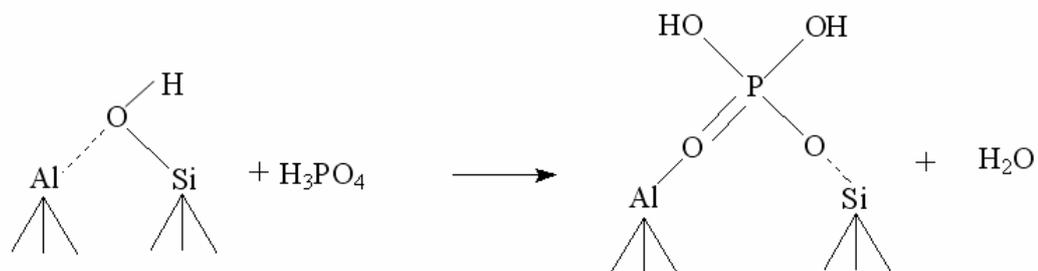


Figura 4.8: Modelo sugerido para a interação entre o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e os sítios ácidos de Brønsted. (LERCHER e RUMPLMAYR, 1986).

Já segundo Blasco *et al.* (2006), a incorporação de ácido fosfórico à zeólita origina espécies catiônicas ( $\text{P(OH)}_4^+$ ,  $\text{H}_5\text{P}_2\text{O}_7^+$ ) conforme ilustrado na Figura 4.9. Estas espécies são formadas via protonação do ácido fosfórico seguida de dimerização e/ou oligomerização. A formação destas espécies neutraliza um dos sítios ácidos de Brønsted, correspondentes ao par alumínio da rede hipoteticamente representado por  $[(\text{Al-O-Si-O-Al})$  ou  $(\text{Al-O}(\text{Si-O})_2\text{-Al})]$ . A estabilização deste átomo de alumínio preserva a estrutura da zeólita frente ao tratamento hidrotérmico.

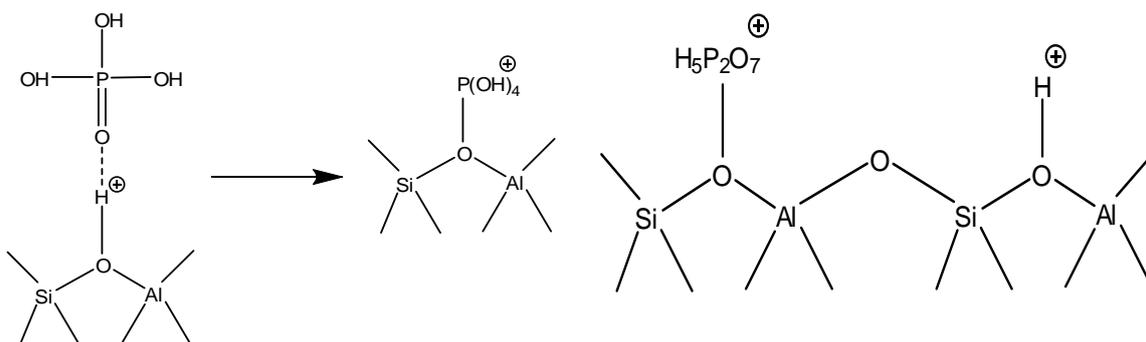


Figura 4.9: Modelo de interação entre o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e os sítios ácidos de Brønsted. Fonte: BLASCO *et al.*, 2006.

#### 4.1.5 Espectroscopia no Infravermelho

A vibração dos grupos hidroxilas presentes na superfície da zeólita pode ser observada por espectroscopia no infravermelho na região entre  $3800\text{-}3400\text{cm}^{-1}$ . A comparação dos espectros, antes e após a adsorção de piridina, permite identificar, dentre os diferentes tipos de hidroxilas presentes, aquelas que apresentam caráter ácido.

Nas Figuras 4.10 a 4.12 são mostrados os espectros no infravermelho na região das hidroxilas para as amostras HZ(30), HZ(80) e HZ(280), respectivamente. O espectro (a) das figuras foi obtido após o tratamento térmico sob vácuo a  $450^\circ\text{C}$  e o espectro (b) após a adsorção de piridina a  $150^\circ\text{C}$ , seguida de tratamento térmico sob vácuo na mesma temperatura. O espectro (c) corresponde à diferença entre os espectros (a) e (b) e evidencia as bandas associadas às hidroxilas com caráter ácido.

A análise das Figuras 4.10 a 4.12 mostra que, para as três amostras, são identificadas duas bandas nos espectros (a). A primeira, a  $3600\text{-}3610\text{cm}^{-1}$ , é associada aos sítios ácidos de Brønsted (grupos OH em ponte do tipo  $\text{Si(OH)Al}$ ), e a segunda, a  $3740\text{cm}^{-1}$ , às hidroxilas dos grupos silanol. A comparação dos espectros (a), para as três amostras, mostra um decréscimo na intensidade da banda associada à acidez de Brønsted com o aumento da SAR das amostras,

refletindo, assim, a redução do número de sítios ácidos de Brønsted com a redução no teor de alumínio na rede das zeólitas.

No caso da amostra HZ(30), a banda a  $3740\text{ cm}^{-1}$  é muito pouco intensa frente àquela observada a  $3610\text{ cm}^{-1}$ , indicando tratar-se de uma amostra perfeitamente sintetizada, sem a presença de defeitos estruturais. Estas espécies de hidroxila não apresentam características ácidas. Já para a amostra HZ(80), a intensidade da banda associada aos grupos silanol é superior à observada para a amostra HZ(30), indicando a presença importante de defeitos estruturais na amostra. Constata-se, também, que uma pequena parte destas hidroxilas é capaz de quimissorver piridina, apresentando, assim, caráter ácido. A presença de hidroxilas associadas aos grupos silanol é também observada na amostra HZ(280), porém, neste caso, sem apresentar características ácidas.

Para as três amostras, não se observa a presença de banda a  $3665\text{ cm}^{-1}$ , representativa das hidroxilas associadas às espécies de alumínio extra-rede (ALER) (ZHAO *et al.*, 2007; BLASCO *et al.*, 2006). Este fato indica que estas espécies estão ausentes ou presentes em quantidades pouco importantes nas zeólitas estudadas, de modo que os valores de SAR obtidos por FRX podem ser considerados representativos da composição química da rede destes materiais.

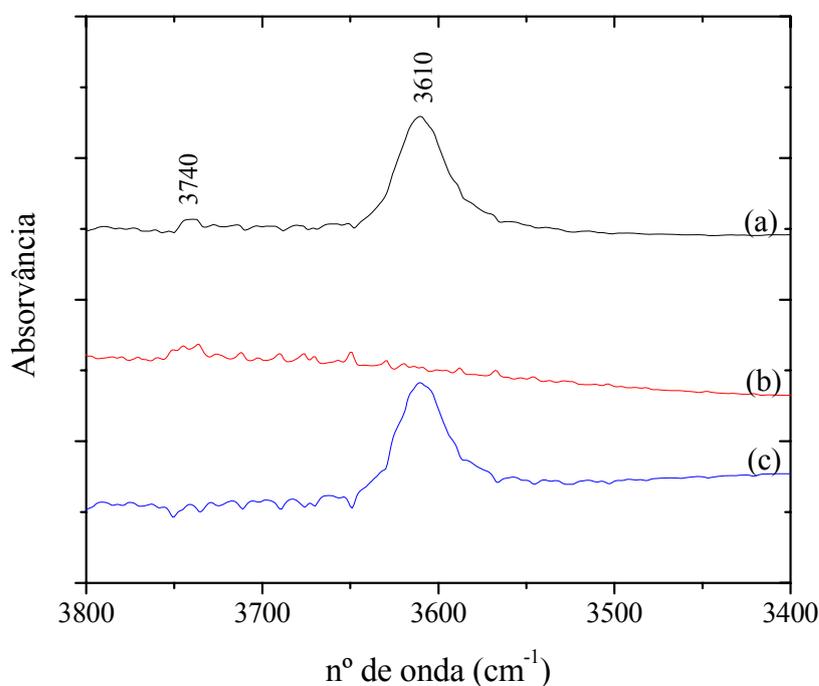


Figura 4.10: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra HZ(30): (a) tratamento sob vácuo à  $450^{\circ}\text{C}$  por 3h; (b) adsorção de piridina a  $150^{\circ}\text{C}$  seguida de tratamento sob vácuo; (c) espectro (a) – espectro (b).

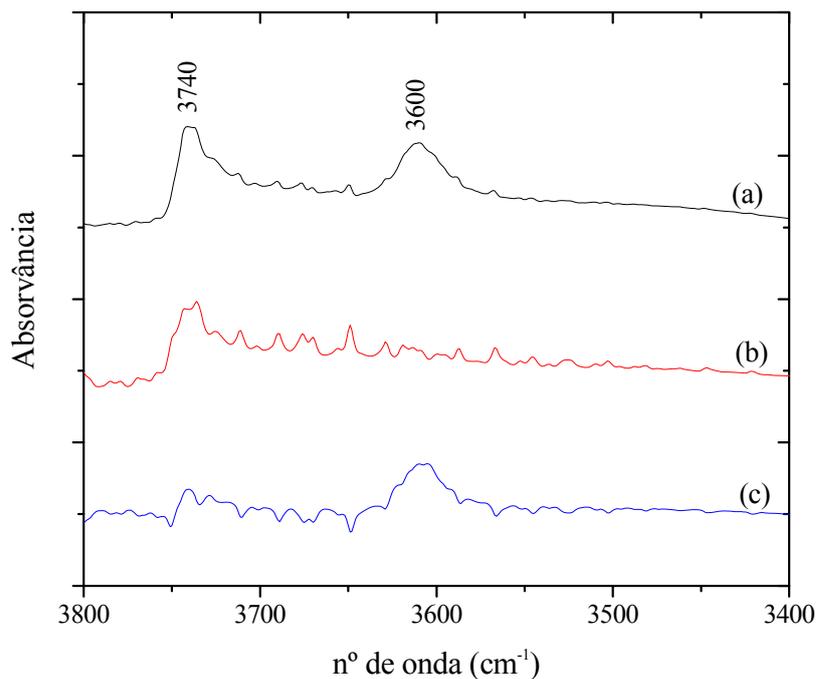


Figura 4.11: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra HZ(80) (a) tratamento sob vácuo à 450°C por 3h; (b) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo; (c) espectro (a) – espectro (b).

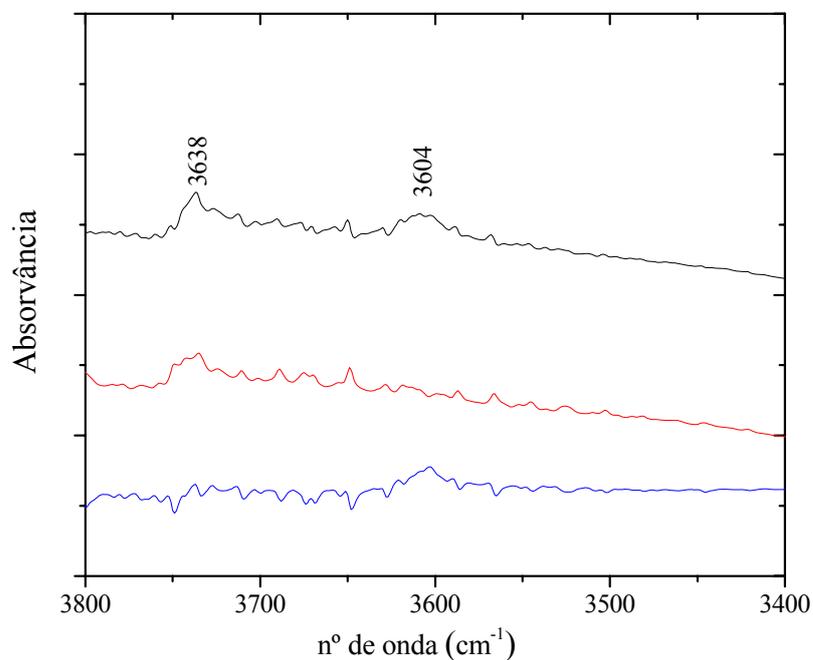


Figura 4.12: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra HZ(280). (a) tratamento sob vácuo à 450°C por 3h; (b) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo; (c) espectro (a) – espectro (b).

Nas Figuras 4.13 e 4.14 são mostrados os espectros no infravermelho na região das hidroxilas para as amostras 1PHZ(30) e 2PHZ(30), respectivamente. O espectro (a) das figuras foi obtido após o tratamento térmico sob vácuo a 450°C e o espectro (b) após a adsorção de piridina a 150°C, seguida de tratamento térmico sob vácuo na mesma temperatura. O espectro (c) corresponde à diferença entre os espectros (a) e (b) e evidencia as bandas associadas às hidroxilas com caráter ácido.

A análise das Figuras 4.10, 4.13 e 4.14 mostra que, para as três amostras, são identificadas duas bandas nos espectros (a). A primeira, a 3600-3610  $\text{cm}^{-1}$ , é associada aos sítios ácidos de Brønsted (grupos OH em ponte do tipo Si(OH)Al), e a segunda, a 3740  $\text{cm}^{-1}$ , às hidroxilas dos grupos silanol. A comparação dos espectros (a) mostra um decréscimo na intensidade da banda associada à acidez de Brønsted com o incremento no teor de fósforo incorporado à amostra HZ(30), refletindo, assim, a redução do número de grupos OH em ponte Si(OH)Al (sítios ácidos de Brønsted). Observa-se, ainda, que a impregnação de fósforo em teores de 1 e 2% não alterou a estrutura cristalina da zeólita, uma vez que não foram detectados aumento da intensidade da banda associada aos grupos silanol e nem geração de espécies de ALER (banda a 3665  $\text{cm}^{-1}$  continua ausente). Nas condições estudadas, não foi observada a banda a 3675  $\text{cm}^{-1}$ , associada por Blasco *et al.* (2006) a espécies de hidroxila ligadas ao fósforo (grupos P–OH).

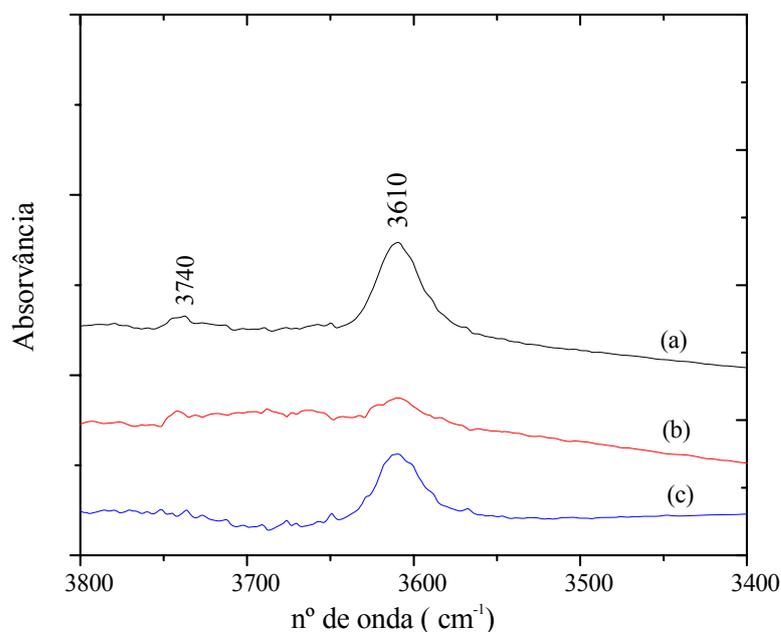


Figura 4.13: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra 1PHZ(30). (a) tratamento sob vácuo à 450°C por 3h; (b) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo; (c) espectro (a) – espectro (b).

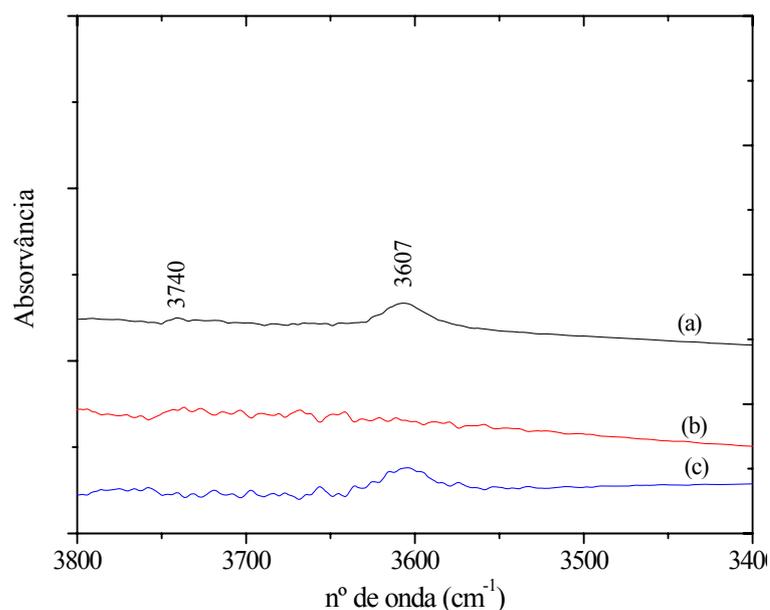


Figura 4.14: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra 2PHZ(30). (a) tratamento sob vácuo à 450°C por 3h; (b) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo; (c) espectro (a) – espectro (b).

A técnica de espectrometria de absorção molecular no infravermelho com adsorção de piridina mostrou-se uma ferramenta útil para identificar os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis presentes nas amostras. Nas Figuras 4.15 a 4.17 são apresentados os espectros de infravermelho, na faixa de 1400 a 1700 $\text{cm}^{-1}$ , para as amostras de HZSM-5 comerciais com diferentes SAR (HZ(30), HZ(80), HZ(280)) relacionados à piridina que permanece adsorvida após tratamento térmico sob vácuo a 150°C (a), 250°C (b) e 350°C (c).

Para as três amostras, observa-se a presença de bandas a 1547-1542  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à piridina adsorvida em sítios ácidos de Brønsted (íons piridínio), a 1452-1456  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis, e a 1490 $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à adsorção em sítios de Brønsted e de Lewis. Estes resultados mostram-se concordantes com os reportados na literatura para zeólitas HZSM-5 (BLASCO *et al.*, 2006; ZHAO *et al.*, 2007; VEDRINE *et al.*, 1979; POLATO, 2000). Observa-se, ainda, uma banda a 1445-1447  $\text{cm}^{-1}$ , com intensidade similar à associada aos sítios ácidos de Lewis, que pode ser atribuída, juntamente com aquela a 1600 $\text{cm}^{-1}$ , à piridina fracamente associada aos hidrogênios do grupo silanol. Outras bandas foram identificadas a 1637 $\text{cm}^{-1}$ , atribuída aos íons piridínio formados nos sítios ácidos de Brønsted, e a 1625  $\text{cm}^{-1}$ , associada a sítios ácidos de Lewis (VEDRINE *et al.*, 1979).

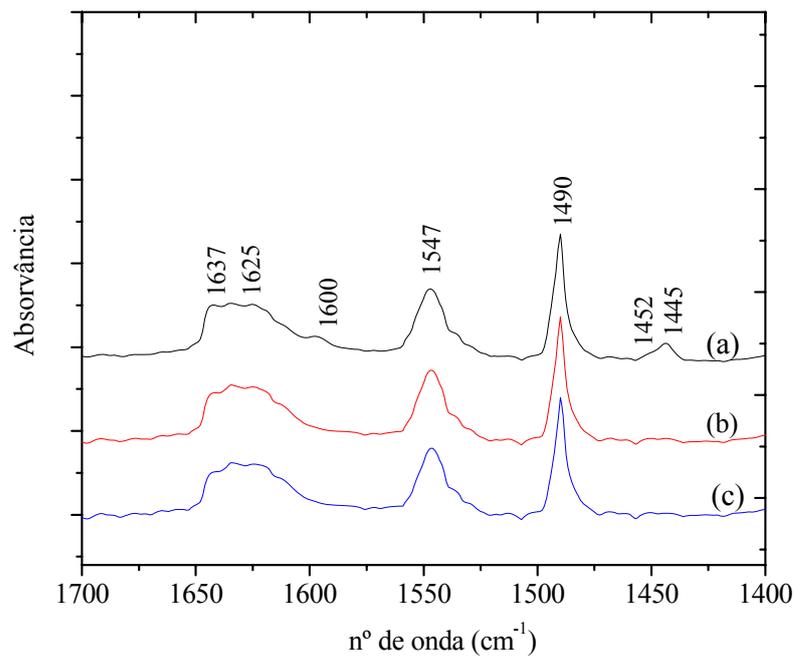


Figura 4.15: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra HZ(30): (a) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo a 150°C; (b) tratamento sob vácuo a 250°C; (c) tratamento sob vácuo a 350°C.

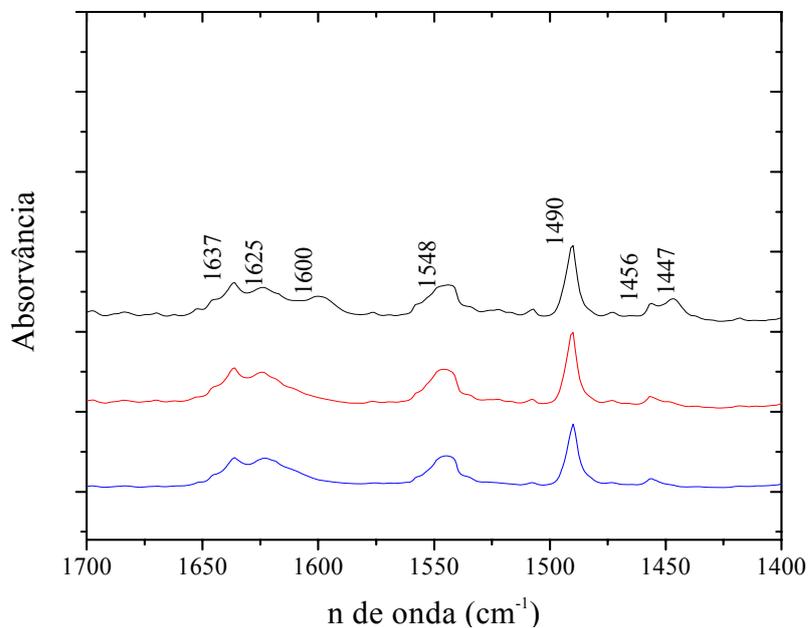


Figura 4.16: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra HZ(80). (a) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo a 150°C; (b) tratamento sob vácuo a 250°C; (c) tratamento sob vácuo a 350°C.

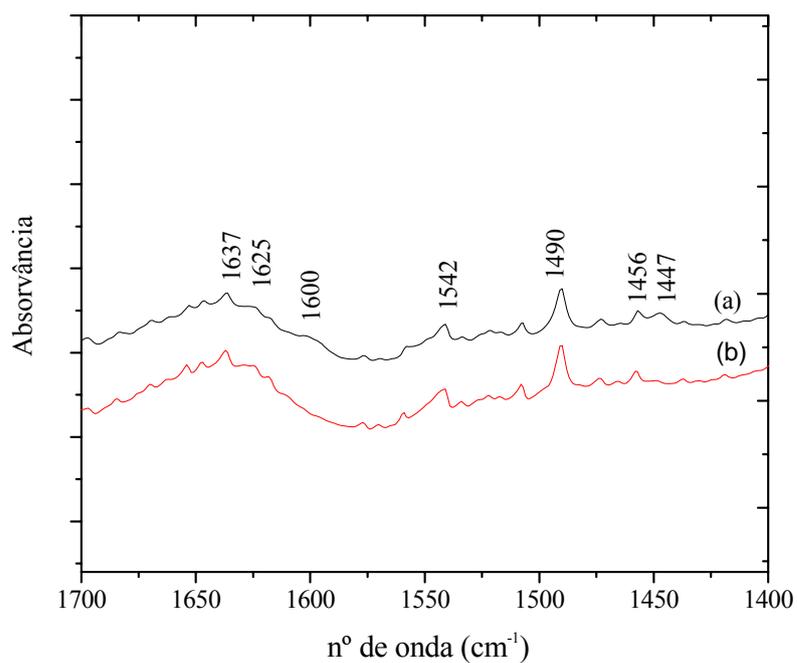


Figura 4.17: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra HZ(280): (a) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo a 150°C; (b) tratamento sob vácuo a 250°C; (c) tratamento sob vácuo a 350°C.

