UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Roberta de Souza Costa

Síntese de propeno a partir do etanol utilizando HZSM-5 modificada com fósforo

Dissertação de Mestrado

EQ/UFRJ

2014

Síntese de propeno a partir do etanol utilizando HZSM-5 modificada com fósforo

ROBERTA DE SOUZA COSTA

Dissertação Mestrado Profissional apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre em Ciências.

Orientadora:

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Setembro de 2014

Costa, Roberta de Souza.

Síntese de propeno a partir do etanol utilizando HZSM-5 modificada com fósforo / Roberta de Souza Costa – 2014.

xv, 94 f.: il.

Dissertação (Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.

Orientador: Mônica Antunes Pereira da Silva

1. Etanol. 2. Propeno. 3. HZSM-5. 4. Fósforo 5. – Teses. I. Silva, Mônica Antunes Pereira da. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. III. Título.

ROBERTA DE SOUZA COSTA

SÍNTESE DE PROPENO A PARTIR DO ETANOL UTILIZANDO HZSM-5 MODIFICADA COM FÓSFORO

Dissertação de Mestrado Profissional apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de mestre em Ciências.

Rio de Janeiro, 04 de setembro de 2014.

Aprovada por:

Profa. Dra. Mônica Antunes Pereira da Silva (Orientadora)

Profa. Dra. Cristiane Assumpção Henriques - UERJ

Prof. Dr. Leonardo Travalloni – EQ/UFRJ

Profa. Dra. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza - EQ/UFRJ

DEDICATÓRIA

A Deus,

Aos meus pais, Roberto e Rose,

ao meu irmão, Rodrigo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus nosso pai criador que permitiu ter chegado até aqui.

Aos meus pais e seu amor incondicional que me mostraram o valor da educação e da importância de construir o futuro com as minhas próprias pernas.

Em especial a minha mãe Rose, que me inspirou com sua trajetória de vida me mostrando que nada é impossível quando resolvermos seguir nossos sonhos, sem deixar de zelar pela união da família.

Aos meus queridos amigos de laboratório Joyce, Matheus, Flávia e Rafael que sempre me ajudaram na troca de experiências, carinho e amizade.

À minha querida amiga Anna Danielli pela ajuda, experiência e desprendimento ao me auxiliar com as análises de craqueamento do n-hexano junto com a Elisa Gomes e ao Professor Marcelo Maciel que permitiu a realização das análises.

Ao Professor Leonardo Travalloni que com seu vasto conhecimento de tratamento de dados me auxiliou bastante.

À minha orientadora, Professora Mônica Antunes, por toda sua dedicação, empenho, paciência, compreensão e principalmente na ajuda em executar o trabalho a tempo.

Ao Sidney, Sidônio e Alexandre, por todo carinho e apoio técnico na resolução de problemas da unidade.

À Professora Rosane San Gil sempre muito solícita me auxiliou nas análises e nas interpretações dos resultados de RMN, sendo de grande valia para o meu trabalho.

À Isabelle do LABTECH que me auxiliou na execução das análises de TPD-NH_3 e à professora Mariana de Mattos que permitiu que fizesse a realização das mesmas.

À Sirley do LabTer/EQ/UFRJ, pela dedicação na realização das análises térmicas e à Professora Verônica Calado, que permitiu que a realização das mesmas.

Ao GreenTec/EQ/UFRJ pelas análises texturais.

Ao Núcleo de Catálise/PEQ/COPPE/UFRJ, pelas análises de difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX).

RESUMO

Costa, Roberta de Souza. **Síntese de propeno a partir do etanol utilizando HZSM-5 modificada com fósforo.** Orientadora: Mônica Antunes Pereira da Silva, EQ/UFRJ. Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

A alcoolquímica é o segmento da indústria química que utiliza o etanol como matéria-prima para fabricação de diversos produtos químicos que originalmente são produzidos a partir do petróleo pela indústria petroquímica. As olefinas leves ocupam um lugar de destaque no bloco dos petroquímicos básicos ou de primeira geração. A ZSM-5 é um catalisador bastante empregado na conversão do etanol. No entanto, sua elevada acidez produz uma grande quantidade de produtos especialmente compostos aromáticos, causando deposição de coque nos poros do catalisador e provocando sua desativação. A incorporação de fósforo à HZSM-5 vem sendo adotada como uma estratégia para diminuir a sua acidez. O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da adição de fósforo à HZSM-5 (0,8; 1,2 e 3,2% m/m) na conversão catalítica do etanol a propeno. O aumento do teor de P diminuiu a força e a densidade total dos sítios ácidos bem como sua área específica e o volume de microporos. Causou uma leve diminuição na cristalinidade e provocou uma desaluminização da estrutura, aumentando a concentração de alumínio octaédrico extrarrede. Para avaliar o efeito do teor de fósforo nos catalisadores, os testes catalíticos foram feitos a 500ºC variando-se a pressão parcial de etanol (0,1 a 0,4 atm). O catalisador com 1,2% m/m de P apresentou a maior produtividade acumulada de propeno na pressão parcial de etanol de 0,4 atm. Os efeitos da temperatura (450 – 550oC) na distribuição de produtos da conversão de etanol foram estudados empregando o catalisador com 1,2% m/m de P. A formação de propeno foi favorecida entre 475 a 500oC. Observa-se uma significativa variação na distribuição de produtos ao longo do tempo para as temperaturas mais elevadas devido à maior desativação do catalisador. A formação de eteno diminuiu com o aumento de temperatura até 500oC. No entanto, a 550oC o rendimento em eteno aumentou significativamente devido às reações de craqueamento de hidrocarbonetos mais pesados.

Abstract

Costa, Roberta de Souza. **Synthesis of propene from ethanol using phosphorus-modified HZSM-5.** Orientadora: Mônica Antunes Pereira da Silva, EQ/UFRJ. Rio de Janeiro, 2014. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos).

Alcohol chemistry is the chemical industry segment that uses ethanol as substract for production of different kinds of chemical products which traditionally come from oil industry through a petrochemical path. Light olefins occupy an important place in basic petrochemicals of first generation. ZSM-5 is a catalyst greatly used for ethanol conversion. However it´s high acidity produces a wide range of products such as aromatics, which causes coke deposition in catalysts` pores, deactivating them. Phosphorus addition to HZSM-5 has been adopted as a strategy for diminishing this acidity. The aim of this work was evaluate the effects of phosphorus addition to HZSM-5 (0.8; 1.2 and 3.2% w/w) on catalytic conversion of ethanol. The increase in P content decreased the strength and the total density of acid sites as well as their specific area and micropore volume. It also caused a slight decrease in crystallinity and dealumination of the structure increasing the concentration of extra-framework octahedral aluminum. Catalytic tests were carried out at 500°C varying ethanol partial pressure (0.1 atm to 0.4 atm). The catalyst with 1.2% w/w of P had the highest cumulative yield of propylene in the ethanol partial pressure of 0.4 atm. Based on these results, it was chosen to evaluate the effects of temperature (450 – 550°C) on products distribution related to the ethanol conversion. The formation of propylene was favored at 475 to 500°C. There is a significant variation in product distribution over time for higher temperatures due to important catalyst deactivation. The formation of ethene decreased with temperature increase until 500°C. However, it increased significantly for reactions at 550°C due to cracking reactions of heavier hydrocarbons.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Cadeia produtiva dos produtos petroquímicos. 6
Figura 3.2: Participação mundial da produção de etanol dos EUA em relação.....9
Figura 3.3: Custo de produção de etanol para diferentes matérias-primas. Fonte: USDA, 2006. 10
Figura 3.4: Esquema de reação do etanol sobre catalisador ácido. 13
Figura 3.5: Etapas da conversão do etanol. Fonte: Liu *et al.*, 2010 (adaptado) 13
Figura 3.6: Esquema detalhado da etapa de desidratação do etanol. Fonte: LIU *et al.*, 2010 (adaptado). 14
Figura 3.7: Mecanismo reacional em 7 etapas da conversão do etanol em hidrocarbonetos.....14
Figura 3.8: Seletividade de forma aos reagentes. Fonte: GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004.....16
Figura 3.9: Seletividade de forma aos produtos. Fonte: GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004. 16
Figura 3.10: Seletividade de forma ao estado de transição.....16
Figura 3.11: Estrutura dos tetraedros na zeólita.....17
Figura 3.12: Diferentes maneiras de visualização da zeólita ZSM-5. Fonte: UOP (2007). 19
Figura 3.14: Modelo proposto por Kaeding e Butter (1980) e Vedrine *et al*. (1982) 24
Figura 3.15: Modelo de interação entre o H_3PO_4 e os sítios ácidos de Brönsted.....25
Figura 3.16: Modelo da protonação do ácido fosfórico pelos sítios de Brönsted da ZSM-5.....25
Figura 4.1: Programação de temperatura da calcinação dos catalisadores. 31
Figura 4.2: Reação de decomposição da propilamina.....41
Figura 4.3: Unidade de testes catalíticos.....43
Figura 5.1: Difratogramas dos catalisadores calcinados. 47
Figura 5.2: Propriedades texturais dos catalisadores: (a) Área específica; (b) Volume de microporos.....48
Figura 5.3: Espectros de RMN-MAS^{29}Si para (a) HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5.....50
Figura 5.4: Espectros de RMN-MAS^{29}Si e RMN-CPMAS^{29}Si para (a) HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5. 51