No caso das amostras contendo fósforo (1PHZ(30) e 2PHZ(30)), os espectros mostrados nas Figuras 4.18 e 4.19 apresentam as mesmas bandas observadas para a amostras HZ(30) (precursora), cujas atribuições foram discutidas nos parágrafos anteriores.

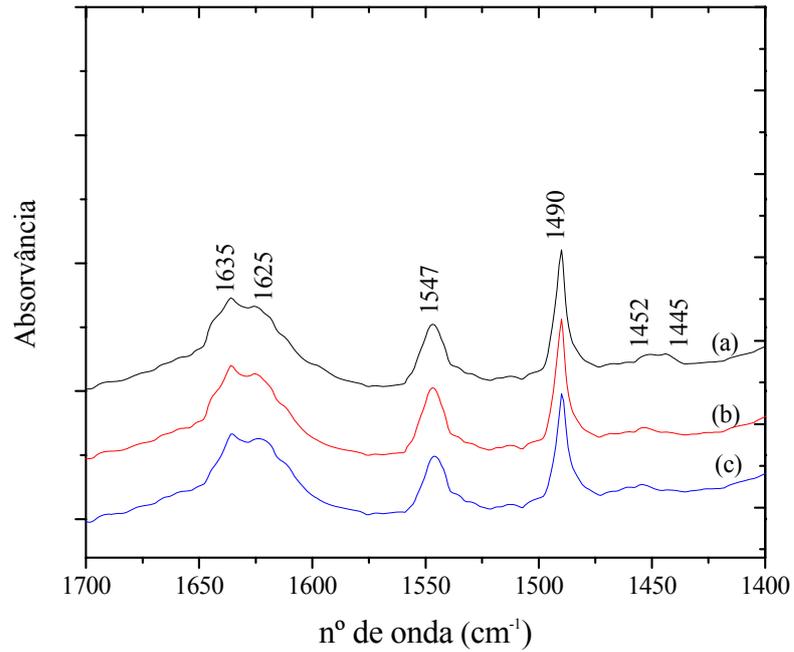


Figura 4.18: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra 1PHZ(30): (a) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo a 150°C; (b) tratamento sob vácuo a 250°C; (c) tratamento sob vácuo a 350°C.

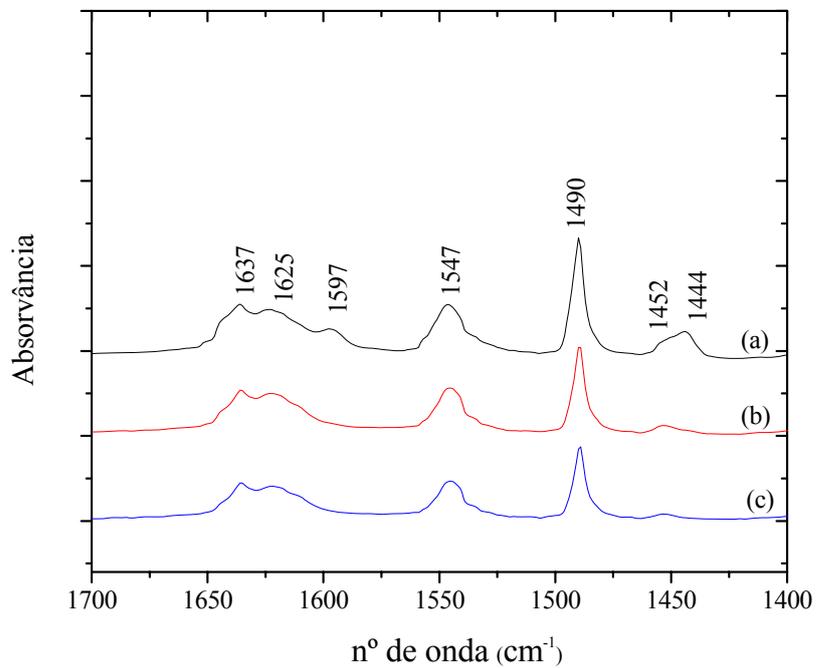


Figura 4.19: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra 2PHZ(30): (a) adsorção de piridina a 150°C seguida de tratamento sob vácuo a 150°C; (b) tratamento sob vácuo a 250°C; (c) tratamento sob vácuo a 350°C.

Na Tabela 4.5 estão apresentados os valores das concentrações dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, expressos em  $\mu\text{mol}$  de piridina por grama de zeólita, calculados a partir das áreas do picos correspondentes a cada tipo de sítio, empregando-se os valores de absorvitividade molar obtidos por Emeis (1993). Segundo o autor, estes valores seriam independentes da estrutura da zeólita e da força ácida dos sítios.

Tabela 4.5: Resultados da estimativa da acidez por infravermelho de piridina.

	Piridina ads. após tratamento a 150°C		Piridina ads. após tratamento a 250°C		Piridina ads. após tratamento a 350°C	
	$C_B(\mu\text{mol/g})$	$C_L(\mu\text{mol/g})$	$C_B(\mu\text{mol/g})$	$C_L(\mu\text{mol/g})$	$C_B(\mu\text{mol/g})$	$C_L(\mu\text{mol/g})$
HZ(30)	482	39	462	-	421	-
1PHZ(30)	460	38	416	27	404	22
2PHZ(30)	326	18	261	11	212	5
HZ(80)	232	22	223	9	195	8
HZ(280)	45	22	32	4	nd	nd

$C_B$ : Concentração de Brønsted;  $C_L$ : Concentração de Lewis.

Bandas integradas: Brønsted: ( $1547\text{-}1542\text{ cm}^{-1}$ ); Lewis: ( $1452\text{-}1456\text{ cm}^{-1}$ ).

Considerando-se as concentrações de piridina que permanece adsorvida após tratamento térmico sob vácuo a  $150^\circ\text{C}$ , para as amostras HZ(30), HZ(80) e HZ(280), os resultados obtidos indicam que a concentração de sítios ácidos de Brønsted decresce de forma linear com o aumento da SAR (Figura 4.20). Por outro lado, para a concentração de sítios ácidos de Lewis, há uma redução importante quando a SAR aumenta de 30 para 80. O incremento deste parâmetro para 280 não teve efeito sobre a concentração de sítios de Lewis, que foi a mesma observada para a amostra HZ(80) (Figura 4.21).

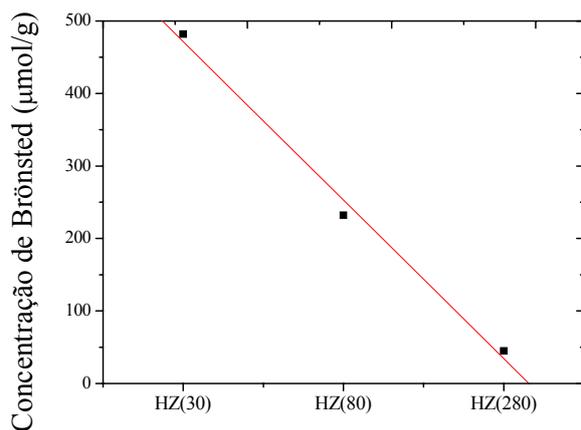


Figura 4.20: Concentração de sítios ácidos de Brønsted ( $\mu\text{mol/g}$ ) para as amostras HZ(30), HZ(80) e HZ(280).

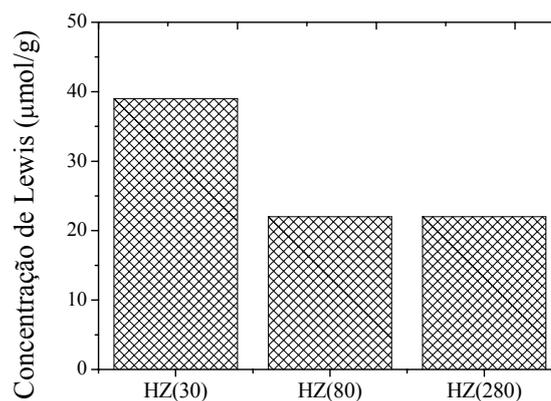


Figura 4.21: Concentração de sítios ácidos de Lewis ( $\mu\text{mol/g}$ ) para as amostras HZ(30), HZ(80) e HZ(280).

No caso das amostras impregnadas com fósforo observa-se que a incorporação de 1% de fósforo teve efeito pouco importante sobre a concentração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, porém, com o aumento do teor de fósforo (2PHZ(30)), essas concentrações diminuem, conforme evidenciado nas Figuras 4.22 e 4.23. Estes resultados mostram-se consistentes com os reportados na literatura (LERCHER e RUMPLMAYR, 1986; BITTENCOURT, 2004; BLASCO *et al.*,2006; ZHAO *et al.*,2007).

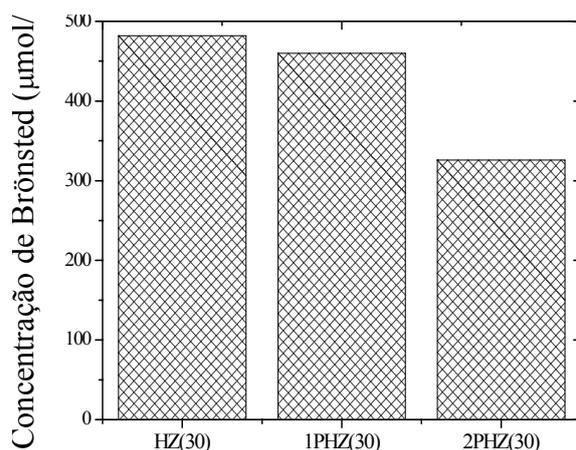


Figura 4.22: Concentração de sítios ácidos de Brønsted ( $\mu\text{mol/g}$ ) para as amostras HZ(30), 1PHZ(30) e 2PHZ(30).

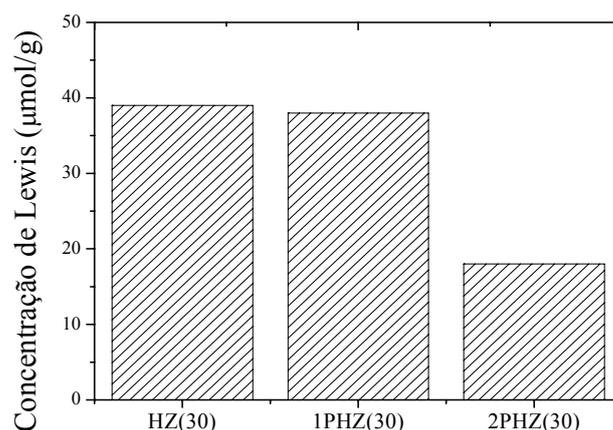


Figura 4.23: Concentração de sítios ácidos de Lewis ( $\mu\text{mol/g}$ ) para as amostras HZ(30), 1PHZ(30) e 2PHZ(30).

A Tabela 4.6 compara a relação entre as concentrações de piridina retida nos sítios de Brønsted e de Lewis após tratamento térmico sob vácuo a 250°C ou 350°C e a 150°C. Estes valores podem ser considerados representativos da distribuição da força dos sítios presentes nas amostras.

Observa-se que a distribuição de força dos sítios de Brønsted das amostras HZ(30) e HZ(80) é similar, sendo que a fração destes sítios com força para reter a piridina a 250°C é maior do que a observada para a amostra HZ(280). Por outro lado, a comparação da força dos sítios ácidos de Lewis, indica que a amostra HZ(30) apresenta apenas sítios com força para reter a piridina até 150°C, enquanto que as amostras HZ(80) e HZ(280) apresentam sítios de Lewis mais fortes (maior fração na amostra HZ(80)).

Comparando as amostras 1PHZ(30) e a 2PHZ(30) com a amostra original verifica-se que a incorporação de fósforo reduz a fração de sítios de Brønsted e de Lewis com força para reter a piridina a 250°C e a 350°C, sendo este efeito tanto mais importante quanto maior o teor de fósforo.

Tabela 4.6: Relação entre as concentrações de sítios capazes de reter a piridina a T°C (250°C ou 350°C) e a 150°C.

	Acidez de Brønsted		Acidez de Lewis	
	I <sub>250</sub> /I <sub>150</sub> (%) <sup>a</sup>	I <sub>350</sub> /I <sub>150</sub> (%) <sup>b</sup>	I <sub>250</sub> /I <sub>150</sub> (%) <sup>a</sup>	I <sub>350</sub> /I <sub>150</sub> (%) <sup>b</sup>
HZ(30)	96	87	-	-
1PHZ(30)	90	88	71	58
2PHZ(30)	80	65	61	28
HZ(80)	96	84	41	36
HZ(280)	71	nd	18	nd

a: Relação entre as concentrações de sítios capazes de reter a piridina a 250°C e 150°C

b: Relação entre as concentrações de sítios capazes de reter a piridina a 350°C e 150°C

Conclui-se, assim, que os resultados de espectrometria na região do infravermelho com adsorção de piridina mostram que a densidade e a força dos sítios ácidos de Brønsted decrescem tanto com o aumento na razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> quanto com a incorporação de fósforo na zeólita. Quanto à acidez de Lewis, os resultados sugerem que a distribuição de força é função do teor de fósforo e da SAR, muito embora os efeitos da metodologia de síntese não possam ser descartados no caso das amostras HZ(30), HZ(80) e HZ(280). Esses resultados mostram-se consistentes com as tendências observadas nas análises por DTP de NH<sub>3</sub> que indicaram a diminuição na força e na densidade total de sítios ácidos em função do aumento da SAR e da quantidade de fósforo incorporada.

## 4.2 Avaliação Catalítica

Nesta etapa são apresentados os resultados de desempenho catalítico em relação à reação de transformação do metanol dos dois grupos de catalisadores estudados: as zeólitas HZSM-5 comerciais (HZ(30), HZ(80) e HZ(280)), que apresentam SAR diferentes, e as zeólitas xPHZ(30), preparadas a partir da HZ(30) por impregnação com diferentes teores de fósforo (x representa o teor de fósforo expresso em % m/m).

### 4.2.1 Incorporação de Fósforo na Zeólita HZ(30) - série xPHZ(30)

#### 4.2.1.1 Comparação da Performance Catalítica sob Condições Operacionais Idênticas

A incorporação de diferentes teores de fósforo à zeólita HZ(30) foi realizada, visando modificar as características ácidas e texturais do material e, com isso, investigar o efeito destas modificações sobre o desempenho catalítico das amostras. A variação da conversão de metanol em função do tempo de reação, empregando-se uma velocidade espacial igual a  $31\text{h}^{-1}$ , pressão parcial de metanol de 0,083 atm e temperatura de reação de  $500^\circ\text{C}$ , é apresentada na Figura 4.24 para as amostras da série xPHZ(30). A análise da atividade catalítica indica a seguinte seqüência:  $\text{HZ}(30) \approx 1\text{PHZ}(30) > 2\text{PHZ}(30) \approx 4\text{PHZ}(30) > 6\text{PHZ}(30)$ . Além disso, quanto maior o teor de fósforo, maior a estabilidade catalítica.

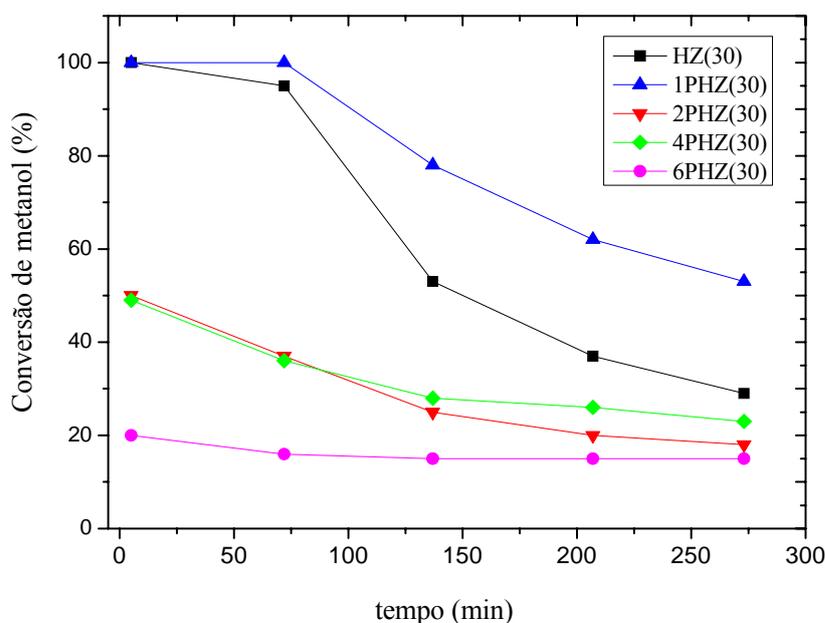


Figura 4.24: Variação da conversão de MeOH com o tempo de reação sobre as amostras HZ(30) original e impregnada com fósforo (xPHZ(30)).  $T=500^\circ\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}}=0,083\text{atm}$ ,  $\text{WHSV}=31\text{h}^{-1}$ .

As Figuras 4.25 a 4.29 mostram a variação da seletividade aos produtos em função do tempo de reação para cada uma das amostras.

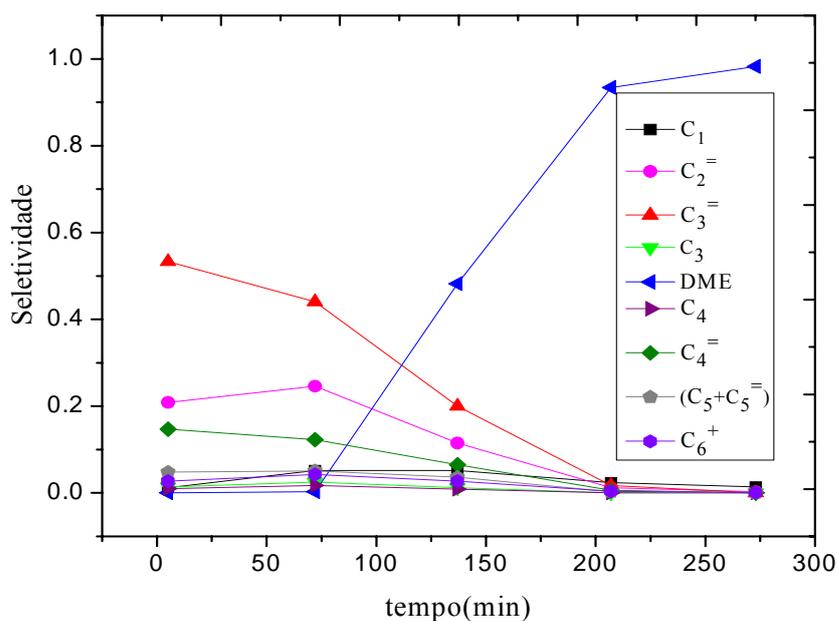


Figura 4.25: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre as amostras HZ(30).  
 $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}}=0,083\text{atm}$ ,  $\text{WHSV}=31\text{h}^{-1}$ .

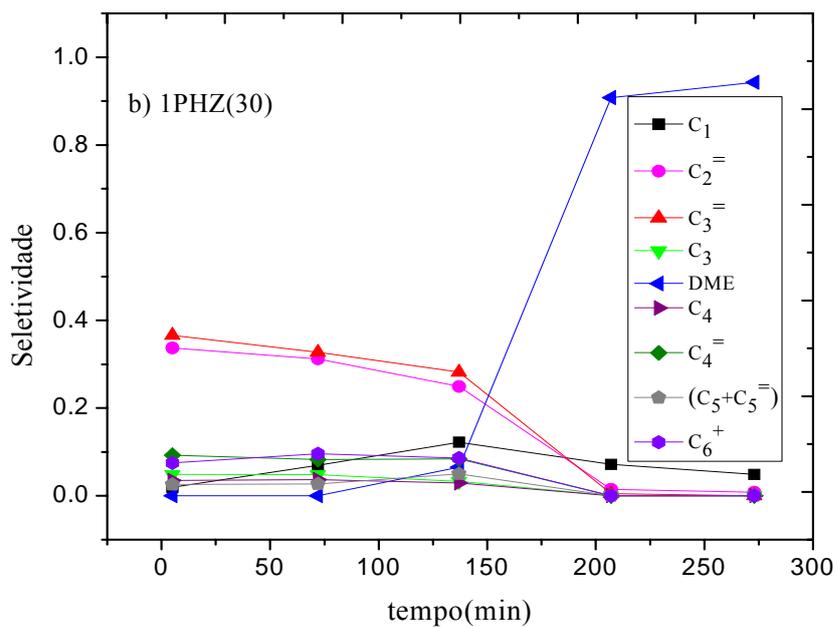


Figura 4.26: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre as amostras 1PHZ(30).  
 $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}}=0,083\text{atm}$ ,  $\text{WHSV}=31\text{h}^{-1}$ .

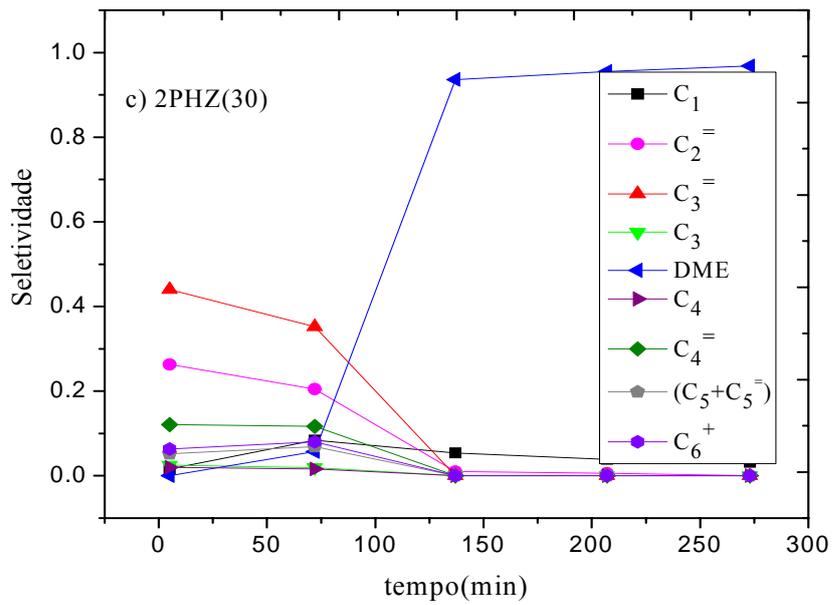


Figura 4.27: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre as amostras 2PHZ(30).  
 $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}}=0,083\text{atm}$ ,  $\text{WHSV}=31\text{h}^{-1}$ .

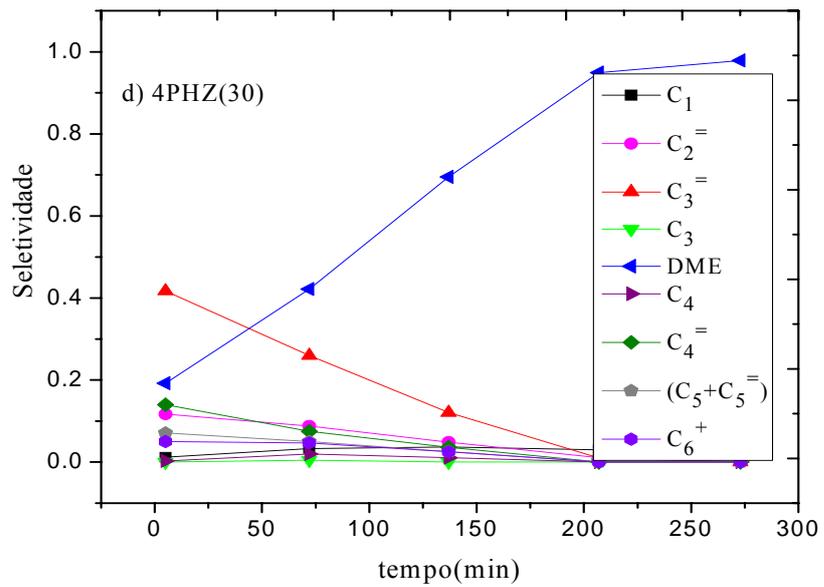


Figura 4.28: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre as amostras 4PHZ(30).  
 $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}}=0,083\text{atm}$ ,  $\text{WHSV}=31\text{h}^{-1}$ .