Figura 5.5: Espectro de RMN-MAS^{27}Al para (a) HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5. 52
Figura 5.6: Espectros de RMN-MAS^{31}P para os catalisadores calcinados. 54
Figura 5.7: Perfis de perda de massa para (a) HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5. 56
Figura 5.8: Perfis de TPD-NH_3 para os catalisadores calcinados. 57
Figura 5.9: Perfis de TPD-NH_3 para (a) HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5 57
Figura 5.10: Relação entre as espécies de alumínio e densidade total de sítios ácidos em função do teor de fósforo incorporado à zeólita. 59
Figura 5.11: Perfil de dessorção de propeno para os catalisadores. 60
Figura 5.12: Relação entre a acidez de Brönsted e concentração $Al_{tet\text{-}rede}$. 61
Figura 5.13: Taxas de reação de craqueamento de n-hexano e a densidade total de sítios ácidos de Brönsted em função do teor de P. 62
Figura 5.14: Taxas de reação de craqueamento de n-hexano e a concentração de $Al_{tet\text{-}rede}$ em função do teor de P. 63
Figura 5.15: Distribuição de produtos da conversão de etanol para uma pressão parcial de 0,1 atm a 500°C após (a) 15 min e (b) 228 min de reação. 64
Figura 5.16: Distribuição de produtos da conversão de etanol para uma pressão parcial de 0,2 atm a 500°C após (a) 15min e (b) 228 min de reação. 65
Figura 5.17: Distribuição de produtos da conversão de etanol para uma pressão parcial de 0,3 atm a 500°C após (a) 15 min e (b) 228 min de reação. 65
Figura 5.18: Distribuição de produtos da conversão de etanol para uma pressão parcial de 0,4 atm a 500°C após (a) 15 min e (b) 228 min de reação. 66
Figura 5.19: Produtividade instantânea de C_3H_6(a) e C_{6+}(b) para pressão parcial de 0,1 atm a 500°C. 67
Figura 5.20: Produtividade instantânea de C_3H_6(a) e C_{6+}(b) para pressão parcial de 0,2 atm a 500°C. 67
Figura 5.21: Produtividade instantânea de C_3H_6(a) e C_{6+}(b) para pressão parcial de 0,3 atm a 500°C. 68
Figura 5.22: Produtividade instantânea de C_3H_6(a) e C_{6+}(b) para pressão parcial de 0,4 atm a 500°C. 69