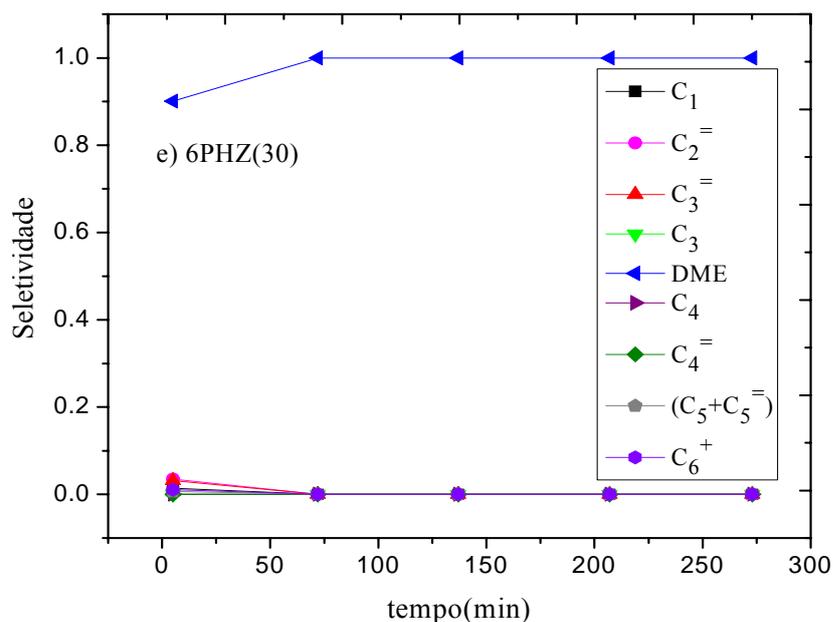


Figura 4.29: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre as amostras 6PHZ(30). T=500°C, p<sub>MeOH</sub>=0,083atm, WHSV=31h<sup>-1</sup>.

A análise dos resultados para as amostras HZ(30), 1PHZ(30), 2PHZ(30) e 4PHZ(30) mostra queda na formação de olefinas e aumento na formação de DME ao longo do tempo. Considerando-se o esquema reacional simplificado para a transformação de metanol em hidrocarbonetos (Figura 4.26), os resultados de variação da seletividade ao longo da reação sugerem que a formação de coque afeta principalmente as etapas 2 e 3.

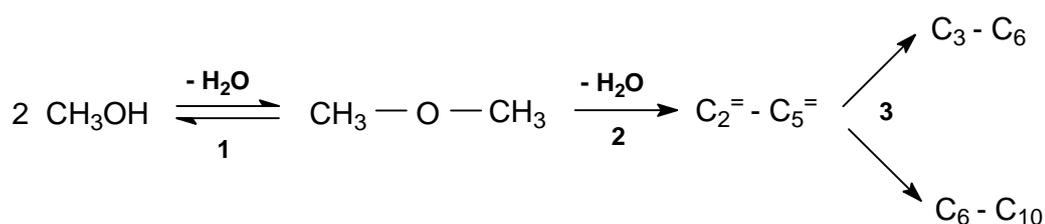


Figura 4.30: Esquema simplificado da transformação do MeOH em hidrocarbonetos. Fonte : CHANG e SILVESTRI, 1977; STOCKER, 1999.

Estes resultados evidenciam que tanto a redução na densidade e na força dos sítios ácidos (Figura 4.7 e Tabela 4.4 do item 4.1.4) como a perda de área específica BET e volume de microporos (Tabela 4.3 do item 4.1.3), observadas em função da incorporação de teores cada vez maiores de fósforo, têm efeito importante sobre o desempenho catalítico das amostras.

Qualquer comparação envolvendo a seletividade aos produtos da reação mostrada na Figura 4.25 deve ser vista com ressalvas, dados os diferentes níveis de conversão alcançados e de teores de coque depositados. Assim, para avaliar o efeito da incorporação de fósforo sobre a seletividade da reação de transformação do metanol em olefinas, optou-se por comparar o desempenho catalítico das amostras em condições de isoconversão inicial. Tendo em vista se tratar de um processo de interesse comercial, as seletividades foram comparadas para níveis de conversão elevados ( $91 \pm 6\%$ ), como também observado nos estudos de diferentes autores sobre o tema (CHANG *et al.*, 1984; DEHERTOG e FROMENT *et al.*, 1991; FROMENT, 1992; WU e ANTHONY, 2001; TSONCHEVA e DIMITROVA, 2002; DUBOIS *et al.*, 2003; CHEN *et al.*, 2004; VALLE *et al.*, 2005; ZHAO *et al.*, 2006; KAARSHOLM *et al.*, 2007).

#### 4.2.1.2 Comparação da Performance Catalítica sob Condições de Isoconversão Inicial

A influência do tempo de reação sobre a conversão do MeOH e sobre a seletividade aos produtos da reação, para as zeólitas HZ(30) e xPHZ(30), em condições de isoconversão inicial, pode ser observada na Figura 4.31 a 4.36.

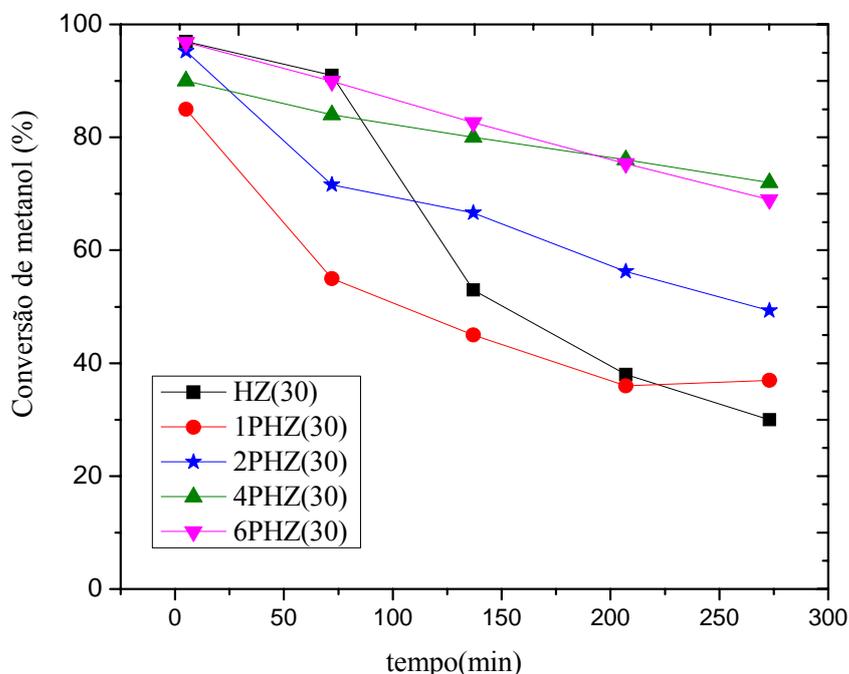


Figura 4.31: Variação da conversão ao longo da reação sobre as amostras HZ(30) e xPHZ(30). Conversão inicial =  $91 \pm 6\%$ . T = 500°C, pMeOH=0,083atm.

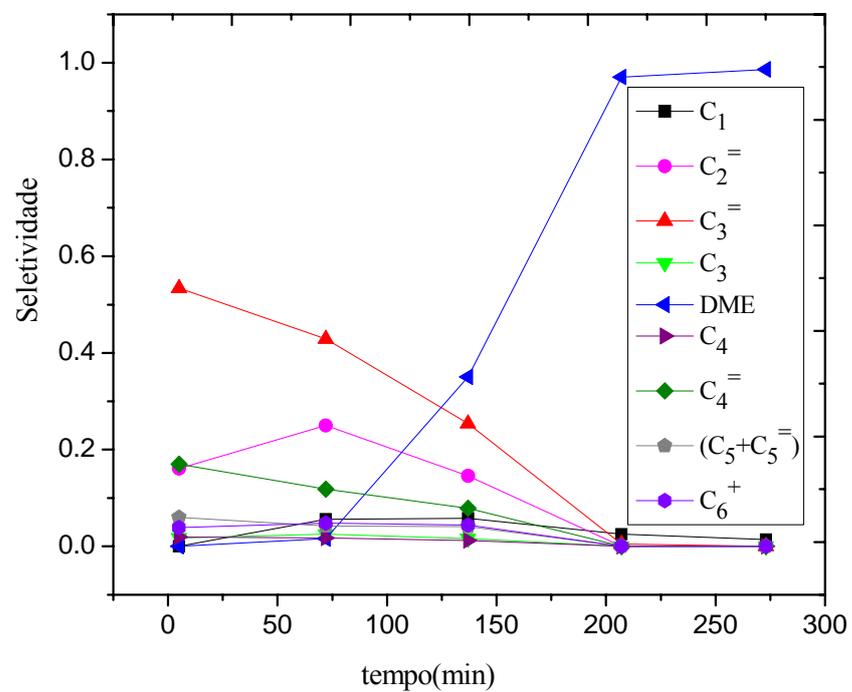


Figura 4.32: Variação da seletividade ao longo da reação sobre a amostra HZ(30).  
 Conversão inicial =  $91 \pm 6\%$ .  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}} = 0,083 \text{ atm}$ .

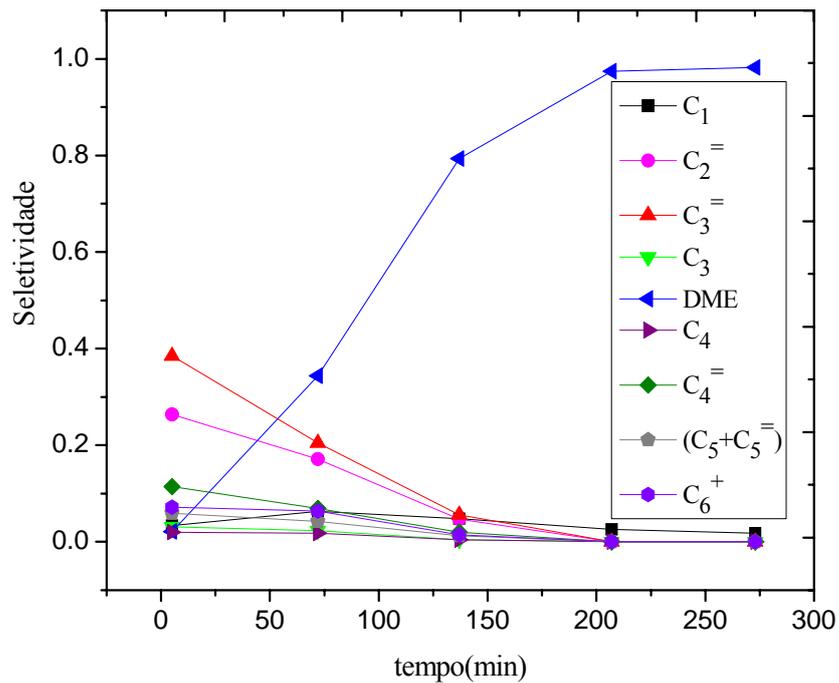


Figura 4.33: Variação da seletividade ao longo da reação sobre a amostra 1PHZ(30). Conversão inicial =  $91 \pm 6\%$ .  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $p\text{MeOH} = 0,083\text{atm}$ .

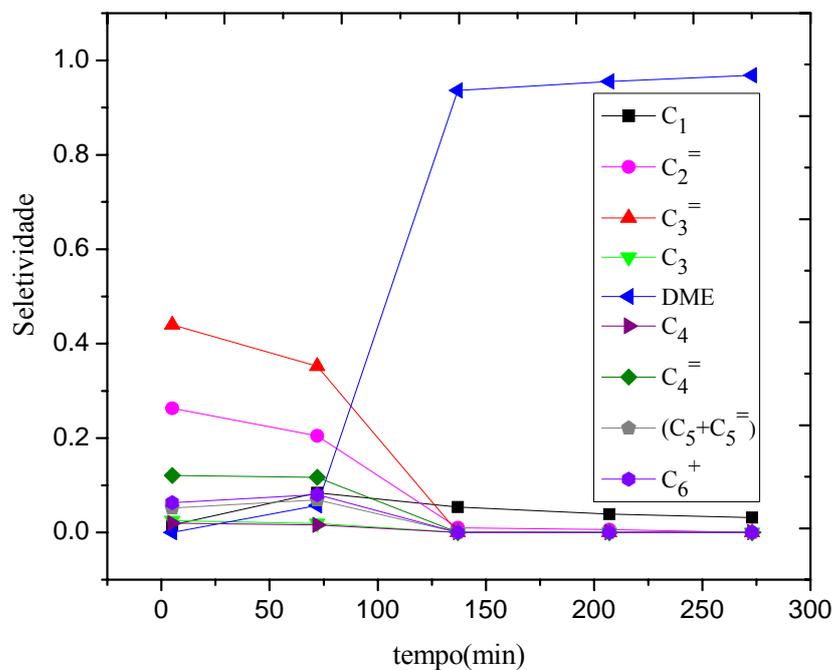


Figura 4.34: Variação da seletividade ao longo da reação sobre a amostra 2PHZ(30). Conversão inicial =  $91 \pm 6\%$ .  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $p\text{MeOH} = 0,083\text{atm}$ .

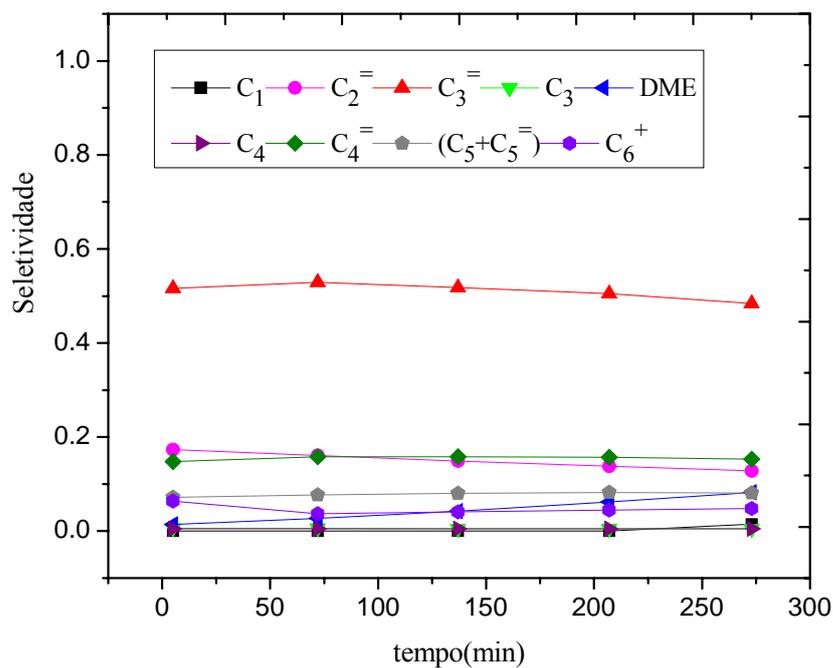


Figura 4.35: Variação da seletividade ao longo da reação sobre a amostra 4PHZ(30).  
 Conversão inicial =  $91 \pm 6\%$ .  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $p\text{MeOH} = 0,083\text{atm}$ .

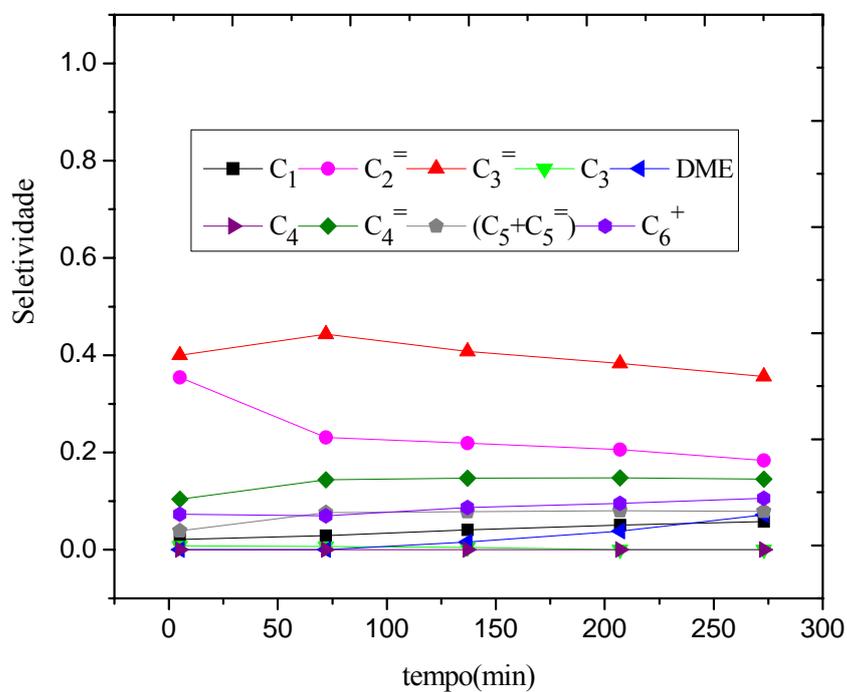


Figura 4.36: Variação da seletividade ao longo da reação sobre a amostra 6PHZ(30).  
 Conversão inicial =  $91 \pm 6\%$ .  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $p\text{MeOH} = 0,083\text{atm}$ .

Observa-se que a incorporação de 1% ou 2% m/m de fósforo (amostras 1PHZ(30) e 2PHZ(30)), apesar de ter reduzido a densidade total de sítios (Brønsted, principalmente) e a força ácida dos sítios mais fortes, não teve efeitos significativos sobre a estabilidade da amostra frente à desativação catalítica. Com a introdução de maiores teores de fósforo (amostras 4PHZ(30) e 6PHZ(30)), os efeitos sobre as características ácidas e texturais foram mais importantes e determinaram uma maior resistência à desativação (maior estabilidade).

Na Tabela 4.7 estão apresentados os valores de distribuição molar dos produtos nos cinco minutos iniciais de reação para as amostras HZ(30) e xPHZ(30). Observa-se que, com exceção da amostra 4PHZ(30), a velocidade espacial necessária para se obter os mesmos níveis de conversão diminuiu com o aumento do teor de fósforo incorporado na zeólita, confirmando as observações anteriores de que a incorporação de fósforo reduz a atividade catalítica.

Tabela 4.7: Distribuição dos produtos (% molar) da reação para as amostras HZ(30) e xPHZ(30). Isoconversão inicial=91 ± 6%, T=500°C, pMeOH=0,083atm.

	HZ(30)	1PHZ(30)	2PHZ(30)	4PHZ(30)	6PHZ(30)
WHSV (h <sup>-1</sup> )	33,1	22,8	19,2	19,6	3,3
X <sub>MeOH</sub> (%)	97	85	95	89	97
CH <sub>4</sub>	0	3	2	0	2
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	16	22	25	16	34
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	52	33	42	48	39
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2	3	2	1	1
DME	0	2	0	1	0
C <sub>4</sub>	2	2	2	0,5	0
C <sub>4</sub> <sup>-</sup>	16	10	11	14	10
(C <sub>5</sub> +C <sub>5</sub> <sup>-</sup> )	6	5	5	3	4
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	4	6	6	5	7

Ainda de acordo com a Tabela 4.7, os resultados obtidos mostram que, para todas as amostras estudadas, propeno e eteno foram identificados entre os principais produtos reacionais, acompanhados das frações C<sub>4</sub><sup>-</sup>(butenos), C<sub>4</sub>(butanos) , (C<sub>5</sub>+C<sub>5</sub><sup>-</sup>) (pentanos e pentenos) e C<sub>6</sub><sup>+</sup> (compostos com 6 ou mais átomos de carbono), além de quantidades pouco importantes de metano e propano. A formação de DME, intermediário na transformação do MeOH em olefinas, não foi observada ou se deu em quantidades pouco significativas dadas as conversões iniciais de MeOH altas.

Kaarsholm *et al.* (2007) estudaram a reação de transformação do metanol a 500°C sobre HZSM-5 (SAR=280) contendo 1,5% de fósforo, em conversão completa (99,9%). Os autores observaram que a formação de eteno e propeno foi 8,3 e 40%, respectivamente. A comparação destes resultados com os obtidos no presente trabalho, para teores de fósforo similares, sugere que formação de eteno é favorecida pela diminuição da razão  $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$  da zeólita, já que, no presente trabalho, o percentual molar de eteno para as amostras 1PHZ(30) e 2PHZ(30) foi cerca de três vezes o observado por Kaarsholm *et al.* (2007).

Considerando-se os trabalhos de Bjørgen *et al.* (2007), que propuseram que a formação do eteno e do propeno ocorreria por mecanismos diferentes, estes resultados sugerem que o aumento da SAR (e a conseqüente redução na densidade de sítios ácidos) reduz de modo importante as reações de ciclização e transferência de hidreto envolvidas na formação dos xilenos e trimetilbenzenos que, retidos no interior da estrutura porosa, são intermediários na formação do eteno. Como conseqüência, a formação de eteno é desfavorecida nas zeólitas com SAR elevado.

Com exceção da amostra 4PHZ(30), o aumento do teor de fósforo favoreceu à formação de eteno, particularmente para a amostra 6PHZ(30). Paralelamente, observa-se uma redução na formação de butenos, ( $\text{C}_4 + \text{C}_5^-$ ) e, principalmente, propeno. Propõe-se, assim que, para amostras com mesma SAR, a incorporação de fósforo reduza de modo mais significativo as taxas das reações de alquilação/craqueamento de olefinas associadas à formação do propeno. Deste modo, para níveis de conversões elevados, quando as espécies aromáticas intermediárias na formação de eteno já se encontram formadas no interior da estrutura porosa, a redução na força e densidade de sítios e também na área específica e o volume de poros associada à incorporação de fósforo tende a favorecer as reações relacionadas à formação do eteno.

A influência do teor de fósforo sobre os rendimentos em hidrocarbonetos e em olefinas leves (eteno + propeno), em condições de isoconversão de  $91 \pm 6\%$  e em ausência de coque (5 min de reação), pode ser avaliada a partir da Figura 4.37. Não se observa influência sobre o rendimento em hidrocarbonetos ( $R_{\text{HC}}$ ), que é função principalmente da conversão, enquanto o rendimento em olefinas leves (eteno + propeno) alcança valores na faixa entre 65-75%.

Para as amostras da série xPHZ(30), a relação molar propeno/eteno, em condições de isoconversão e ausência de coque (Figura 4.38), é inferior à da amostra original HZ(30),

exceto no caso da amostra 4PHZ(30), na qual observou-se um favorecimento à formação propeno frente ao eteno. Já para a amostra 6PHZ(30), a razão molar propeno/eteno diminui drasticamente. Tal comportamento pode ser associado à redução não só das características texturais e ácidas, mas também a redução da cristalinidade que conforme observado no item 4.1.3 e 4.1.4, respectivamente, foi bastante significativa para essa amostra.

Considerando-se os objetivos do presente trabalho, a impregnação de fósforo em níveis de 4 – 6% m/m origina amostras que, em condições de conversão completa de MeOH, são relativamente estáveis frente à desativação e levam à produção de eteno e propeno com rendimento próximo a 75%, com a zeólita contendo 6% de fósforo sendo mais seletiva a eteno.

Os resultados encontrados no presente trabalho apresentam tendências semelhantes às relatadas por Dehertog e Froment (1991). Estes autores estudaram a reação de conversão de metanol sobre zeólitas HZSM-5 com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  iguais a 100 e 200 impregnadas com 4% m/m de fósforo e verificaram que a adição de fósforo diminuía a atividade catalítica das zeólitas. Os rendimentos em produtos foram comparados a 480°C, em condições de isoconversão, tendo sido observado que a amostra com maior SAR e contendo 4% de fósforo foi a que apresentou maior rendimento em olefinas ( $\text{C}_2^=$ - $\text{C}_4^=$ ) com razão propeno/eteno de 3,5.

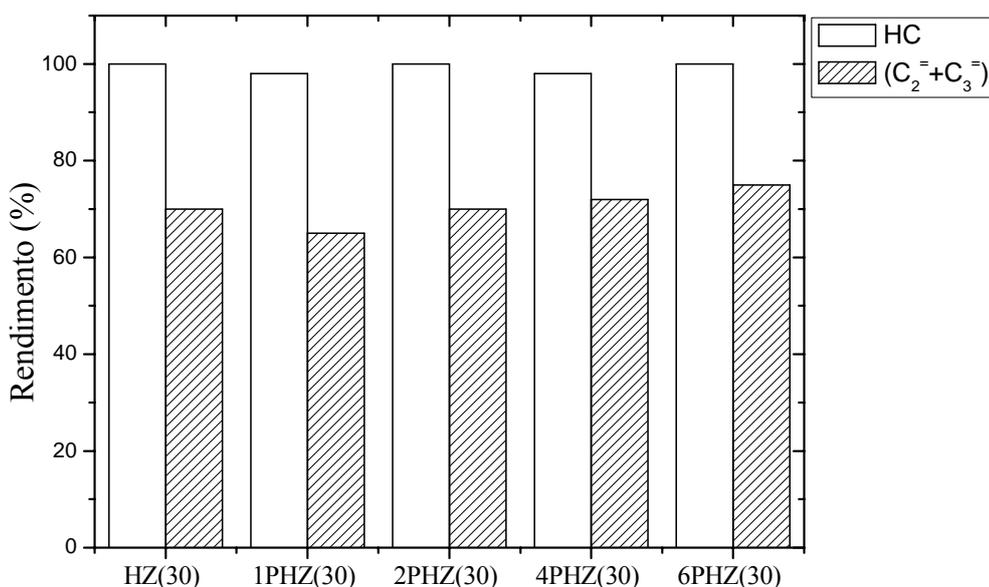


Figura 4.37: Variação do rendimento de hidrocarbonetos com o tempo de reação sobre as amostras HZ(30) original e xPHZ(30) em condições de isoconversão ( $91\pm 6\%$ ) e em ausência de coque.

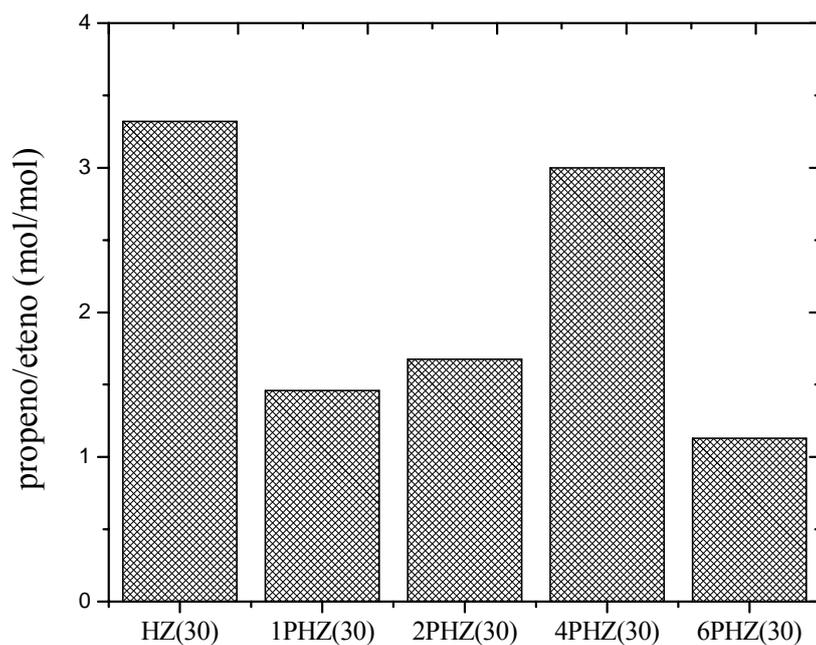


Figura 4.38: Variação da razão molar propeno/eteno com o tempo de reação sobre as amostras HZ(30) original e xPHZ(30) em condições de isoconversão ( $91 \pm 6\%$ ) e em ausência de coque.

Dentre as amostras incorporadas com fósforo, a 4PHZ(30) apresentou maior razão molar propeno /eteno e por isso esta foi escolhida para realizar o teste de longa duração nas mesmas condições realizadas quando em condição de isoconversão. Nas Figuras 4.39 e 4.40 estão apresentadas a variação da conversão de metanol e a variação da seletividade ao longo da corrida. Observa-se que a conversão de metanol diminui e a amostra 4PHZ(30) sofre uma perda de atividade ao redor de 30% nas primeiras 5 h de reação, estabilizando-se, em seguida, numa conversão média de 60%. Conforme a Figura 4.40, a amostra 4PHZ(30) é seletiva a propeno até aproximadamente 5h de reação, quando passa a ser seletiva à formação de DME (etapa 1).

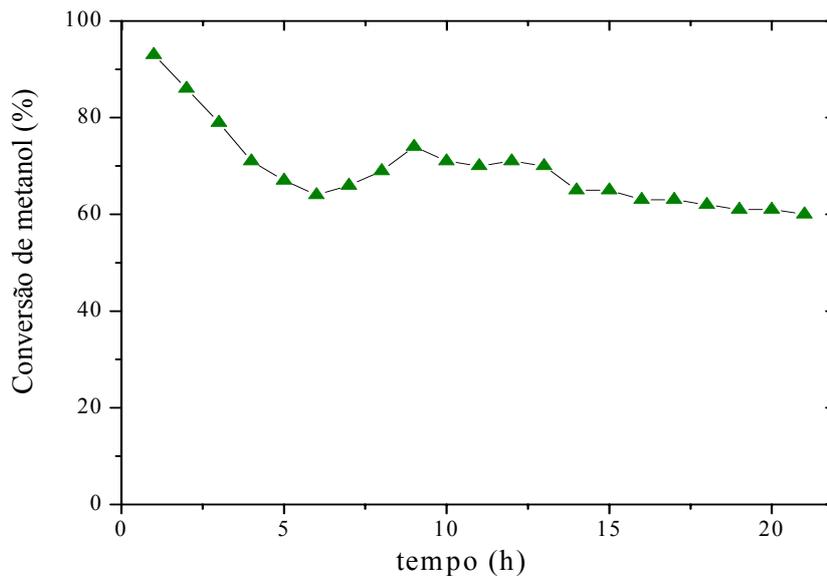


Figura 4.39: Variação da conversão de MeOH com o tempo de reação sobre a amostra 4PHZ(30). Conversão inicial=93%,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}}=0,083\text{atm}$ ,  $\text{WHSV}=18,33\text{h}^{-1}$ .

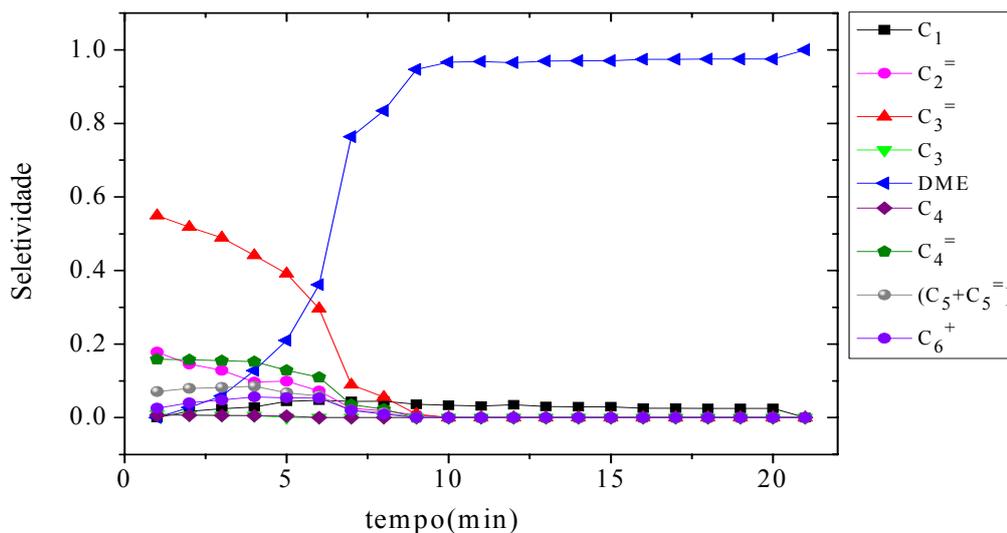


Figura 4. 40: Variação da seletividade com o tempo de reação sobre a amostra 4PHZ(30). Conversão inicial = 93%,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}}=0,083\text{atm}$ ,  $\text{WHSV}=18,33\text{h}^{-1}$ .

#### 4.2.2 Zeólitas HZSM-5 com Diferentes Razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

##### 4.2.2.1 Comparação da Performance Catalítica sob Condições Operacionais Idênticas

A variação da conversão de metanol em função do tempo de reação, empregando-se uma velocidade espacial igual a  $31\text{h}^{-1}$ , pressão parcial de metanol de  $0,083\text{atm}$  e temperatura de reação de  $500^{\circ}\text{C}$ , é apresentada na Figura 4.41 para as amostras HZ(30), HZ(80) e HZ(280).

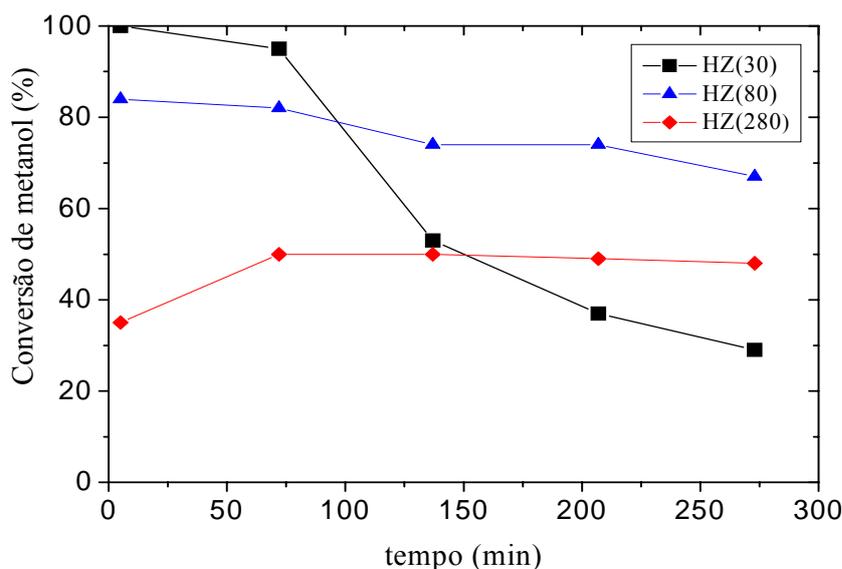


Figura 4.41: Variação da conversão de MeOH em função do tempo de reação para as amostras HZ(30), HZ(80) e HZ(280),  $t=500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}}=0,083\text{atm}$ ,  $\text{WHSV} = 31\text{h}^{-1}$ .

Os resultados obtidos indicam que quanto maior a SAR da zeólita menor a sua atividade catalítica (menor conversão inicial de metanol), porém maior a sua resistência à desativação pelo coque. Chang *et al.* (1984) também observaram uma diminuição na conversão de metanol com o aumento da SAR. Os autores utilizaram zeólitas HZSM-5 com SAR iguais a 70, 142, 500 e 1670 à  $500^{\circ}\text{C}$  sob pressão atmosférica.

Um aspecto importante a destacar é o ligeiro aumento na conversão de metanol seguido de estabilização da atividade observada para a amostra HZ(280) nas condições exploradas. Tendo em vista que as diferenças entre as características texturais das amostras com diferentes SAR são pouco significativas (item 4.1.3), estes resultados devem estar associados às suas características de densidade e distribuição de força de sítios ácidos. Assim, com base na caracterização ácida das zeólitas (item 4.1.4) observa-se que quanto maior a densidade de sítios ácidos, maior a atividade catalítica, não apenas para as reações em transformação do metanol em olefinas, mas também para aquelas associadas à transformação destas em precursores de coque, responsáveis pela desativação do catalisador.

As Figuras 4.42 a 4.44 mostram a variação da seletividade aos produtos ao longo da reação para cada uma das amostras. A análise dos resultados para as amostras HZ(80) (Figura 4.43) e, principalmente, HZ(30) (Figura 4.42), indica queda na obtenção de olefinas e aumento na formação de DME ao longo do tempo. Para a amostra HZ(30), observa-se que, ao final de 4,5 h de reação, a conversão de MeOH caiu de 100% para aproximadamente 30%,

indicando profunda desativação. Ao final desse tempo, a atividade catalítica da zeólita restringiu-se à transformação do MeOH em DME.

Considerando-se o esquema reacional simplificado para a transformação de metanol em hidrocarbonetos apresentado anteriormente (Figura 4.30), os resultados de variação da seletividade ao longo da reação sugerem, que, também para esta série de amostras, a formação de coque afeta principalmente as etapas 2 e 3.

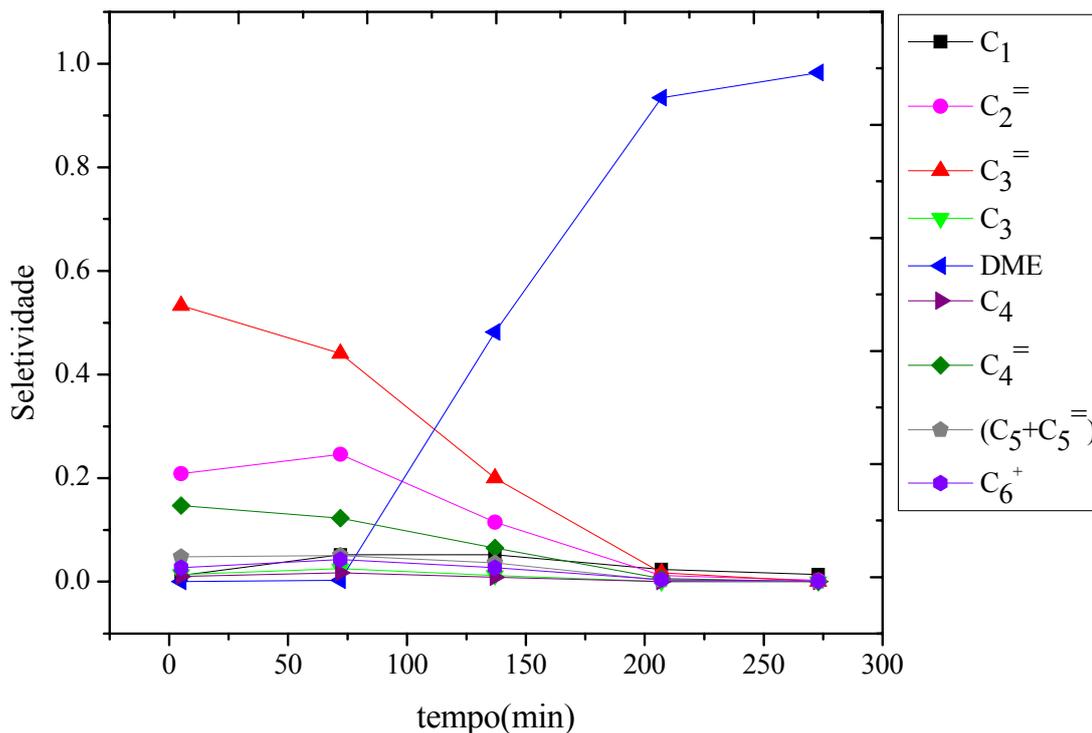


Figura 4. 42: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação para a amostra HZ(30).  $X_{\text{MeOH}}$  inicial = 100%,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}} = 0,083\text{atm}$ ,  $\text{WHSV} = 31\text{H}^{-1}$ .

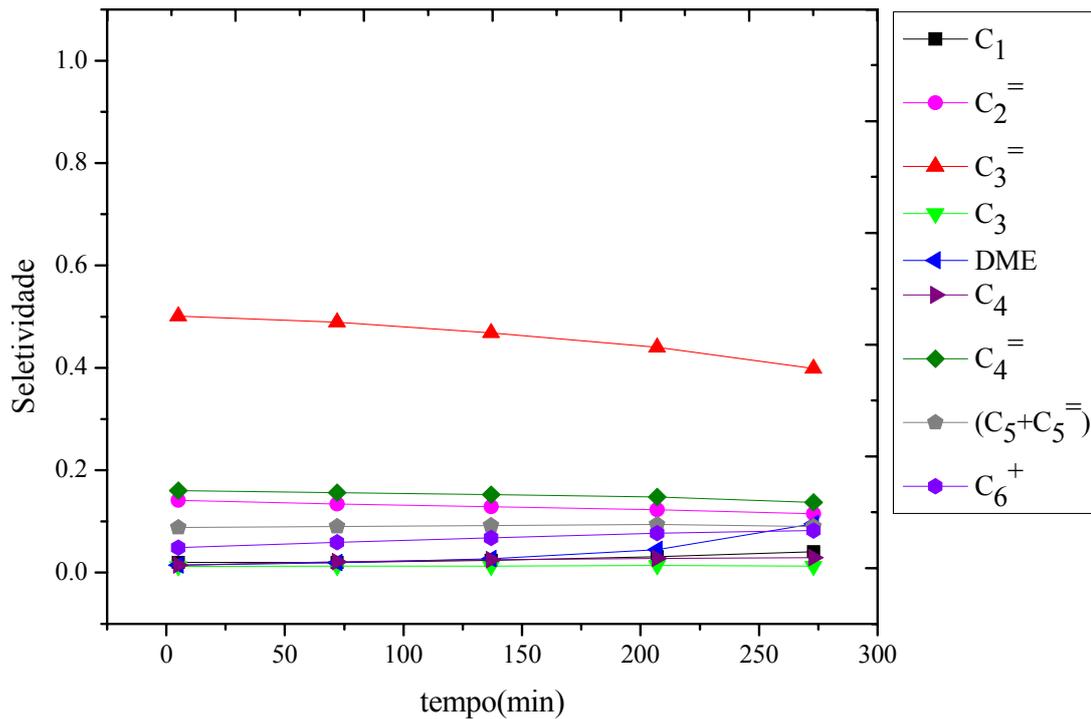


Figura 4.43: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação para a amostra HZ(80).  $X_{\text{MeOH}}$  inicial = 84%,  $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}}=0,083\text{atm}$ ,  $\text{WHSV}=31\text{h}^{-1}$ .

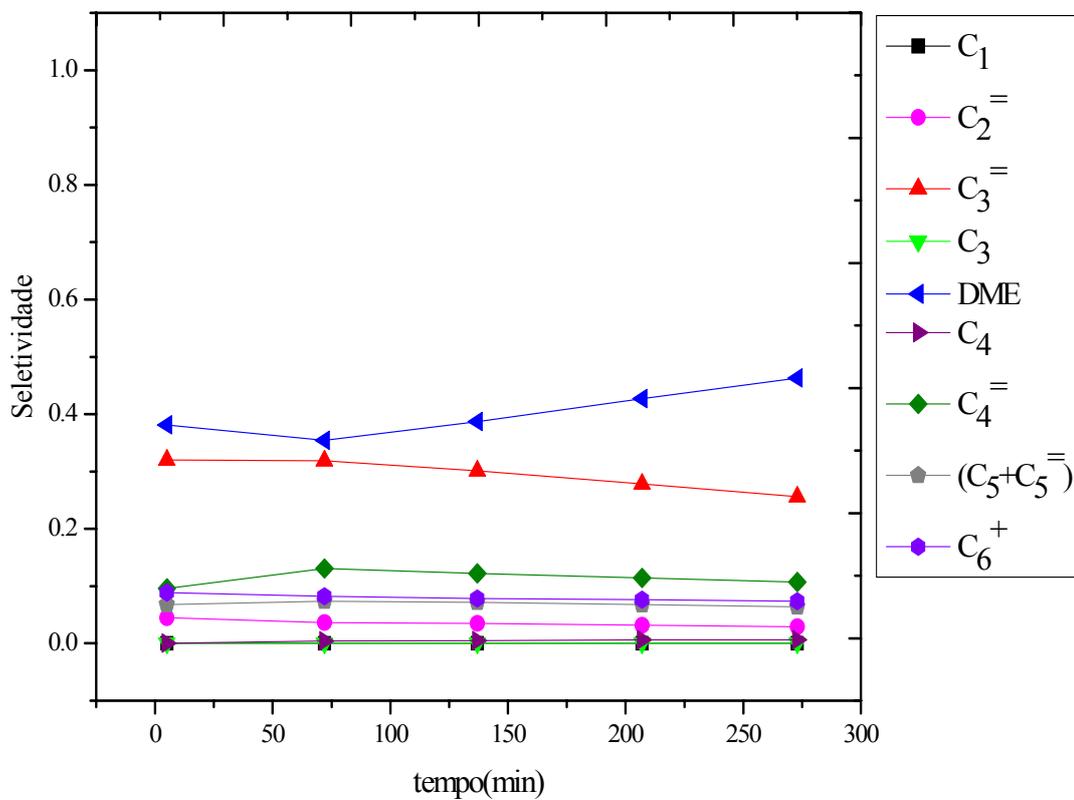


Figura 4.44: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação para a amostra HZ(280).  $X_{\text{MeOH}}$  inicial = 42%,  $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}}=0,083\text{atm}$ ,  $\text{WHSV}=31\text{h}^{-1}$ .

Como mencionado anteriormente, comparações envolvendo a seletividade aos produtos da reação, para as três amostras, devem ser analisadas com cautela, dados os diferentes níveis de conversão alcançados e de teores de coque depositados. Assim, para avaliar o efeito da SAR sobre a seletividade da reação de transformação do metanol em olefinas, optou-se por comparar o desempenho catalítico das amostras em condições de isoconversão inicial. Tendo em vista se tratar de um processo de interesse comercial, as seletividades foram comparadas para níveis de conversão elevados ( $91 \pm 6\%$ ).

#### 4.2.2.2 Comparação da Performance Catalítica sob Condições de Isoconversão Inicial

A Figura 4.45 compara a variação da conversão de MeOH ao longo da reação para os experimentos em condições de isoconversão inicial. Observa-se que as tendências à desativação são similares às observadas nos experimentos realizados na mesma velocidade espacial, isto é, quanto maior a densidade de sítios ácidos (menor valor de SAR) maior a desativação apresentada pelo catalisador.

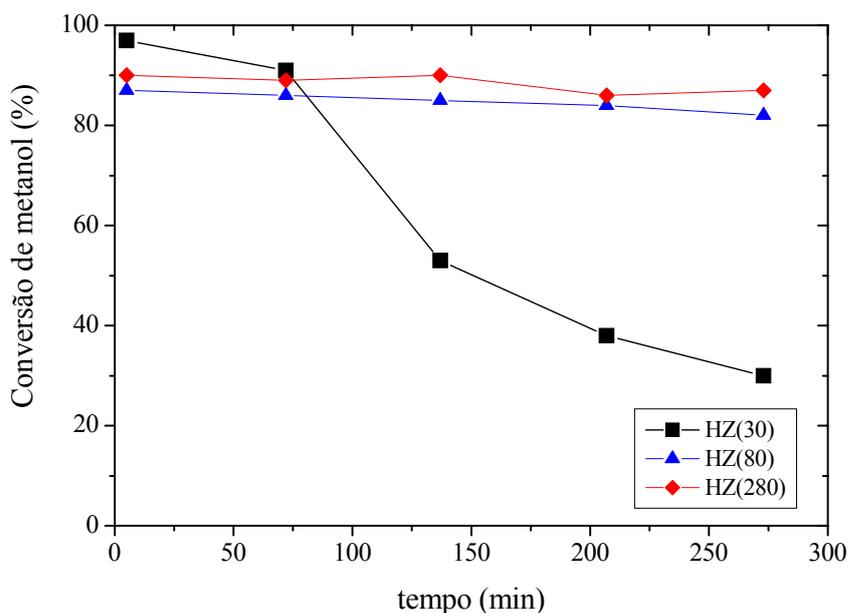


Figura 4.45: Variação da conversão de MeOH com o tempo de reação sobre as amostras HZ(30), HZ(80) e HZ(280). Isoconversão inicial =  $91 \pm 6\%$ ,  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}} = 0,083\text{atm}$ .