Figura 5.23: Quantidade acumulada de C_3H_6 formada versus quantidade acumulada de etanol alimentado a 500ºC (a) HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5.....70
Figura 5.24: Quantidade acumulada de C_2H_4 formada versus quantidade acumulada de etanol alimentado a 500ºC (a) HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5.....71
Figura 5.25: Quantidade acumulada de C_6+ formada versus quantidade acumulada de etanol alimentado a 500ºC (a)HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5.....72
Figura 5.26: Razão das produtividades acumuladas de propeno/eteno versus quantidade acumulada de etanol alimentado para HZSM-5.....73
Figura 5.27: Razão das produtividades acumuladas de propeno/eteno versus quantidade acumulada de etanol alimentado para 0,8PHZSM-5 73
Figura 5.28: Razão das produtividades acumuladas de propeno/eteno versus quantidade acumulada de etanol alimentado para 1,2PHZSM-5 74
Figura 5.29: Distribuição de produtos em função da temperatura a uma pressão parcial de etanol de 0,1 atm, para 1,2PHZSM-5 após (a) 15 min e (b) 228 min de reação. 76
Figura 5.30: Distribuição de produtos em função da temperatura a uma pressão parcial de etanol de 0,2 atm, para 1,2PHZSM-5 após (a) 5 min e (b) 228 min de reação. 76
Figura 5.31: Distribuição de produtos em função da temperatura a uma pressão parcial de etanol de 0,3 atm, para 1,2PHZSM-5 após (a) 15 min e (b) 228 min de reação. 77
Figura 5.32: Distribuição de produtos em função da temperatura a uma pressão parcial de etanol de 0,4 atm, para 1,2PHZSM-5 após (a) 15 min e (b) 228 min de reação. 77
Figura 5.33: Quantidade acumulada de C_3H_6 formada versus quantidade acumulada de etanol alimentado para 1,2PHZSM-5 (a) 450ºC, (b) 475ºC, (c) 500ºC e (d) 550ºC. 78
Figura 5.34: Quantidade acumulada de C_2H_4 formado versus quantidade acumulada de etanol alimentado para 1,2PHZSM-5 (a) 450ºC, (b) 475ºC, (c) 500ºC e (d) 550ºC 79

Figura 5.35: Quantidade acumulada de C_6^+ formado versus quantidade acumulada de etanol alimentado para 1,2PHZSM-5 (a) 450ºC, (b) 475ºC, (c) 500ºC e (d) 550ºC.....80
Figura 9.1: Cromatograma referente ao padrão de hidrocarbonetos. 92
Figura 9.2: Cromatograma referente a uma reação de conversão de etanol típica.....92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Os doze princípios da química verde 5
Tabela 3.2: Processos básicos da indústria alcoolquímica. Fonte: BNDES, 2008. 8
Tabela 3.3: Possíveis reações na conversão do etanol 12
Tabela 3.4: Diâmetros e os números de tetraedros presentes na abertura dos poros de algumas zeólitas.....15
Tabela 3.5: Precursores de fósforo utilizados. 24
Tabela 4.1: Condições experimentais para análise de RMN-MAS. 35
Tabela 4.2: Faixa de deslocamento químico no RMN^{29}Si. 36
Tabela 4.3: Possíveis espécies do espectro de RMN-MAS^{31}P de zeólitas atacadas por fósforo (DAMODARAN *et al.*, 2006; CAEIRO *et al.,* 2006).....38
Tabela 4.4: Composição da mistura padrão. 44
Tabela 5.1: Composição química dos catalisadores estudados. 47
Tabela 5.2: Cristalinidade relativa e tamanho de cristalito dos catalisadores.....47
Tabela 5.3. Propriedades texturais dos catalisadores calcinados. 48
Tabela 5.4: Porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{29}Si e SAR_{rede}.....50
Tabela 5.5: Porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{27}Al.....53
Tabela 5.6: Porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{31}P.....54
Tabela 5.7. Perda de massa para os catalisadores calcinados.....55
Tabela 5.8: Distribuição de força ácida e densidade total de sítios ácidos dos catalisadores estudados. 58
Tabela 5.9: Densidade total de sítios ácidos de Brönsted dos catalisadores estudados. 60
Tabela 5.10: Conversão de n-hexano e a taxa de reação da reação de craqueamento do n-hexano. 61
Tabela 5.11: Produtividade acumulada de propeno em função da pressão parcial de etanol.....69
Tabela 5.12: QAC3F para cada catalisador estudado e para uma QAEA de 288,8 g/g_{cat} 75