As Figuras 4.46 a 4.48 mostram a influência do tempo de reação sobre a seletividade aos produtos. Como observado na Figura 4.45 para a conversão do MeOH, a resistência das zeólitas à desativação aumenta significativamente com o aumento da SAR. Para a amostra HZ(30) (Figura 4.46), observa-se que a formação de propeno diminui com o aumento do tempo de reação e, a partir do terceiro ponto (137 minutos de reação) a amostra HZ(30) torna-

se seletiva à formação de DME, devido à deposição de coque. Por outro lado, as amostras HZ(80) e HZ(280) não apresentaram tal comportamento, evidenciando alta estabilidade durante 4,5h de reação.

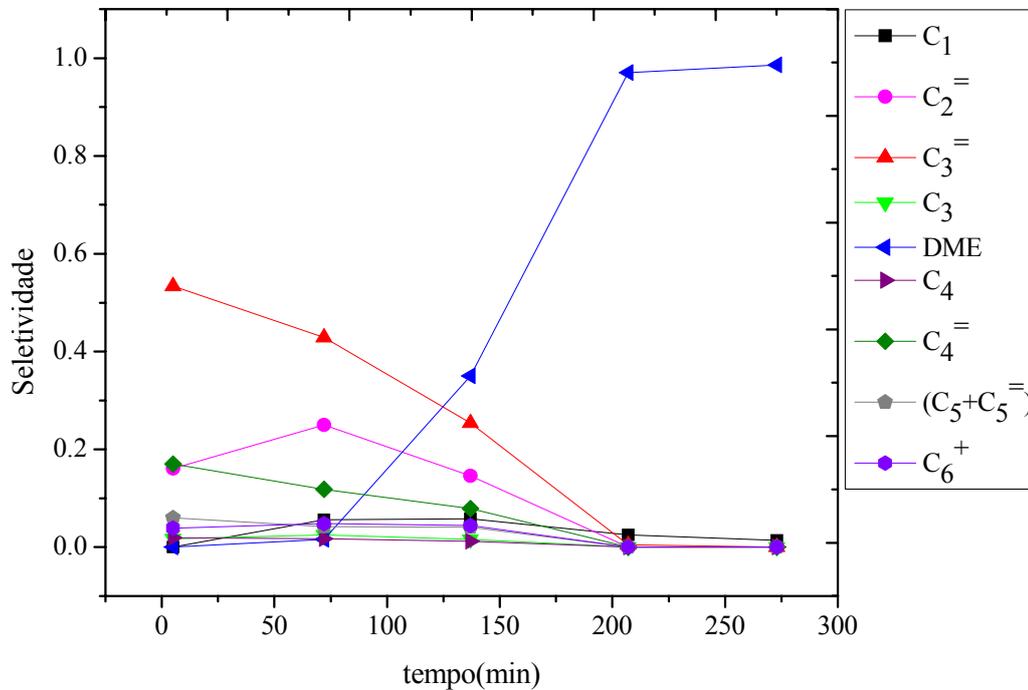


Figura 4.46: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre a amostra HZ(30). Isoconversão inicial =  $91 \pm 6\%$ .  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}} = 0,083\text{atm}$ .

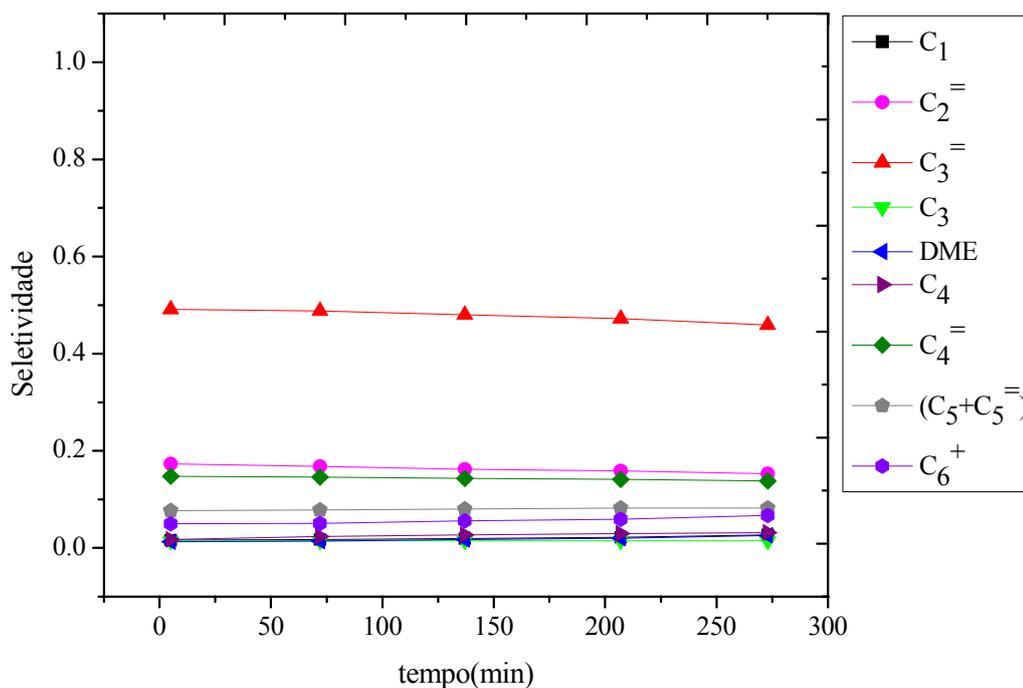


Figura 4.47: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre a amostra HZ(80). Isoconversão inicial =  $91 \pm 6\%$ .  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}} = 0,083\text{atm}$ .

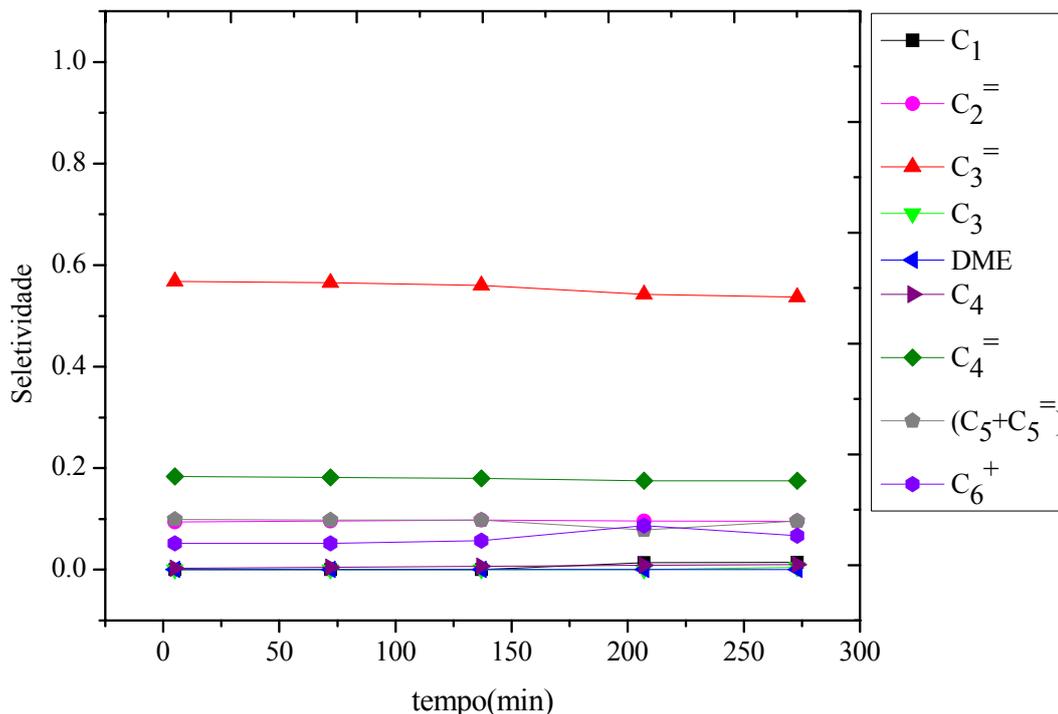


Figura 4.48: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre a amostra HZ(280). Isoconversão inicial =  $91 \pm 6\%$ .  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}} = 0,083\text{atm}$ .

Tendo em vista a desativação apresentada pela amostra HZ(30) em relação à HZ(80) e HZ(280), o efeito da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (SAR) sobre a seletividade foi comparado para o tempo de reação de 5 min ( $91 \pm 6\%$ ), caracterizando condições de isoconversão em ausência de formação de coque.

Na Tabela 4.8 é apresentada a distribuição dos produtos no início da reação ( $t = 5$  min) para as amostras com diferentes SAR, bem como as velocidades espaciais utilizadas. Observa-se que, como esperado, a velocidade espacial necessária para se obter os mesmos níveis de conversão diminuiu com o aumento da SAR. Esse comportamento está associado não só à menor densidade total de sítios ácidos como também à menor concentração de sítios ácidos de Brønsted apresentada pela amostra contendo maior SAR (HZ(280)). Dehertog e Froment (1991) estudaram o efeito da razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  empregando catalisadores ZSM-5 e também observaram que, com o aumento da SAR, o tempo espacial necessário para obter conversões altas na reação de transformação de metanol em olefinas era maior.

A análise dos resultados da Tabela 4.8 mostra que, para todas as amostras estudadas, propeno é o principal produto formado, acompanhado do eteno e das frações  $\text{C}_4^=$  (butenos),

C<sub>4</sub>(butanos), (C<sub>5</sub>+C<sub>5</sub><sup>=</sup>) (pentanos e pentenos) e C<sub>6</sub><sup>+</sup> (compostos com 6 ou mais átomos de carbono), além de quantidades pouco importantes de metano e propano. A formação de DME, intermediário na transformação do MeOH em olefinas, não foi observada ou se deu em quantidades pouco significativas no caso de conversões iniciais de MeOH altas. Isto resulta, nos 5 minutos iniciais de reação e para as três zeólitas em análise, num rendimento a hidrocarbonetos (R<sub>HC</sub>) ao redor de 100%, dos quais aproximadamente 70% são associados à produção de olefinas leves (Figura 4.49).

Tabela 4.8: Influência da razão SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (SAR) na distribuição dos produtos (% molar).  
Isoconversão inicial=91 ± 6%, T=500°C, pMeOH=0,083atm.

	HZ(30)	HZ(80)	HZ(280)
WHSV (h <sup>-1</sup> )	33,1	21,0	12,4
X <sub>MeOH</sub> (%)	97	87	90
CH <sub>4</sub>	0	1,4	0
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	16	15	8
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	52	43	51
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	2	1	0
DME	0	1	0
C <sub>4</sub>	2	1	0
C <sub>4</sub> <sup>=</sup>	16	13	16
(C <sub>5</sub> +C <sub>5</sub> <sup>=</sup> )	6	7	9
C <sub>6</sub> <sup>+</sup>	4	4	5

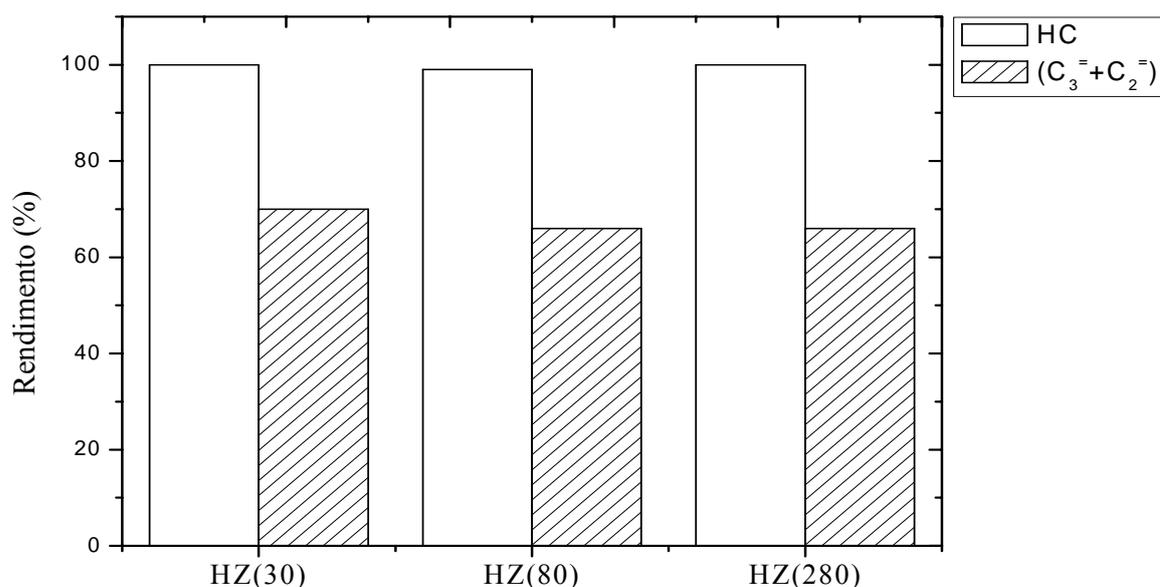


Figura 4.49: Rendimento em HC e em olefinas leves na transformação do MeOH sobre as zeólitas HZ(30), HZ(80) e HZ(280) em condições de isoconversão ( $91 \pm 6\%$ ) e em ausência de coque ( $t = 5\text{min}$ ).

Da Tabela 4.8 também se observa que, quanto maior a SAR da zeólita, menor a formação de eteno, porém nota-se um favorecimento à formação de compostos (C<sub>5</sub>+C<sub>5</sub><sup>-</sup>). CHANG *et al.*(1984) também observaram que, a 500°C e com zeólitas HZSM-5 (SAR= 70, 142, 500 e 1670), a redução na SAR acarretou a diminuição da formação de eteno e que, em contrapartida, aumentou a formação de pentenos. Tendo em vista que a formação de propeno permaneceu aproximadamente constante, estes resultados traduzem-se em um aumento da razão molar propeno/eteno com o aumento da SAR (Figura 4.50).

A redução da formação de eteno em zeólitas com SAR elevada pode ser explicada com base no mecanismo reacional proposto por BjØrgen *et al.* (2007) para a reação catalisada por HZSM-5, como discutido no item 4.2.1.2. O aumento da SAR (e a conseqüente redução na densidade de sítios ácidos) reduziria de modo importante as reações envolvidas na formação dos xilenos e trimetilbenzenos intermediários na formação do eteno, reduzindo, conseqüentemente, a produção desta olefina.

Continuando a análise da Tabela 4.8, nota-se que a formação de propeno, butenos e da fração C<sub>6</sub><sup>+</sup> parece não depender das mudanças nas propriedades ácidas, isto é, com o aumento da SAR não houve variação significativa na formação destas frações. Tal comportamento foi similar ao reportado por Dehertog e Froment (1991).

Analisando de forma geral o comportamento catalítico das amostras com diferentes SAR à luz dos resultados de caracterização físico-química, constata-se que os resultados da avaliação catalítica podem ser explicados em função das propriedades ácidas das amostras,

tendo em vista não terem sido significativas as diferenças entre as suas características texturais. A avaliação conjunta dos resultados de DTP de  $\text{NH}_3$  e de espectrometria no IV com adsorção de piridina indicou que, com o aumento da SAR, ocorre uma redução na densidade total de sítios ácidos das amostras, particularmente daqueles associados à acidez de Brønsted. Além disso, a fração dos sítios ácidos fortes diminui com o aumento da SAR. Aparentemente, estes efeitos reduzem as reações envolvidas na transformação das olefinas  $\text{C}_3^=$  -  $\text{C}_5^=$  em aromáticos e parafinas pesadas, bem como nos precursores de coque.

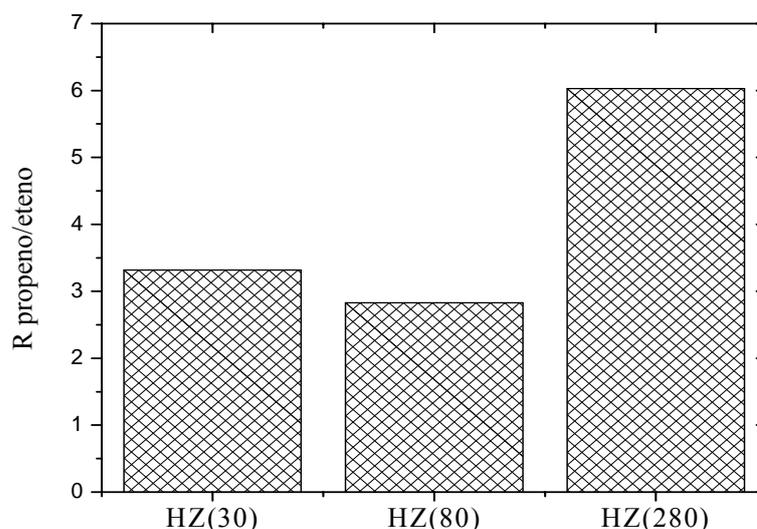


Figura 4.50: Relação molar propeno/eteno na transformação do MeOH sobre as zeólitas HZ(30), HZ(80) e HZ(280) em condições de isoconversão ( $91 \pm 6\%$ ) e em ausência de coque ( $t = 5$  min).

#### 4.2.2.3 Avaliação da Estabilidade da Amostra HZ(280) - teste de longa duração

Considerando a melhor performance apresentada pela amostra HZ(280) na transformação do MeOH em olefinas, foi realizado um teste de longa duração empregando-se as mesmas condições experimentais utilizadas no teste em condição de isoconversão. A Figura 4.51 mostra a variação da conversão de metanol ao longo de 30 h de reação, enquanto a Figura 4.52 mostra a variação da seletividade ao longo da reação.

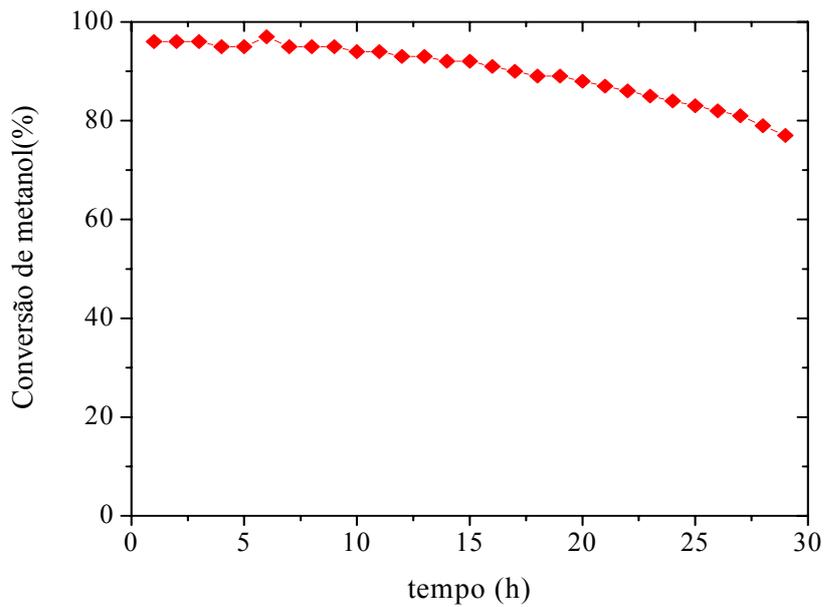


Figura 4.51: Variação da conversão de MeOH com o tempo de reação sobre a amostra HZ(280).  
 $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}}=0,083\text{atm}$ ,  $\text{WHSV}=11,76\text{h}^{-1}$ .

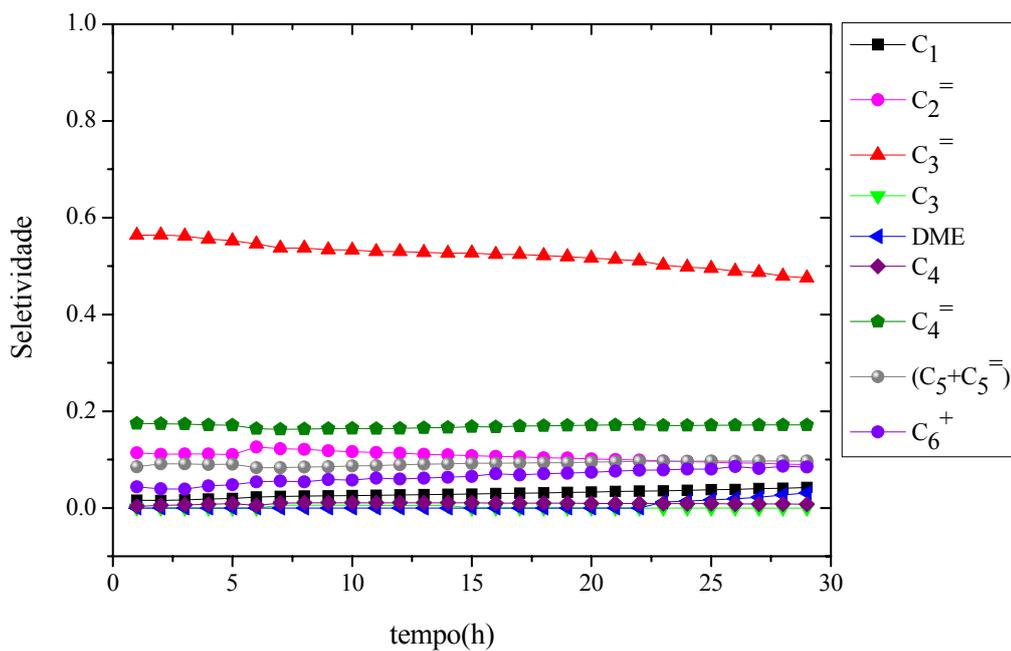


Figura 4.52: Variação da seletividade aos produtos ao longo da reação sobre a amostra HZ(280).  
 $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}}=0,083\text{atm}$ ,  $\text{WHSV}=11,76\text{h}^{-1}$ .

Observa-se que a conversão de metanol sofreu uma pequena desativação durante as 30 h de teste, com queda na conversão inferior a 20% nesse período. Em relação à seletividade aos

produtos formados, a amostra HZ(280) permanece seletiva principalmente a propeno, sendo os principais subprodutos, em ordem de importância: butenos, eteno e (C<sub>5</sub>+C<sub>5</sub><sup>-</sup>).

Assim, o teste de longa duração indicou que, nas condições estudadas, a amostra HZ(280) apresenta características adequadas à transformação do metanol em olefinas leves; mostrando alta estabilidade (baixa desativação) e seletividade a propeno. Apresenta, desta forma, potencial para uso em processos comerciais de conversão do metanol a propeno (MTP).

#### 4.2.2.4 Efeito da Conversão sobre a Seletividade aos Produtos Formados - amostra HZ(280)

A conversão exerce influência significativa sobre a distribuição dos produtos da reação de conversão de metanol em olefinas leves (KAARSHOLM *et al.*, 2007; CHANG *et al.*, 1984). Considerando que a conversão de um dado reagente varia proporcionalmente ao tempo espacial, as correlações entre a seletividade aos produtos e o tempo espacial ou a conversão são similares. Segundo Chang *et al.* (1984), que verificaram a existência de uma relação entre a acidez de Brønsted presente no catalisador e o tempo espacial para atingir um determinado nível de conversão de metanol e de distribuição de produtos, a seletividade a olefinas leves era favorecida pelo uso de tempos espaciais maiores, ou seja, a conversões mais elevadas. A variação da distribuição dos produtos de reação em função da conversão permite, também, a obtenção de informações sobre as rotas reacionais envolvidas na reação, uma vez que a partir destas figuras é possível se deduzir a natureza cinética dos produtos formados, como proposto por Abbot e Wojciechowski (1984).

Assim, o efeito da conversão sobre a distribuição dos produtos da reação catalisada pela zeólita HZ(280) foi estudado. Os testes catalíticos foram efetuados em temperaturas de reação de 500°C e pressão parcial de metanol de 0,083 atm, variando-se o tempo espacial por variações na massa de catalisador e/ou na vazão de alimentação de metanol. Para evitar possíveis influências da presença de coque foram considerados apenas os pontos correspondentes a 5 min de reação. Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4.53 e 4.54.