Tabela 5.13: QAC2F para cada catalisador estudado e para uma QAEA de 288,8 g/g_{cat} 75
Tabela 5.14: QAC_6^+F para cada catalisador estudado e para uma QAEA de 288,8 g/g_{cat} 75
Tabela 5.15: QAC3F em função da temperatura, para o catalisador 1,2PHZSM-5..... 81
Tabela 5.16: QAC2F em função da temperatura, para o catalisador 1,2PHZSM-5..... 81
Tabela 5.17: QAC_6^+F em função da temperatura, para o catalisador 1,2PHZSM-5.... 81

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACS	American Chemical Society
Al_{oct}	Alumínio octaédrico
$Al_{tet\text{-}dist}$	Alumínio tetraédrico de rede distorcido
$Al_{tet\text{-}rede}$	Alumínio tetraédrico de rede
ATG	Análise Termogravimétrica
C_1-C_2 parafinas	Parafinas de 1 a 2 carbonos
C_4	Hidrocarbonetos de 4 carbonos
C_5	Hidrocarbonetos de 5 carbonos
C_5^+	Hidrocarbonetos com mais de 5 carbonos
C_6^+	Hidrocarbonetos com mais de 6 carbonos
DRX	Difração de raios X
EPA	Environmental Protection Agency
FTIR	Espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourrier
FRX	Fluorescência de raios X
IAA	Instituto do Açúcar e do Álcool
MTO	Methanol to olefins
Olefinas C_3	Olefinas de 3 carbonos
Olefinas C_4	Olefinas de 4 carbonos
Proálcool	Programa Nacional de Álcool
QAC2F	Quantidade acumulada de eteno formado
QAC3F	Quantidade acumulada de propeno formado
QAC_6^+	Quantidade acumulada de C_6^+ formado
QAEA	Quantidade acumulada de etanol alimentada

RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
RMN-MAS	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear com rotação do ângulo mágico
SAR	SiO_2/Al_2O_3
TPD	Dessorção à temperatura programada
TPD-NH_3	Dessorção de amônia à temperatura programada
TPD-n-propilamina	Dessorção de n-propilamina à temperatura programada
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 1
2 OBJETIVOS 3
2.1 Objetivos gerais 3
2.2 Objetivos específicos 3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 4
3.1 A química verde 4
3.2 A indústria petroquímica 5
3.2.1 A importância das olefinas 6
3.3 A alcoolquímica 7
3.4 A conversão catalítica do etanol 10
3.4.1 Mecanismos de reação 11
3.5 Zeólitas e peneiras moleculares 15
3.5.1 A Zeólita ZSM-5 18
3.5.2 Características ácidas da ZSM-5 19
3.6 Métodos para modificação da acidez da zeólita ZSM-5 20
3.6.1 Variação da razão molar SiO_2/Al_2O_3 (SAR) 20
3.6.2 Troca iônica 21
3.6.3 Incorporação de heteroátomos da estrutura 22
3.6.4 Envenenamento dos sítios ácidos com bases nitrogenadas 22
3.6.5 Impregnação com compostos de fósforo 23
3.7 Efeitos das condições reacionais na conversão de etanol 26
3.7.1 Efeitos da temperatura de reação 26
3.7.2 Efeitos da pressão parcial de etanol 27
3.7.3 Efeitos da incorporação de fósforo a HZSM-5 28
4 MATERIAIS E MÉTODOS 31
4.1 Preparação dos catalisadores 31
4.2 Caracterizações dos catalisadores 32
4.2.1 Fluorescência de raios X (FRX) 32
4.2.2 Difração de raios X (DRX) 32
4.2.3 Adsorção física de nitrogênio 34
4.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) 34
4.2.5 Análise termogravimétrica 39

4.2.6 Caracterizações de acidez dos catalisadores 39
4.3 Testes catalíticos 43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 46
5.1 Caracterização dos catalisadores 46
5.1.1 Fluorescência de raios X (FRX) 46
5.1.2 Difração de raios X (DRX) 47
5.1.3 Adsorção de nitrogênio 48
5.1.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) 49
5.1.5 Análise termogravimétrica (TGA) 55
5.1.6 Caracterização da acidez dos catalisadores 56
5.2 Testes catalíticos 64
5.2.1 Efeitos do teor fósforo 64
5.2.2 Efeitos da temperatura 76
6 CONCLUSÕES 82
7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS 84
8 REFERÊNCIAS 85
9 APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS TÍPICOS 92
10 APÊNDICE B – TRABALHOS PUBLICADOS 93

1 INTRODUÇÃO

A busca de rotas químicas menos agressivas ao meio ambiente vem crescendo dentro da indústria, não apenas devido ao surgimento de legislações mais severas, mas também devido ao aumento da consciência de preservação.

A indústria petroquímica possui grande importância para a economia mundial e todas as oscilações sofridas pela produção de petróleo refletem diretamente dentro da indústria petroquímica causando grandes impactos e instabilidades econômicas.

Apesar de o Brasil ter alcançado a autossuficiência na produção petrolífera, grande parte do petróleo brasileiro é constituído principalmente por frações pesadas, o que impõe limitações para o aumento da oferta doméstica de nafta petroquímica. Iniciativas de curto prazo foram criadas para resolver o problema, no entanto, no médio e longo prazo, alternativas deverão surgir e dentre elas se encontra a alcoolquímica.

A alcoolquímica ressurge no Brasil e no mundo com uma nova abordagem de uma produção mais limpa, barata e renovável e com a proposta de diminuir a dependência com a produção de petróleo e não sofrendo os impactos econômicos das crises do petróleo.

As olefinas leves ocupam um lugar de destaque no bloco dos petroquímicos básicos ou de primeira geração, pois sua natureza gasosa contribui para a integração com outros segmentos industriais, nos quais são produzidos os produtos petroquímicos de segunda geração (plásticos, intermediários para fibras e detergentes, entre outros). A disponibilidade de etanol a baixo custo e o aumento do custo das olefinas fez o cenário de obtenção de eteno pela via petroquímica mudar. Em mercados que possuem produtos agrícolas abundantes, tais como China, Paquistão, Índia e Brasil, e uma infraestrutura no setor petroquímico menos desenvolvida, o etanol pode ser usado para produzir eteno, propeno, butadieno, entre outros produtos.

Atualmente através da pirólise da nafta petroquímica se obtém uma razão propeno/eteno de 0,5, porém existem estimativas que o consumo de propeno tende a aumentar em relação ao consumo de eteno e o desenvolvimento de condições reacionais e catalíticas que possam aumentar essa razão é de grande importância.

O estudo da conversão catalítica do etanol existe há pelo menos dois séculos e seu uso industrial há um século. Em contrapartida com o aumento da oferta de insumos

vindos do petróleo, como a nafta, a preços mais acessíveis, fez com que a conversão industrial do etanol fosse abandonada nesse período de tempo.

A conversão catalítica do etanol possui grande importância pela sua simplicidade. Desenvolver catalisadores capazes de aumentar a seletividade reacional em olefinas leves é o grande desafio.

O uso de zeólitas do tipo HZSM-5 na indústria petroquímica é muito comum, por possuir características peculiares como elevada área específica, seletividade de forma e suas propriedades ácidas como características mais importantes.

A utilização da HZSM-5 na conversão catalítica do etanol produz grandes quantidades de produtos, entre os quais hidrocarbonetos C_6-C_8, devido a sua elevada acidez. Através de reações de oligomerização e transferência de hidrogênio ocorre a formação de compostos aromáticos, causando deposição de coque nos poros do catalisador e desativando os sítios ácidos mais fortes.

Algumas metodologias são empregadas para reduzir a densidade e a força dos sítios ácidos, sendo a impregnação de fósforo uma delas. Os benefícios da incorporação do fósforo a ZSM-5 são reportados por vários autores, tanto no aumento da estabilidade hidrotérmica, quanto no aumento da seletividade a olefinas (Takahashi *et al*., 2012; Lu e Liu, 2011; Ramesh *et al*., 2009; Song *et al.*, 2010).

A presença de fósforo causa alterações na estrutura cristalina e nas propriedades ácidas e texturais da HZSM-5. Além de modificar a distribuição de produtos da conversão do etanol e aumentar a resistência à formação de coque.

Portanto, neste trabalho foi avaliado o papel do fósforo na distribuição dos produtos da desidratação do etanol visando maximizar a formação de propeno.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O objetivo do presente trabalho foi avaliar os efeitos da incorporação de fósforo à zeólita HZSM-5 na conversão de etanol a olefinas leves, mais especificamente em propeno.