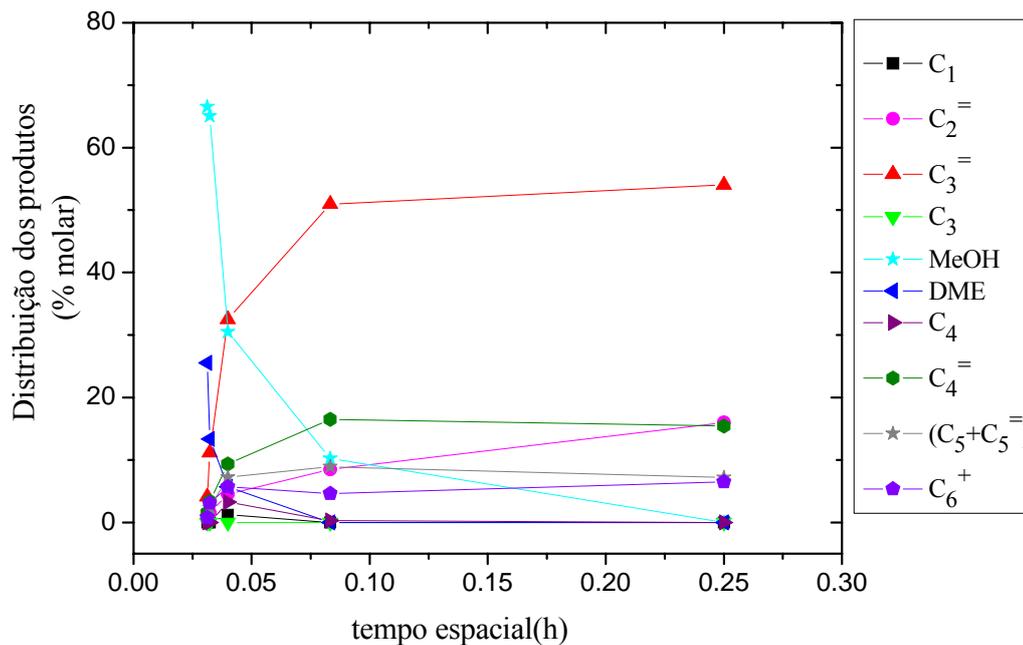


Figura 4.53: Distribuição dos produtos (% molar) para HZ(280) em função do tempo espacial  $\tau$  (h).  
 $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}}=0,083$  atm.

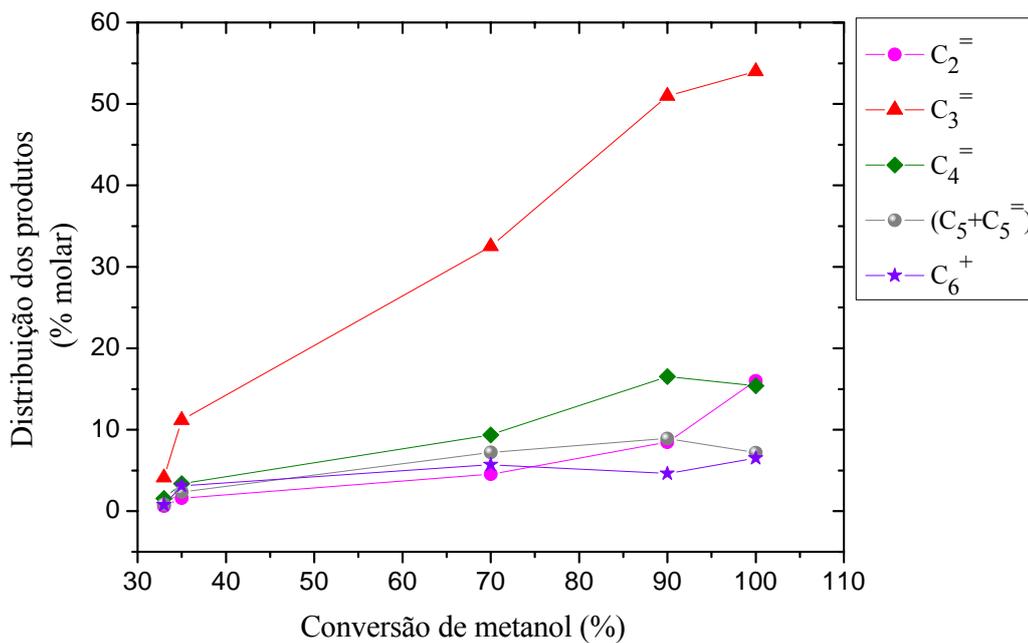


Figura 4.54: Distribuição dos produtos (% molar) para HZ(280) em função da conversão de metanol (%).  $T=500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}}=0,083$  atm.

Os resultados obtidos mostraram que a formação de olefinas, eteno, propeno e até mesmo butenos, aumenta continuamente a partir de 35% de conversão. Por outro lado, a formação de eteno é favorecida apenas em conversões muito mais elevadas, embora butenos e, principalmente, propeno sejam sempre predominantes.

Alguma inferência pode ser feita com relação ao mecanismo reacional, considerando-se a distribuição dos produtos mostrada na Figura 4.54 e o estudo realizado por Bjørgen *et al.* (2007). Segundo os autores, as olefinas leves, eteno e propeno, são provenientes de mecanismos diferentes. A partir de experimentos com metanol com carbono marcado isotopicamente ( $^{13}\text{C}$ ), os autores concluíram que o propeno e as olefinas  $\text{C}_4\text{-C}_6$  são formados por meio de um mecanismo que envolve etapas de metilação de olefinas leves (que não o eteno) seguida de craqueamento das espécies formadas. Por outro lado, o eteno seria formado a partir de metilbenzenos di-, tri- ou tetra substituídos retidos no interior da estrutura porosa da zeólita (provavelmente nas interseções entre os canais retos e os sinuosos).

A distribuição dos produtos observada na Figura 4.54 mostra-se consistente com esta proposta de mecanismos reacionais. Dada a baixa densidade de sítios da zeólita ( $\text{SAR} = 280$ ), ocorre uma redução importante das reações de ciclização e transferência de hidreto envolvidas na formação dos xilenos e trimetilbenzenos que, retidos no interior da estrutura porosa, são intermediários na formação de eteno. Como consequência, estas espécies só se formam em quantidades importantes em conversões elevadas, o mesmo ocorrendo com o eteno.

#### *4.2.3 Avaliação dos Efeitos das Condições Experimentais Visando a Maximização da Produção de Olefinas Leves*

Com base no conjunto de resultados dos testes catalíticos, foi selecionada a amostra HZ(280) como a mais promissora para a investigação dos efeitos das condições reacionais visando a maximização da produção de olefinas leves. Esta amostra apresentou tanto alta estabilidade como também foi seletiva à formação de olefinas.

Para avaliar a influência das variáveis independentes (pressão parcial de metanol, temperatura de reação) elaborou-se um planejamento fatorial do tipo Box-Benhenken  $3^2$ , totalizando nove experimentos, os quais foram executados aleatoriamente e sem réplicas. As Figuras 4.55, 4.56 e 4.57 apresentam a distribuição em base molar (%) de produtos formados no início da reação (ausência de desativação), em condições de isoconversão inicial, enquanto a Tabela 4.9 mostra os valores de rendimento de olefinas leves (eteno e propeno), função resposta do planejamento realizado.

Tabela 4.9: Matriz do planejamento Box-Behnken com os resultados finais dos experimentos em condições de isoconversão ( $X_{\text{MeOH}} = 89 \pm 4 \%$ ).

Experimento	$X_1$ (atm)	$X_2$ (°C)	R (%)
1	0,038	400	68
2	0,083	400	60
3	0,123	400	58
4	0,038	500	71
5	0,083	500	66
6	0,123	500	64
7	0,038	540	60
8	0,083	540	60
9	0,123	540	59

$X_1$ : pressão parcial de MeOH (atm);  $X_2$ : temperatura de reação (°C); R (%): Rendimento de olefinas.

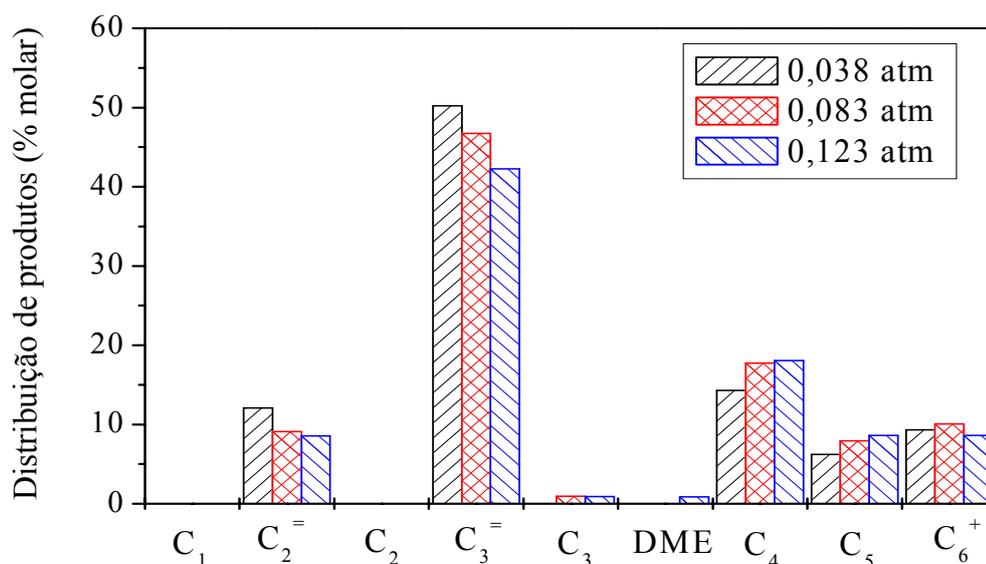


Figura 4.55: Distribuição de produtos em função de pMeOH a 400°C.  $WHSV(0,038\text{atm})=1,45\text{h}^{-1}$ ,  $WHSV(0,083\text{atm})=9,81\text{h}^{-1}$ ,  $WHSV(0,123\text{atm})=12,93\text{h}^{-1}$ .

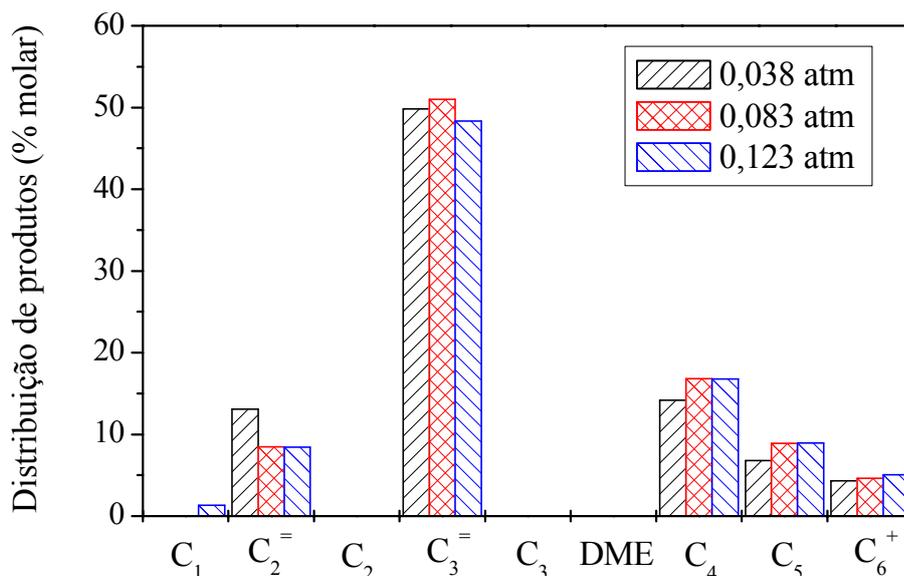


Figura 4.56: Distribuição de produtos em função de pMeOH a 500°C.  $WHSV(0,038\text{atm})=3,02\text{h}^{-1}$ ,  $WHSV(0,083\text{atm})=12,38\text{h}^{-1}$ ,  $WHSV(0,123\text{atm})=34,95\text{h}^{-1}$ .

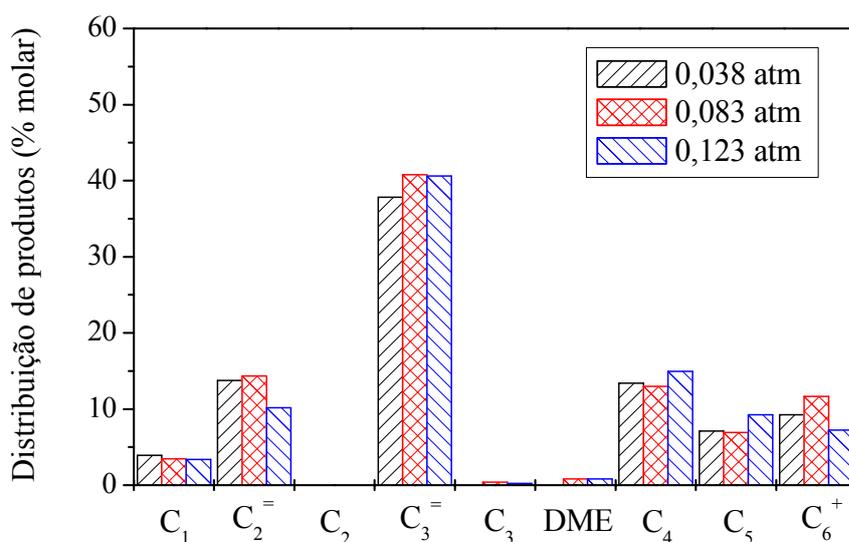


Figura 4.57: Distribuição de produtos em função de pMeOH a 540°C.  $WHSV(0,038\text{atm})=7,70\text{h}^{-1}$ ,  $WHSV(0,083\text{atm})=19,47\text{h}^{-1}$ ,  $WHSV(0,123\text{atm})=49,98\text{h}^{-1}$ .

De acordo com a matriz do planejamento (Tabela 4.9), os maiores rendimentos em olefinas (eteno e propeno) foram encontrados nos experimentos 1, 4 e 5, realizados a 400°C e 500°C com pressão parcial de metanol de 0,038 e 0,083 atm.

Em função dos resultados obtidos a partir da distribuição molar dos produtos apresentados nas Figuras 4.55, 4.56 e 4.57, propeno e eteno foram identificados entre os principais produtos reacionais, acompanhado das frações C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> e C<sub>6</sub><sup>+</sup> (compostos com 6 ou

mais átomos de carbono). Já o etano, propano e DME estiveram ausentes ou foram detectados em quantidades pouco significativas.

Analisando a Figura 4.55, a 400°C e pressões parciais de metanol variadas, observa-se que a formação de propeno foi favorecida a pressões parciais menores assim como a formação de eteno. Comportamento contrário foi observado para formação das frações C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub>. Nestas condições, metano não foi identificado entre os produtos da reação.

A 500°C (Figura 4.56), não foi observada uma tendência à formação de propeno com a variação da pressão parcial de metanol, no entanto, a formação eteno continuou sendo favorecida a pressões parciais menores. A formação das frações C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> teve comportamento similar ao encontrado a 400°C, porém a formação de compostos com 6 ou mais átomos de carbono (C<sub>6</sub><sup>+</sup>) diminuiu. Segundo Dehertog e Froment (1991), a formação de compostos aromáticos na reação de conversão de metanol em olefinas tende a diminuir com o aumento da temperatura.

Em relação aos resultados obtidos a 540°C (Figura 4.57), observa-se que a formação de eteno, além de continuar sendo favorecida a pressões parciais menores, mostrou um leve incremento. Segundo Chen *et al.* (2004) que avaliaram a influência da temperatura da reação na faixa de 400 a 550°C empregando como catalisador a peneira molecular do tipo silicoaluminofosfato, a formação de eteno seria favorecida a temperaturas altas em detrimento da formação de propeno. Assim, no presente trabalho apesar do catalisador ser diferente, também se verificou que a formação de propeno diminuiu e foi favorecida a pressões parciais maiores. Metano foi identificado nas três pressões estudadas. Para os demais produtos não foi observado uma tendência com variação da pressão parcial de metanol.

Esses resultados mostram-se consistentes com os reportados por Chang *et al.* (1984), que exploraram temperaturas entre 400 e 500°C e pressões de MeOH entre 0,4 e 3 atm. A formação de olefinas C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub> apresentou um máximo a 500°C, como observado no presente trabalho, e foi favorecida pela redução da pressão parcial de MeOH.

Segundo Dehertog e Froment (1991), que avaliaram o efeito da temperatura de reação (320 a 480°C) na conversão de metanol em condição de isoconversão (100%) sobre HZSM-5 com SAR = 200, a maior formação de olefinas ocorreu a 480°C. Eles também investigaram a influência da pressão parcial de metanol (0,05 a 1 atm) nesta temperatura, relatando que, a formação de olefinas C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> é favorecida a pressões parciais de metanol menores.

Além desses autores, Tsoncheva e Dimitrova (2002) investigaram a reação de conversão do metanol em olefinas em condição de isoconversão (100%) sobre HZSM-5 com SAR = 200. Segundo os autores, a temperaturas entre 290 e 434°C e pressão parcial de MeOH de 0,015 atm, a formação de olefinas C<sub>2</sub> – C<sub>5</sub> era favorecida com o aumento da temperatura.

Portanto, com base na literatura e analisando os dados experimentais, o aumento da temperatura até certo valor (500°C) e a diminuição da pressão parcial de metanol favorecem a formação de olefinas leves.

A partir da matriz do planejamento apresentado na Tabela 4.9, utilizou-se o software *Statistica* versão 7.0 para obter um modelo que maximiza o rendimento de olefinas na reação de conversão de metanol. Inicialmente, tentou-se determinar os efeitos das variáveis independentes considerando todas as interações referentes aos termos linear e quadrático.

Com base nesta estimativa preliminar, ignoraram-se os termos referente à interação linear das variáveis X<sub>1</sub>×X<sub>2</sub>, à interação quadrática das variáveis X<sub>1</sub>×X<sub>2</sub> e a interação entre o termo linear da variável X<sub>1</sub> e o termo quadrático da variável X<sub>2</sub> uma vez que o valor, em módulo, desses coeficientes foram menor comparativamente aos outros coeficientes da equação de ajuste. As interações eliminadas foram utilizadas para estimar o erro experimental. Assim, foi possível estimar os efeitos que apresentaram importância significativa. A Tabela 4.10 mostra os efeitos e os níveis de significância bem como coeficientes de regressão determinados pelo novo modelo.

Tabela 4.10: Análise dos efeitos, significância estatística (p) e coeficientes de regressão obtidos do planejamento.

	Efeitos	Erro padrão	t(3)	valor p	Coefficientes de regressão	Erro padrão
<b>Média</b>	<b>64,09</b>	<b>0,71</b>	<b>90,33</b>	<b>0,000003</b>	<b>64,09</b>	<b>0,71</b>
X <sub>1</sub> (L)	-3,54	2,07	-1,70	0,186148	-1,77	1,04
X <sub>1</sub> (Q)	-3,01	1,80	-1,67	0,193905	-1,50	0,90
<b>X<sub>2</sub>(L)</b>	<b>-4,89</b>	<b>1,18</b>	<b>-4,13</b>	<b>0,025705</b>	<b>-2,44</b>	<b>0,59</b>
<b>X<sub>2</sub>(Q)</b>	<b>6,67</b>	<b>0,87</b>	<b>-7,66</b>	<b>0,004624</b>	<b>3,33</b>	<b>0,43</b>
<b>X<sub>1</sub>(Q).X<sub>2</sub>(L)</b>	<b>3,83</b>	<b>1,00</b>	<b>3,82</b>	<b>0,031597</b>	<b>1,92</b>	<b>0,50</b>

X<sub>1</sub>: pressão parcial de metanol (atm); X<sub>2</sub>: temperatura de reação (°C); L: efeito linear; Q: efeito quadrático; estatisticamente significativo para um nível de confiança de 95%.

De acordo com a Tabela 4.10, os parâmetros com p < 0,05, destacados em negrito, apresentam significância estatística. Foram significativos os termos linear e quadrático da

temperatura de reação assim como a interação entre o termo quadrático da pressão parcial de metanol e o termo linear da temperatura de reação. A percentagem da variação explicada pelo modelo foi muito boa, cerca de 97%. Deste modo, conclui-se que o modelo se ajusta bem aos dados experimentais.

O modelo que representa o rendimento de olefinas em função das variáveis  $X_1$  (pressão parcial de metanol) e  $X_2$  (temperatura de reação) está demonstrado na equação abaixo.

$$\text{Rend}(\%) = (64,09 \pm 0,71) - (2,44 \pm 0,59)X_2 + (3,33 \pm 0,43)X_2^2 + (1,92 \pm 0,50)X_1^2 X_2$$

Através da curva de nível gerada pelo modelo (Figura 4.58), é possível visualizar a forte influência da temperatura e da pressão parcial de metanol na reação estudada. Segundo a literatura, a formação de olefinas leves pode ser favorecida pelo incremento da temperatura bem como pela diminuição da pressão parcial de metanol (DEHERTOG e FROMENT, 1991; CHANG *et al.*, 1984).

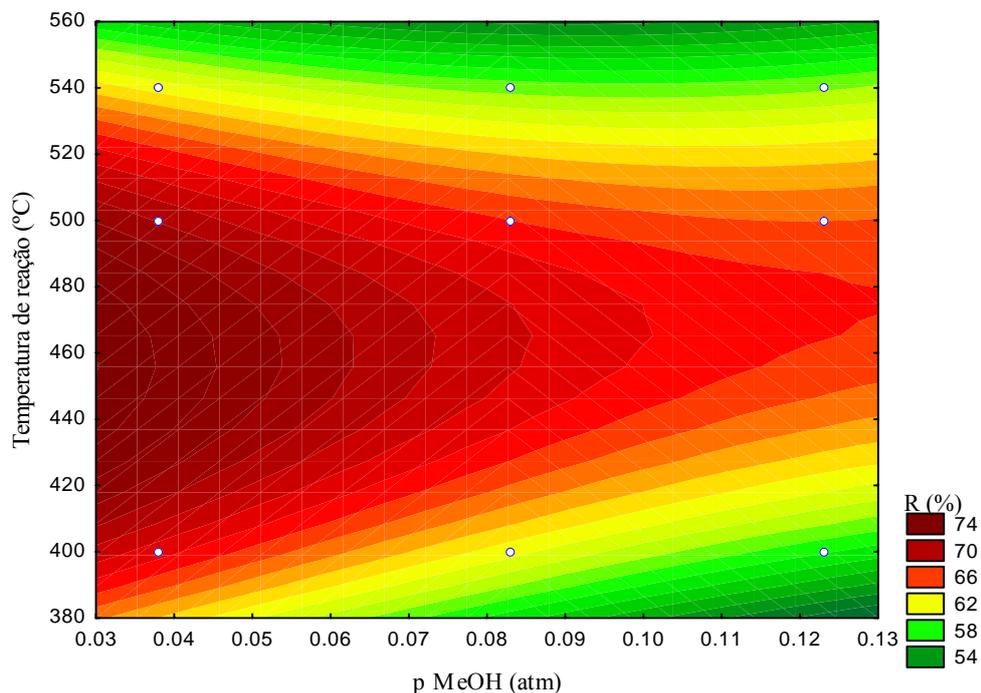


Figura 4.58: Curva de nível para a resposta rendimento de olefinas em função da pressão parcial de metanol e temperatura de reação.

Para determinar as condições que maximizam o rendimento de olefinas e otimizar as variáveis independentes foi construído o gráfico de desejabilidade, segundo Derringer e Suich (1980), definido de acordo com os valores limites de rendimento em olefinas de 58 e 71%,

obtidos dos dados experimentais. A Figura 4.59 apresenta os perfis dos valores preditos e a desejabilidade. O intervalo de desejabilidade está inserido entre (0,1). Como objetivo é maximizar a resposta, o desejável é que os valores estejam próximos de um.

Os quatro primeiros gráficos da Figura 4.59 mostram como a resposta (rendimento em  $C_3 = + C_2 =$ ) varia com as variáveis independentes (pMeOH e temperatura). Observa-se que o rendimento em olefinas é afetado pela variação da pressão parcial de metanol e temperatura de reação. Para valores de pressão parciais de metanol menores observa-se que o rendimento em olefinas tende a aumentar. No intervalo de pressão estudada, a pressão parcial de metanol que maximiza o rendimento em olefinas é 0,081. A Figura 4.59 mostra, também, a existência de uma faixa de temperatura ótima para a maximização da resposta estudada, como indicado pelos resultados experimentais. O rendimento em olefinas tende a aumentar com o incremento da temperatura até aproximadamente 480°C; a partir daí o rendimento em olefinas diminui.