2.2 Objetivos específicos

- Modificar a HZSM-5 (comercial) através da adição de fósforo 0,8; 1,2 e 3,2% (m/m).

- Caracterizar os catalisadores utilizando diversas técnicas:
  - Fluorescência de raios X (FRX);
  - Difração de raios X (DRX);
  - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN);
  - Adsorção física de N_2;
  - Análise termogravimétrica (TG);
  - Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH_3);
  - Dessorção de n-propillamina à temperatura programada (TPD-n-propilamina);
  - Reação modelo de craqueamento de n-hexano.

- Avaliar o desempenho dos catalisadores incorporados com fósforo e da HZSM-5 (comercial) na conversão de etanol variando diversos parâmetros operacionais (temperatura, pressão parcial de etanol, tempo de reação, etc.).

- Determinar as condições ótimas do processo para formação de propeno.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A química verde

A química verde é um conceito que busca integrar a indústria química com o meio ambiente de forma mais sustentável visando uma melhor de qualidade de vida. Esse conceito começou nos EUA, Europa e Ásia no início da década de 90, no qual indústrias começaram a criar rotas sintéticas alternativas para a prevenção da poluição. A química assumiu grande importância nessas últimas décadas, pelo fato de ser o centro de todos os processos que impactam o meio ambiente (CGEE, 2010).

Em uma abordagem tradicional, dentro de uma indústria, existem padrões a serem seguidos enquanto na nova abordagem da química verde, ocorre uma busca contínua de melhoria, procurando sempre ajustar parâmetros como energia, materiais, toxicidade, fontes não renováveis, risco e rejeitos.

Um dos maiores desafios para as indústrias químicas, desde a implementação do conceito de química verde, é promover tecnologias inovadoras que permitam reduzir ou eliminar o uso ou geração de substâncias perigosas. A *American Chemichal Society* (ACS) em conjunto com *Environmental Protection Agency* (EPA) desenvolveram um conjunto de doze princípios da química verde (Tabela 3.1), com o objetivo de não só evitar a poluição, mas inserir os conceitos de sustentabilidade (CLARK e MACQUARRIE, 2002).

Atualmente muitas indústrias químicas estão adotando o conceito de química verde com mais seriedade, não só devido a adoção de legislações mais severas bem como o aumento da consciência coletiva de preservar os recursos naturais ainda existentes no planeta (CLARK e MACQUARRIE, 2002).

Tabela 3.1: Os doze princípios da química verde

Princípios	Aplicações
1. Prevenção da formação de dejetos	Evitar a produção do resíduo é melhor que tratá-lo;
2. Economia de átomos	Maximizar a incorporação de todo o material de partida no produto final;
3. Redução da toxicidade	Utilizar e gerar substâncias com pouca/nenhuma toxidade;
4. Desenvolver produtos seguros	Produtos que realizam a função desejada e não são tóxicos;
5. Eliminar ou tornar seguros solventes e outros auxiliares de reação	Evitar substâncias auxiliares ou usar substâncias inócuas;
6. Minimizar/Otimizar o uso de energia	Minimizar energia, sempre que possível trabalhar a T e P ambientes;
7. Usar fontes renováveis de matéria-prima	Utilizar matérias primas renováveis em detrimento de fontes não renováveis;
8. Evitar derivados desnecessários	Evitar o uso de grupos bloqueadores, proteção / desproteção, modificação temporária, etc;
9. Catálise	Reagentes catalíticos são melhores que reagentes estequiométricos;
10. Desenvolver produtos degradáveis, mas ainda eficientes no prazo certo	Produtos que se fragmentem em produtos inócuos e não persistam no ambiente;
11. Monitoramento e controle em tempo real;	Desenvolvimento de metodologias analíticas que viabilizem monitoramento e controle para evitar produção de substâncias nocivas;
12. Desenvolver processos intrinsecamente seguros	Minimizar o risco de acidentes químicos, incluindo vazamentos, explosões e incêndios.