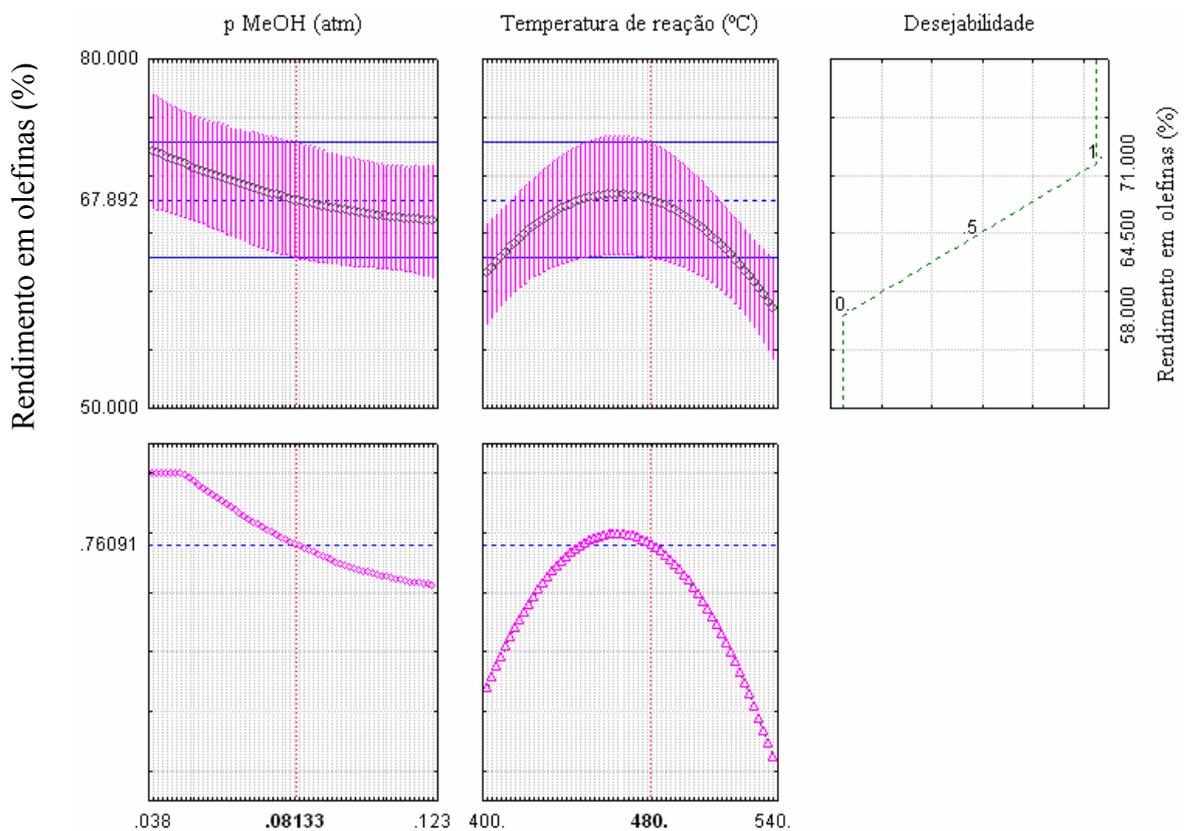


Figura 4.59: Perfis dos valores preditos e da desejabilidade para a resposta rendimento de olefinas em função da pressão parcial de metanol e temperatura de reação.

Assim, de acordo com o modelo proposto e as condições estudadas, para se obter um rendimento máximo de olefinas em torno de 68% e média quadrática do erro igual a 3,28,

recomenda-se empregar temperatura de reação a 480°C e pressão parcial de metanol de 0,081atm.

Com base nestes resultados, foi realizado o teste catalítico nas condições *ótimas* indicadas pelo modelo. A Figura 4.60 mostra a distribuição de produtos formados no início da reação (ausência de desativação), em base molar (%), para conversão inicial de MeOH de 93 %, temperatura de reação de 480°C e pressão parcial de metanol de 0,08 atm.

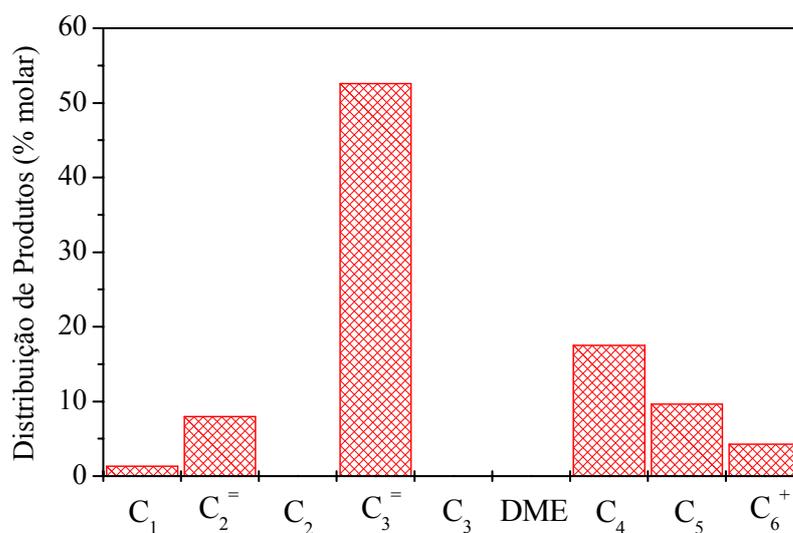


Figura 4.60: Distribuição de produtos a 480°C e pMeOH=0,08atm. Conversão inicial=93%, WHSV=10,98h<sup>-1</sup>.

A Figura 4.60 mostra que o propeno foi o principal produto da reação, sendo os principais subprodutos formados, em ordem de importância: eteno, acompanhados das frações de C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub> seguidos de quantidades menores de C<sub>6</sub><sup>+</sup> e metano. O rendimento de olefinas (eteno e propeno) obtido, nestas condições, foi de 65%, dentro da faixa prevista pelo modelo.

Uma vez identificadas às condições que maximizam o rendimento em olefinas, é possível valorizar os produtos da reação de transformação de metanol em olefinas leves, tratando-os como no processo LURGI's que utiliza HZSM-5 como catalisador para converter metanol em propeno (KOEMPEL e LIEBNER, 2007). Assim, do ponto de vista econômico e da aplicabilidade dos produtos obtidos podem ser feitas as seguintes considerações: (i) propeno e eteno são os principais produtos petroquímicos básicos, cuja demanda no Brasil, a partir de 2009, deve ultrapassar a oferta; (ii) butenos são matérias primas petroquímicas ou podem ser craqueados para produção de eteno e propeno; (iii) propano e butano podem ser incorporados ao GLP; (iv) dependendo da demanda, as correntes C<sub>5</sub><sup>+</sup> e C<sub>6</sub><sup>+</sup> podem ser adicionadas ao *pool* da gasolina ou novamente craqueadas para formar olefinas leves.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Os resultados dos testes catalíticos indicaram que as características ácidas e texturais das amostras de HZSM-5 estudadas influenciaram seu desempenho catalítico das mesmas frente à reação de transformação do metanol em olefinas.

A formação de olefinas leves foi fortemente influenciada pela razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (SAR). A zeólita com SAR mais elevado (HZ(280)) apresentou os resultados mais promissores em termos de estabilidade e rendimento em olefinas leves, particularmente propeno, evidenciando que uma menor densidade total de sítios ácidos favorece à produção de olefinas leves na transformação do metanol. Assim, esta amostra apresenta características ácidas e texturais adequadas para a condução da reação de interesse em processos que utilizam reatores de leito fixo, pois, em condições de conversão completa de MeOH, leva à formação de olefinas, particularmente propeno, com rendimento elevado e em ausência de desativação do catalisador.

A introdução de fósforo através da impregnação com ácido fosfórico acarretou redução na densidade total de sítios ácidos e também na força dos sítios mais fortes da zeólita HZ(30). Além disso, o aumento na quantidade incorporada deste elemento levou a uma redução significativa na área específica BET e no volume microporoso. Com relação ao desempenho catalítico das amostras, o aumento no teor de fósforo reduziu a atividade catalítica e aumentou a estabilidade frente à desativação, sem, no entanto, influenciar de modo importante o rendimento em hidrocarbonetos e em olefinas (eteno + propeno), em condições de conversão de MeOH elevada e ausência de coque.

As amostras 4PHZ(30) e 6PHZ(30), contendo fósforo em níveis de 4 – 6% em massa, em condições de isoconversão inicial de  $91 \pm 6$  % foram estáveis frente à desativação e produziram olefinas leves (eteno + propeno) com rendimento próximo a 75%. No entanto, enquanto a amostra 4PHZ(30) favoreceu a formação de propeno, o inverso foi observado com a amostra 6PHZ(30).

Tendo como objetivo a definição de um catalisador adequado para a produção de propeno a partir do metanol, em um processo empregando reatores de leito fixo, as amostras

HZ(280) e 4PHZ(30) foram selecionadas para avaliação em testes adicionais de longa duração, uma vez que apresentaram maior formação de propeno e maior estabilidade frente à desativação nos testes realizados. A amostra HZ(280) confirmou a elevada seletividade a olefinas, principalmente propeno, além de ter apresentando boa estabilidade durante trinta horas de reação. Por outro lado, a amostra 4PHZ(30) foi seletiva a propeno somente durante 5 h de reação, favorecendo, a partir de então, a formação de DME.

Diante desses resultados, a amostra HZ(280) foi escolhida como catalisador mais promissor dentre todos os investigados e foi utilizada no estudo voltado para a maximização da formação de olefinas a partir da investigação do efeito das condições operacionais: temperatura de reação e pressão parcial de metanol. Tendo em vista o interesse comercial do processo, este estudo foi feito mantendo-se a conversão do metanol sempre acima de 90%. Os resultados obtidos confirmaram que as condições operacionais empregadas influenciam o rendimento em olefinas leves.

A aplicação do planejamento fatorial do tipo Box-Behnken levou à proposição de um modelo que representou bem o rendimento de olefinas em função das variáveis pressão parcial de metanol e temperatura de reação. De acordo com o modelo proposto, na faixa de temperaturas estudadas, a maximização da formação de olefinas leves ocorreria a temperatura igual a 480°C e pressão parcial de metanol igual a 0,08 atm com rendimentos de olefinas de 68%. De posse das condições propostas pelo modelo, foi feito um teste catalítico cujos resultados confirmaram as previsões do modelo.

Finalizando, o estudo de catalisadores com diferentes razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  e teores de fósforo na reação de conversão de metanol mostrou que além das propriedades ácidas e texturais terem um papel fundamental nesta reação as condições operacionais também exercem influência significativa na seletividade em olefinas leves (eteno e propeno).

## CAPÍTULO 6

### SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando dar continuidade a este trabalho sugere-se:

- Analisar as amostras contendo fósforo por meio da técnica de ressonância magnética nuclear para identificar as possíveis espécies presentes após a impregnação com ácido fosfórico.
- Analisar as amostras 4PHZ(30) e 6PHZ(30) por infravermelho com adsorção de piridina para identificar o efeito que a incorporação de fósforo acarreta nos grupos hidroxilas e sítios ácidos presentes na zeólita. Com isto, propor um possível modelo para explicar a interação entre o ácido fosfórico e os sítios ácidos de Brønsted.
- Segundo Gayubo *et al.*, (2003) a desativação por formação de coque pode ser reduzida adicionando-se água à corrente de alimentação. Desta forma, seria interessante inserir água na alimentação para estudar o efeito que esta traria principalmente para as amostras que desativam rapidamente.
- Determinar o teor e a natureza do coque presente nas amostras contendo fósforo, a fim de tentar compreender o efeito observado sobre a formação de eteno. A identificação da natureza do coque fornecerá também informações importantes sobre a regeneração do catalisador. Tendo em vista que um dos processos comerciais de conversão de metanol em olefinas leves baseia-se em sistema de reatores de leito fluidizado (reator + regenerador), a investigação a respeito da viabilidade da etapa de regeneração e posterior reutilização do catalisador é de fundamental importância.
- Avaliar o desempenho das amostras HZ(280), HZ(30), 4PHZ(30) e 6PHZ(30) frente a sucessivos ciclos de reação e regeneração, considerando a possibilidade de utilização das mesmas em processos que fazem uso de reatores de leito fluidizado (reator e regenerador).

- Aplicar o planejamento fatorial para as amostras 4PHZ(30) e 6PHZ(30) a fim de selecionar as condições adequadas para a maximização das olefinas propeno e eteno, respectivamente.

## CAPÍTULO 7

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM. **Anuário da Indústria Química Brasileira - ano 2005**. São Paulo, 2005.

ABIQUIM. **Demanda de matérias-primas petroquímicas e provável origem 2005 a 2015**. (Coordenador: Otto Vicente Perrone), 2006.

ABBOT, J.; WOJCIECHOWSKI, B. W. The nature of active sites in the isomerization of 1-hexene over cracking catalysis. **Journal of Catalysis**, 270-278, 1984.

AGUAYO, A. T. ; SANCHEZ DEL CAMPO, A. E.; GAYUBO, A. G.; TARRIO, A.; BILBAO J. Deactivation by coke of a catalyst based on a SAPO-34 in the transformation of methanol into olefins. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, p. 315-321, 1999a.

AGUAYO, A. T.; GAYUBO A. G.; ATUTXA, A.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Regeneration of a catalyst based on a SAPO-34 used in the transformation of methanol into olefins. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, p. 1082-1088, 1999b.

ANP - ANUÁRIO ESTATÍSTICO. Rio de Janeiro: **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP**, 2006. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acessado em: 04 de fevereiro de 2007.

AOAC (Association of Official Analytical Chemists). **Peer Verified methods Program: Manual on policies and procedures**, Arlington, VA, 1993.

ASTM (American Standard for Testing Materials). **ASTM D 4626-95: Standard Practice for Calculation of Gas Chromatographic Response Factors**, Pensilvânia, 2005. (reaprovada em 2005)

ASTM (American Standard for Testing Materials). **ASTM D 6729-04: Standard Test**

**Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition Engine Fuels by 100 Meter Capillary High Resolution Gas Chromatography**, Pensilvânia, 2004. (50p)

ARSTAD, B.; KOLBOE, S. The Reactivity of molecules trapped within the SAPO-34 cavities in the methanol-to-hydrocarbons reaction. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 123, p. 8137-8138, 2001.

BARGER, P. Methanol to olefins (MTO) and beyond. in: GUISET, M.; GILSON, J. P. (eds). **Zeolites for Cleaner Technologies**, Imperial College Press, p. 239, 2002.

BARGER, P. T.; LESCH, D. A. Hydrothermal stability of SAPO-34 in the methanol-to-olefins process. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 21, p. 263-272, 1996.

BARGER, P. T.; VORA, B.V.; PUJADO, P. R. Converting natural gas to ethylene and propylene using the UOP/HYDRO MTO process. In: ANPO, M.; ONAKA, M.; YAMASHITA, H. (Orgs). **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.145, p. 109-114, 2003.

BALKRISHNAN, B.; RAO, B. S.; HEGDE, S.G.; KOTASTHANE, A.N.; KULKARNI, S.B and RATNASWAMY. Catalytic activity and selectivity in the conversion of methanol to light olefins. **Journal of Molecular Catalysis**, v.17, p. 261-270, 1982.

BITTENCOURT, R. C. P. **Efeito da acidez e da estrutura da zeólita na hidroisomerização do n-heptano e do n-decano**. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2004. (Tese de doutorado)

BJØRGEN, M.; LILLERUD, K-P.; OLSBYE, U.; SVELLE, S. Conversion of methanol to hydrocarbons: hints to rational catalyst design from fundamental mechanistic studies on H-ZSM-5. In: NORONHA, F. B.; SCHMAL, M.; SOUSA-AGUIAR, E. F. (Orgs). **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 167, p 463-468, 2007.

BJØRGEN, M.; BONINO, F; ARSTAD, B; KOLBOE, STEIN; LILLERUD, K-P.;

ZECCHINA, ADRIANO; BORDIGA, SILVIA. Persistent methylbenzenium ions in zeolites: The required proton affinity of the guest hydrocarbon. **Chemical Physical Chemistry Chem.** v. 6, p 232-235, 2005.

BLASCO, T.; CORMA, A.; MARTÍNEZ-TRIGUERO. J. Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition. **Journal of Catalysis**, v .237, p. 267-277, 2006.

CAEIRO, G.; MAGNOUX, P.; LOPES, J. M.; RAMÔA-RIBEIRO, F.; MENEZES, S. M. C.; COSTA, A. F.; CERQUEIRA, H. S. Stabilization effect of phosphorus on steamed H-MFI zeolites. **Applied catalysis A: General**, v. 314, p. 160-171, 2006.

CHANG, C. D.; CHU, C. T-H. On the mechanism of hydrocarbon formation from methanol over zeolite catalysts: evidence for carbene intermediacy. **Journal of Catalysis**, v .74, p. 203-206, 1982.

CHANG, C. D.; CYNTHIA, T; CHU, W.; SOCHA, R. F. Methanol conversion to olefins over ZSM-5 I. Effect of temperature and zeolite SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 86, p. 289-296, 1984.

CHANG, C. D.; LANG, W. H.; SMITH, R. L. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts-II Effect pressure. **Journal of Catalysis**, v. 56, p. 169-173, 1979.

CHANG, C. D; SILVESTRI, A. J. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 47, n. 2, p. 249-259, 1977.

CHEN, J. Q.; VORA, B. V.; PUJADÓ, P. R.; GRONVOLD, Å.; FUGLERUD, T. Most recent developments in ethylene and propylene production from natural gas using the UOP/Hydro MTO process. In: ANPO, M.; ONAKA, M.; YAMASHITA, H. (Orgs). **Studies in Surface Science and Catalysis**. v.145, p. 109-114, 2004.

CLARKE, J. K. A.; DARCY, R.; HEGARTY, B. F.; O'DONOGHUE, E.; AMIR-

EBRAHIMI, V.; ROONEY, J. J. Free radicals in dimethyl ether on H-ZSM-5 zeolite. A novel dimension of heterogeneous catalysis. **Journal of Chemical Society-Chemical Communications**, p. 425-426, 1986.

DAHL, L. M.; KOLBOE, S. On the reaction-mechanism for hydrocarbon formation from methanol over SAPO-34: 1- isotopic labeling studies of the co-reaction of ethene and methanol. **Journal of Catalysis**, v. 149, p. 458-464, 1994.

DAHL, L. M.; 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**, v. 161, p. 304-309, 1996.

DAHL, L. M.; KOLBOE, S. On the reaction-mechanism for propene formation in the MTO Reaction over SAPO-34. **Catalysis Letters**, v.20, p. 329-336, 1993.

DAMODARAN, K.; WIENCH, J. W.; MENEZES, S. M. C.; LAM, Y. L.; TREBOSC, J.; AMOUREUX, J.-P.; PRUSKI, M. Modification de H-ZSM-5 zeolites with phosphorus:2. Interaction between phosphorus and aluminum studied by solid-state NMR spectroscopy. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 95, p. 296-305, 2006.

DEHERTOG, W. J. H.; FROMENT, G.F. Production of light alkenes from methanol on ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis**, v. 71, p. 153-165, 1991.

DERRINGER, G; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v.12, p. 214-219, 1980.

DESSAU, R. M. On the H-ZSM-5 Catalyzed formation of ethylene from methanol or higher olefins. **Journal of Catalysis**, v. 99, p. 111-116, 1986.

DUBOIS, D. R.; OBRZUT, D. L.; LIU, J.; THUNDIMADATHIL, J.; ADEKKANATTU, P. M.; GUIN, J. A.; PUNNOOSE, A.; SEEHRA, S. M. Conversion of methanol to olefins over cobalt, manganese and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves. **Fuel Processing Technology**, v. 83, p. 203-218, 2003.

EMEIS, A. C. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared adsorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysis. **Journal of Catalysis**, n.141, p.347-349,1993.

FROMENT, G.F.; DEHERTOG, W.J.H; MARCHI, A.J. **Zeolite Catalysis in the Conversion of Methanol Into Olefins**. Royal Society of Chemistry, London. *Catalysis*, v. 9, p.1-64, 1992.

GAYUBO, A.G.; AGUAYO, A.T; OLAZAR, M.; VIVANCO, R.; BILBAO, J. Kinetics of the irreversible deactivation of the HZSM-5 catalyst in the MTO process. **Chemical Engineering Science**, v. 58, p. 5239-5249, 2003.

GIANNETTO, P. G. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**. Ed. Innovación Tecnológica. Caracas, Venezuela, 1990.

GOMES, A.C. L; SOUSA-AGUIAR, E. F.; CABRAL MENEZES, S.; CARDOSO, D. Influence of combined acid treatment on physico-chemical characteristics of ultrastable zeolite Y and on its catalytic properties in the disproportionation. **Applied Catalysis A: General**, v.148, 373-385, 1997.

GOMES, G.; DVORSAK, D.; HEIL, T. Indústria Petroquímica brasileira: situação atual e perspectivas. **Revista Petro & Química**, Rio de Janeiro, p. 60-66, 2005.

GOMES, L. G.; SZKLO, A. S.; MACHADO, G. V. A nova integração refino-petroquímica: Oportunidades e desafios para a petroquímica brasileira. In: RIO OIL & GAS 2006 CONFERENCE, Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro. 2006

GUISNET, M.; RAMÔA RIBEIRO, F. **Zeólitos: Um nanomundo a serviço da catálise**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004. (222 p)

HARTZ, N.; RASUL, G.; OLAH, G. A. Role of oxonium, sulfonium, and carboxonium dications in superacid-catalyzed reactions. **Journal of the American Chemistry Society**,

v.115, p. 1277-1285, 1993.

HAW, J. F.; SONG, W.; MARCUS, D. M.; NICHOLAS, J. B. The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 36, p 317-326, 2003.

JIPING, C; LEFENG, Z; LIXIN, Y; GUANGYU, C. Determination of dimethyl correction factors in gas chromatography with TCD and FID. **Chinese Journal of Chromatography**, v. 15, p. 248-249, 1997.

KAARSHOLM, M.; JOENSEN, F.; NERLOV, J.; CENNI, R.; CHAOUKI, J.; PATIENCE, G. S. Phosphorous modified ZSM-5: deactivation and product distribution for MTO. **Chemical Engineering Science**, (2007). No prelo.

KAEDING, W. W.; BUTTER, S.A. Production of chemical from methanol -1. Low molecular weight olefins. **Journal of Catalysis**, v. 61, p. 155-164, 1980.

KEIL, F. J. Methanol to hydrocarbons: process technology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 29, p. 49-66, 1999.

KOEMPEL, H.; LIEBNER, W. Lurgi's methanol to propylene (MTP) report on a successful commercialisation. In: NORONHA, F. B.; SCHMAL, M.; SOUSA-AGUIAR, E. F. (Orgs). **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 167, p 261-267, 2007.

LANGNER, B. E. Reactions of methanol on zeolites with different pore structures. **Applied Catalysis**, n. 2, p. 289-302, 1982.

LERCHER, J. A.; RUMPLMAYR, G. Controlled decrease of acid strength by orthophosphoric acid on ZSM5, **Applied Catalysis**, v. 25, p. 215-222, 1986.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação de Zeólitas para o uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, p. 885-892, 2001.

MARCHI, A. J.; FROMENT, G. F. Catalytic conversion of methanol to light alkenes on sapon molecular-sieves. **Applied Catalysis**, v. 71, p. 139-152, 1991.

MENEZES, S. M. C.; LAM, Y. L.; DAMODARAN, K.; PRUSKI, M. Modification de H-ZSM-5 zeolites with phosphorus:1. Identification of aluminum species by  $^{27}\text{Al}$  solid-state NMR and characterization of their catalytic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 95, p. 286-295, 2006.

MOLE, T.; BETT, G.; SEDDON, D. Conversion of methanol to hydrocarbons over ZSM-5 zeolite: an examination of the role of aromatic-hydrocarbons using carbon-14-labeled and deuterium-labeled feeds. **Journal of Catalysis**, v. 84, p. 435-445, 1983.

MONTENEGRO, R. S. P.; PAN, S. S. K. Gás natural como material prima para a Produção de eteno no estado do Rio de Janeiro. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 12, p. 135-160, set. 2000.

NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I. **Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous material**. Szeged: DecaGen ltd, 1998. (192p)

OLAH, G. A. Higher coordinate (hypercarbon containing) carbocations and their role in electrophilic reactions of hydrocarbons. **Pure and Applied Chemistry**, v.53, p. 201-207, 1981.

OLAH, G. A.; DOGGWEILER, H.; FELBERG, J. D. Onium ylide chemistry. 2. methylenedialkyloxonium ylides. **Journal of Organic Chemistry**, v. 49, n. 12, 1984a.

OLAH, G. A.; DOGGWEILER, H.; FELBERG, J. D. Onium ylide chemistry. 3. evidence for competing oxonium ylide formation with C-H insertion in Meerwein's reaction of methylene and methylene- $\text{d}_2$  with dialkyl ethers. **Journal of Organic Chemistry**, v. 49,1984b.

OLSBYE, U.; BJÖRGEN, M.; SVELLE, S.; LILLERUD, K-P.; KOLBOE, S. Mechanistic insight into the methanol-to-hydrocarbons reaction. **Catalysis Today**, v. 106, p. 108-111, 2005.

ONO, Y.; MORI, T. Mechanism of methanol conversion into hydrocarbons over ZSM-5 zeolite. **Journal of Chemical Society: Faraday Transactions 1**, v. 77, p. 2209-2222, 1981.

PETRO & QUÍMICA. **O futuro da petroquímica**, Rio de Janeiro, n. 288, p. 24-44, 2006.

POLATO, C. M. S. **Isomerização de n-butenos sobre zeólitas de poros médios**. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000. (Dissertação de mestrado)

SASSI, A.; SONG, W.; WILDMAN, M. A.; AHN, H. J.; PRASAD, P.; NICHOLAS, J. B.; HAW, J. F. Methylbenzene chemistry on zeolite HBeta: multiple insights into methanol to olefin catalysis", **Journal of Physical Chemistry B**. v. 106, p. 2294-2303, 2002.

SONG, W.; MARCUS, D. M.; FU, H.; EHRESMANN, J. O.; HOW, J. F. An Oft-studied reaction that never have been: direct catalytic conversion of methanol or dimethyl ether to hydrocarbons on the solid acids HSZM-5 or HSAPO-34. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 124, p. 3844-3845, 2002.

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

SVELLE, S.; JOENSEN, F.; NERLOY, J.; OLSBYE, U.; LILLERUD, K-P.; KOLBOE, S. Conversion of methanol into hydrocarbons over HZSM-5: ethane formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 128, p. 14770-14771, 2006.

TRACEY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**, 4th ed, Elsevier: Amsterdam, 2001.

TSONCHEVA, T.; DIMITROVA, R. Methanol conversion to hydrocarbons on porous aluminosilicates. **Applied catalysis A: General**, v. 225, p. 101-107, 2002.

VALLE, B.; ALONSO, A.; ATUTXA, A.; GAYUBO, A. G. ; BILBAO, J. Effect of nickel incorporation on the acidity and stability of HZSM-5 zeolite in the MTO process, **Catalysis Today**, v .106, p. 118-122, 2005.

VAN DEN BERG, J. P.; WOLTHUIZEN, J. P.; VAN HOOFF, J. in. 'Proceedings of the 5th International ... Zeolites, L. V. C. Rees. (ed). Heyden: London, p. 649, 1980.

VÉDRINE, J.C; AUROUX, A.; BOLIS, V.; DEJAIFVE, P.; NACCACHE, C.; WIERZCHOWSKI, P.; DEROUANE, E. G.; NAGY, J.B.; GILSON, J.-P., VAN HOOFF, J. H.C. *et al.* Infrared, microcalorimetric, and electron spin resonance investigations of the acidic properties of the H-ZSM-5 zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 59, p. 248-26, 1979.

VENUTO, P.N.; LANDIS, P.S. **Advances in Catalysis**, v. 18, Academic Press N.Y., 1968.

WU, X.; ANTHONY, R. G. Effect of feed composition on methanol conversion to light olefins over SAPO-34. **Applied Catalysis A: General**, v.218,p.241-250, 2001.

ZHAO, G.; TENG, J.; XIE, Z.; JIN, W., YANG, W.; CHEN, Q. Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C<sub>4</sub>-olefin cracking reactions to produce propylene. **Journal of Catalysis**, v. 248, p. 29-37, 2007.

ZHAO, T-S.; TAKEMOTO, T.; TSUBAKI, N. Direct synthesis of propylene and light olefins from dimethyl ether catalyzed by modified H-ZSM-5. **Catalysis Communications**, v. 7, p. 647-650, 2006.

### SITES CONSULTADOS

<http://www.anp.gov.br>. Acessado em: 04 de fevereiro de 2007.

<http://www.iza-structure.org>. Acessado em: 20 de Janeiro de 2007.

<http://www.uop.com>. Acessado em: 25 de abril de 2007.

<http://www.pqu.com.br>. Acessado em: 14 de julho de 2007.

## APÊNDICE A

### AVALIAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE DAS ANÁLISES POR TPD DE NH<sub>3</sub>

O catalisador HZ(30) foi utilizado para avaliar a reprodutibilidade das análises de dessorção a temperatura programada de NH<sub>3</sub>. Os resultados das análises realizadas em triplicatas estão apresentados na Tabela A.1. As fórmulas referentes a média da densidade total de sítios em μmol/g, os desvios-padrão e os desvios-padrão relativos, ou RSD (%), estão apresentadas abaixo.

$$\bar{x} = \frac{\sum xi}{n} \quad (A1)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (A2)$$

$$RSD(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (A3)$$

Tabela A.1: Densidade total de sítios.

Amostra	Densidade total de sítios			Avaliação Estatística		
	Determinação 1 (μmol/g)	Determinação 2 (μmol/g)	Determinação 3 (μmol/g)	Média (μmol/g)	Desvio Padrão	RSD (%)
HZ(30)	1628	1551	1530	1570	52	3

Não existe um consenso geral na literatura sobre os valores numéricos aceitáveis de RSD(%), haja vista a grande dependência da variação dos resultados obtidos como função de diversas variáveis, tais como o tipo de matriz da amostra e faixa de concentração, técnica analítica utilizada, dentre outros fatores. A AOAC (1993) utiliza uma tabela padronizada (Tabela A.2) para estabelecer valores de RSD (%) aceitáveis em função da concentração do analito. Assim, para valores de concentração do analito entre 100% e 1 ppb, são aceitos valores de RSD(%) variando entre 1,3 e 30%, respectivamente.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela A.1, verifica-se que a densidade total dos sítios ácidos quimissorvidos na amostra HZ(30) apresentam valores bastante

satisfatórios para o RSD(%). O valor encontrado para o RSD (%) foi de 3%, para uma média  $1570\mu\text{mol/g}$ . A partir da Tabela A.2 verifica-se que para valores na ordem de grandeza de  $1000\mu\text{mol/g}$  (0,1%) corresponde a um valor de RSD(%) em torno de 3,7%. Assim, para valor de  $1570\mu\text{mol/g}$  e RSD (%) de 3%, os resultados se encontram dentro dos níveis de precisão aceitos pela AOAC.

Com relação aos perfis de dessorção a temperatura programada de amônia (Figura A.1), também foi observado que as curvas foram semelhantes, indicando que a reprodutibilidade das análises foi satisfatória.

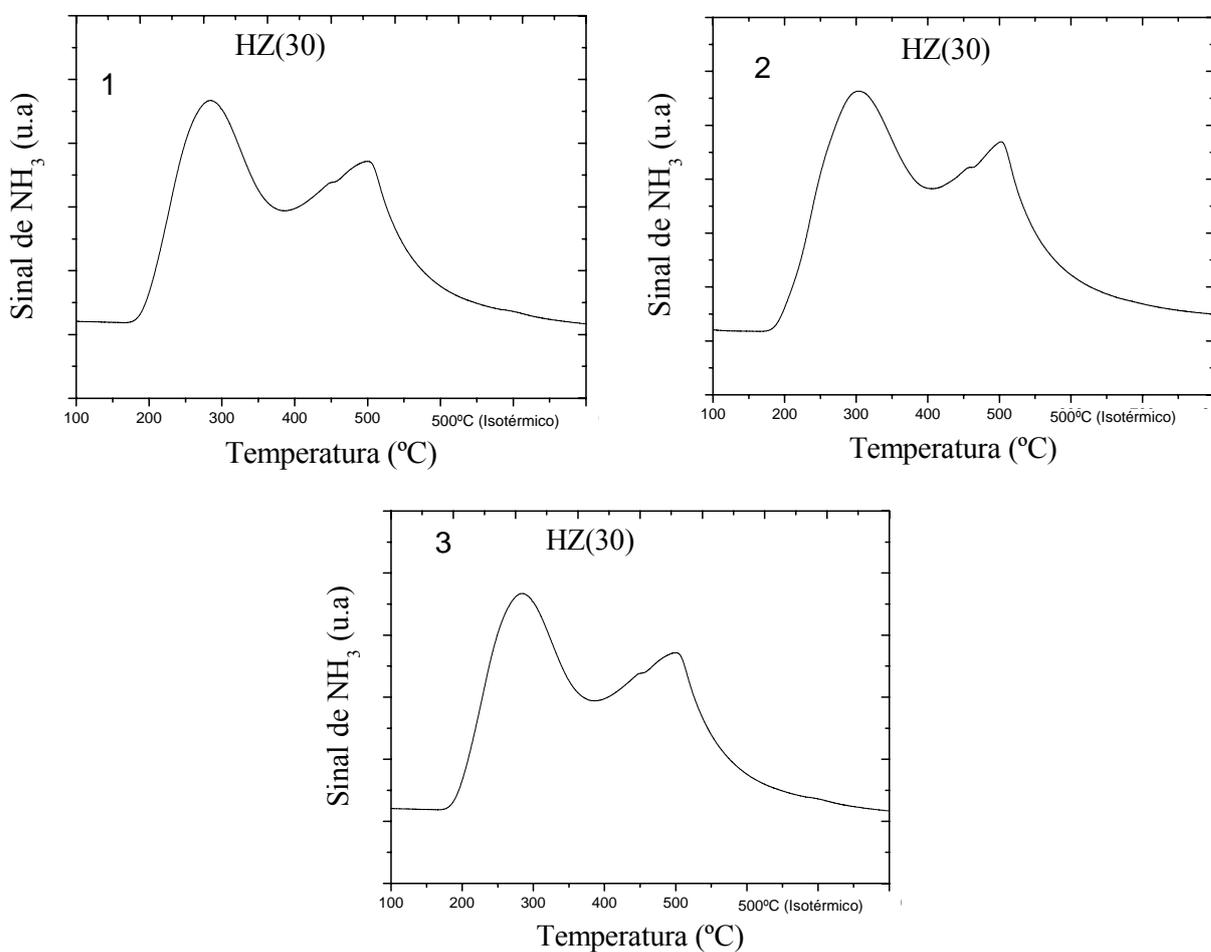


Figura A1: Dessorção a temperatura programada de NH<sub>3</sub> (1): análise 1, (2): análise 2, (3): análise 3.

Tabela A.2: Tabela padronizada para valores de RSD (%)

<b>Analito (%)</b>	<b>Razão do analito</b>	<b>Unidade</b>	<b>RSD(%)</b>
100	1	100%	1,3
10	10-1	10%	2,8
1	10-2	1%	2,7
0,1	10-3	0,1%	3,7
0,01	10-4	100ppm	5,3
0,001	10-5	10ppm	7,3
0,0001	10-6	1ppm	11
0,00001	10-7	100ppb	15
0,000001	10-8	10ppb	21
0,0000001	10-9	1ppb	30

## APÊNDICE B

### AVALIAÇÃO DA REPRODUTIBILIDADE DOS TESTES CATALÍTICOS

O catalisador HZ(30) foi também utilizado para avaliar a reprodutibilidade dos testes catalíticos na reação de transformação de metanol em olefinas. As condições operacionais de temperatura de reação, pressão parcial de metanol e velocidade espacial foram mantidas fixas. Como o objetivo do presente trabalho foi comparar todos os catalisadores em condições de isoconversão, o parâmetro utilizado para determinar o desvio padrão foi a conversão de metanol. Para avaliação da reprodutibilidade, selecionou-se o catalisador HZ(30) diluído em carvão de silício na proporção de 1:1 e as seguintes condições experimentais:  $T = 500^{\circ}\text{C}$ ,  $p_{\text{MeOH}}=0,083 \text{ atm}$  e  $\text{WHSV}=31\text{h}^{-1}$ . Os resultados das análises realizadas em triplicatas estão apresentados na Tabela B.1. Foram calculados a média dos valores obtidos na conversão de metanol e em seguida, o desvio-padrão e o desvio-padrão relativo, ou RSD (%). Antes da avaliação catalítica foi realizado um pré-tratamento conforme descrito no item 3.4.1.

De acordo com a AOAC (1993), os métodos utilizados para quantificar compostos em macro quantidades requerem um RSD em torno de 3%. Já para os métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos RSD de até 20%, dependendo da complexidade da amostra. No presente trabalho esperam-se resultados de cromatografia gasosa em concentração variando numa ampla faixa, entre 0,1 até 100%. Deste modo, estabeleceu-se que para resultados entre 10-100% serão aceitos valores de RSD até cerca de 3%.

Analisando-se a Tabela B.1 verifica-se que, com exceção do terceiro ponto (137 min), os valores de RSD(%) se encontram numa faixa aceitável, indicando a reprodutibilidade do teste catalítico.

Tabela B.1: Avaliação estatística em triplicata da reação de transformação de metanol.

Tempo de reação (min)	Conversão de metanol			Avaliação Estatística		
	Determinação 1 (% m/m)	Determinação 2 (% m/m)	Determinação 3 (% m/m)	Média (% m/m)	Desvio Padrão	RSD (%)
5	100	98	100	99	1	1
72	99	92	95	95	3	3
137	81	66	80	76	9	12
207	61	61	55	60	2	3
273	52	53	50	52	2	4

## APÊNDICE C

### CROMATOGRAMAS TÍPICOS

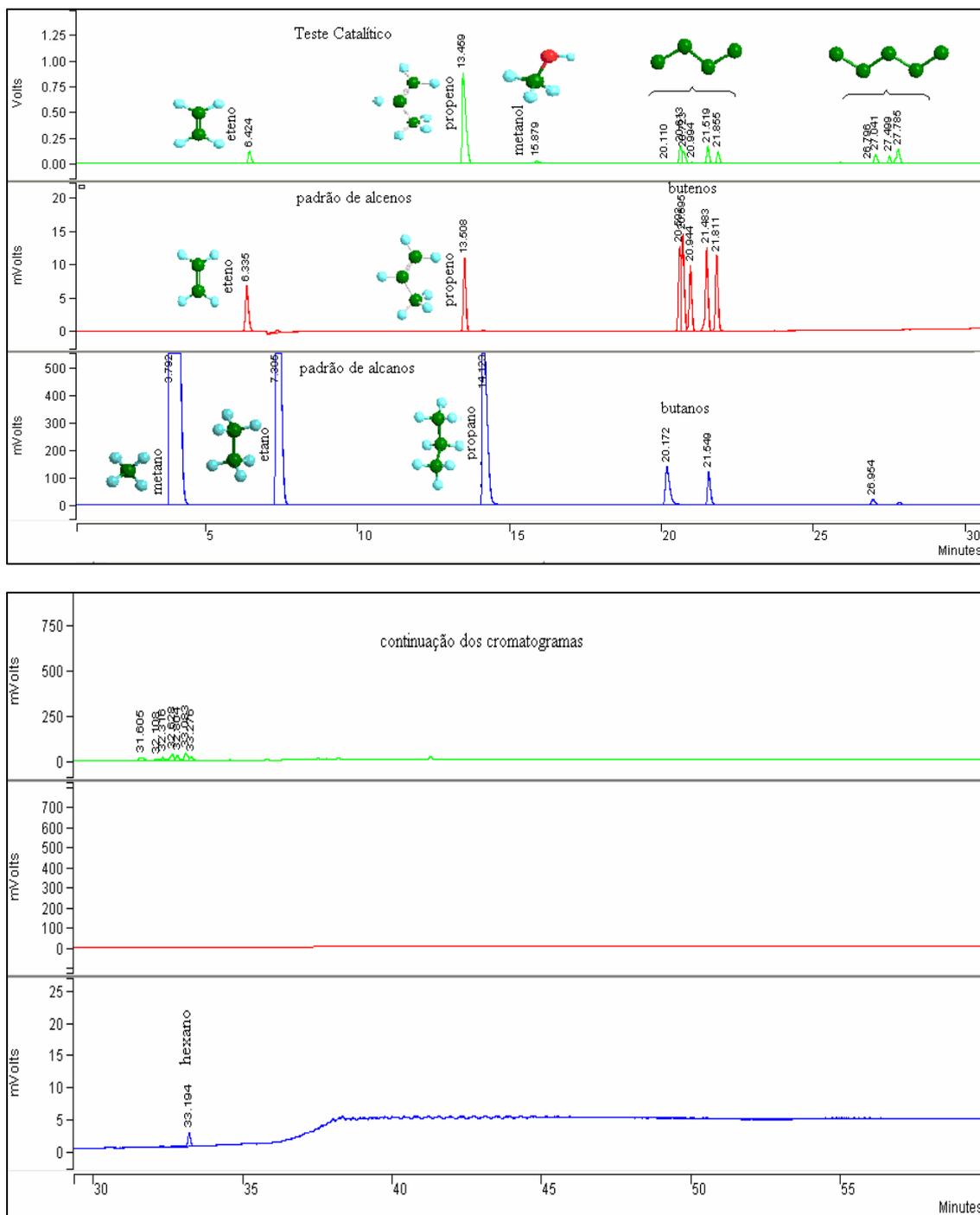


Figura C.1: Comparação entre os cromatogramas referentes à mistura de alcanos e à mistura contendo alcenos com aquele de um teste catalítico típico.

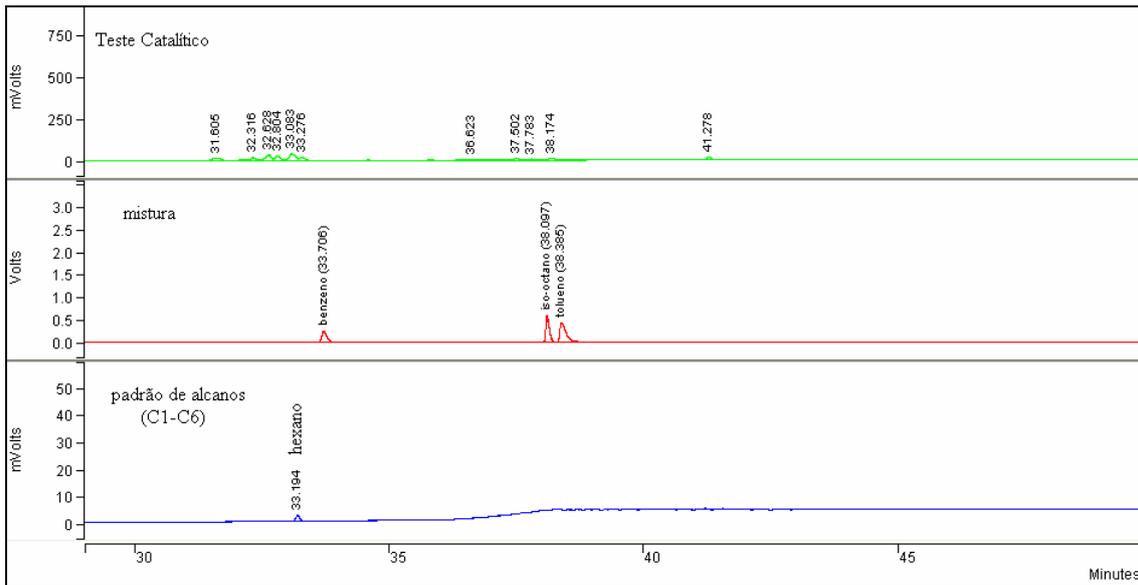


Figura C.2: Comparação entre os cromatogramas referentes à mistura de alcanos e à mistura contendo benzeno, tolueno e isoctano com aquele de um teste catalítico típico.

## APÊNDICE D

### TRABALHOS PUBLICADOS

BARROS, Z. S., ZOTIN, F. M. Z., HENRIQUES, C. A. Transformação do metanol em olefinas leves catalisada por HZSM-5 modificada com fósforo. Anais do **XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise**, Gramado, RS, Brasil, setembro, 2006, p.334, 2006.

#### Resumo

Neste trabalho foi estudada a conversão do metanol em olefinas leves catalisada por zeólita HZSM-5 modificada com diferentes teores de fósforo, procurando-se estabelecer as relações entre as propriedades ácidas e o comportamento catalítico. A incorporação de diferentes teores de fósforo alterou de modo importante as características físico-químicas da zeólita HZSM-5, com reflexos significativos na sua atividade catalítica na conversão do metanol. Assim, quanto maior o teor de fósforo incorporado, menor a conversão inicial de metanol, porém maior a estabilidade frente à desativação. Estes resultados podem ser explicados tanto pela redução de densidade de sítios ácidos como pela redução da área específica e do volume de microporos observada em função da introdução de teores cada vez maiores de fósforo.

BARROS, Z. S., ZOTIN, F. M. Z., HENRIQUES, C. A. Conversion of natural gas to higher valued products: light olefins production from methanol over ZSM-5 zeolites **Studies in Surface Science and Catalysis**. v. 167, p 255-260, 2007.

#### Abstract

The conversion of methanol to light olefins catalyzed by ZSM-5 zeolites with different SAR or impregnated with phosphorus was investigated. The increase in SAR reduced the density and the strength of the acid sites, favoring both the catalytic stability and the production of light olefins, particularly propene. The incorporation of phosphorous also reduced the density and the strength of the acid sites of HZSM-5 zeolite; besides, BET specific area and microporous volume linearly decreased. The increase of P content decreased the activity and improved the stability. The highest propene/ethene molar ratio was observed for the sample with 4 wt.% of P.

BARROS, Z. S., LUNA, A. S., ZOTIN, F. M. Z., HENRIQUES, C. A. Influência das condições operacionais sobre a conversão de metanol em olefinas leves catalisada por zeólita HZSM-5 com alto SAR. Anais do **14º Congresso Brasileiro de Catálise**, Porto de Galinhas, PE, Brasil, Setembro, 2007, CD-ROM.

### Resumo

A conversão de metanol em olefinas leves (propeno e eteno) sobre zeólita HZSM-5 com razão  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (SAR) igual a 280 foi investigada variando-se a temperatura de reação (400, 500 e 540°C) e a pressão parcial de metanol (0,038; 0,083 e 0,123 atm). Os resultados experimentais mostraram que o maior rendimento em olefinas leves foi alcançado a 500°C, empregando-se pressão parcial de metanol de 0,038 ou 0,083 atm. Visando a otimização deste rendimento, foi utilizado um planejamento experimental do tipo Box-Behnken  $3^2$ . O modelo proposto descreveu bem os dados experimentais e evidenciou a existência de uma faixa ótima de temperatura para maximização do rendimento em propeno e eteno, o qual foi pouco afetado pela pressão parcial de metanol na faixa entre 0,038 e 0,083 atm.

BARROS, Z. S., BENVINDO, F. S., FERNANDES, L. D., ZOTIN, F. M. Z., HENRIQUES, C. A. Transformação do Metanol em Olefinas Leves Catalisada por SAPO-34 e MeAPSO-34. Anais do **14º Congresso Brasileiro de Catálise**, Porto de Galinhas, PE, Brasil, Setembro, 2007, CD-ROM.

### Resumo

Foram preparadas amostras de SAPO-34 e MeAPSO-34 a partir de dois procedimentos distintos obtidos da literatura. Estas amostras foram caracterizadas por difração de raios X, fluorescência de raios X e termo-dessorção à temperatura programada de amônia. A avaliação catalítica foi realizada utilizando-se a reação de conversão de metanol a 500°C e pressão atmosférica. Foi observado que a acidez das amostras dependia do teor de silício e do teor e da natureza do metal incorporado em suas estruturas. Estas amostras foram ativas para conversão de metanol, porém seletivas para a formação de olefinas leves apenas para tempos de reação curtos.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)