3.2 A indústria petroquímica

A história da indústria petroquímica se confunde com a história do petróleo e gás. Em 1920 surgiu a petroquímica moderna, nos Estados Unidos junto com o advento da indústria automobilística e de plásticos. A inserção nas refinarias de processos de craqueamento foi o marco da origem do primeiro uso efetivo de eteno.

O emprego dos derivados de petróleo se consolidou a partir da Segunda Guerra Mundial, com isso a indústria petroquímica se expandiu até a década de 1970.

A crise do petróleo em 1973, fez com que o declínio da oferta do petróleo impactasse diretamente na indústria petroquímica.

Os problemas na produção mundial de petróleo afetam diretamente a indústria petroquímica que passa por constantes reestruturações até os dias atuais (BASTOS, 2009).

A Figura 3.1 mostra a cadeia produtiva da petroquímica, desde a exploração do petróleo até os produtos finais. Note que existem dois principais blocos de unidade de produção. O primeiro pertence às companhias de petróleo e o segundo pertencente às companhias petroquímicas, podendo esses dois blocos ser integrados ou não. Os produtos petroquímicos básicos, também chamados de primeira geração são as olefinas (eteno, propeno e derivados de C_4, como o butadieno) e os aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos). A partir desses compostos, são produzidos os produtos petroquímicos de segunda geração (plásticos, intermediários de fibras, detergentes, entre outros) (BASTOS, 2009).

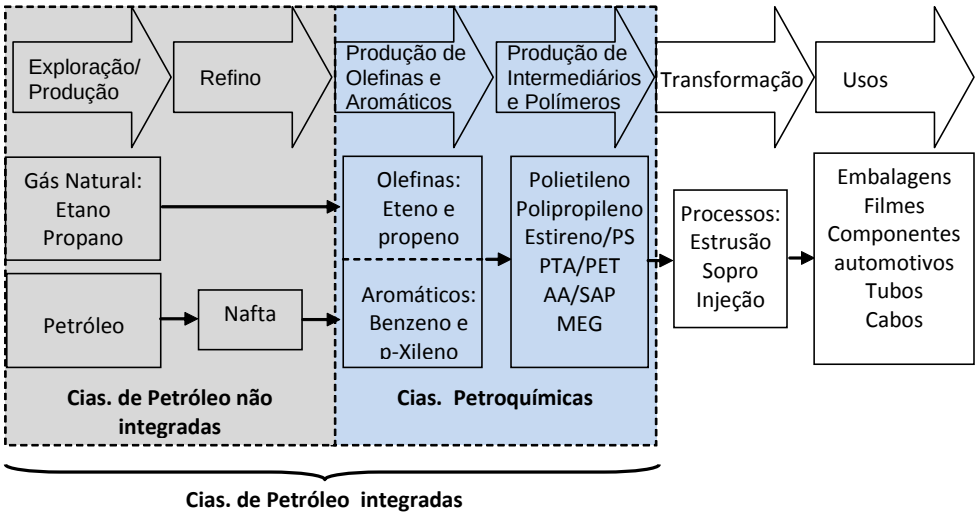


Figura 3.1: Cadeia produtiva dos produtos petroquímicos.

3.2.1 A importância das olefinas

As olefinas leves ocupam um lugar de destaque no bloco dos petroquímicos básicos ou de primeira geração, pois sua natureza gasosa contribui para a integração com outros segmentos industriais, onde são gerados os produtos petroquímicos de segunda geração. Dentre as olefinas leves mais importantes destacam-se o eteno e o propeno.

O eteno é atualmente o petroquímico básico mais importante em termos de quantidade produzida e é utilizado principalmente para produção de polietilenos de alta e baixa densidade linear que ocupam quase 60% do mercado total de eteno, sendo o

restante para a produção de óxido de eteno, dicloroetano, etilbenzeno etc (GIELEN *et al.*, 2007).

O propeno é o segundo petroquímico básico mais importante em termos de volume de produção. Possui uma extensa gama de aplicações em diversos ramos industriais. Seu principal emprego é na produção de polipropileno que corresponde a dois terços de seu uso total. Além disso, o propeno é utilizado na fabricação de compostos para combustíveis automotivos e na produção de diversos compostos químicos como ácido acrílico/acrilatos, acrinolitrila e óxido de propeno (BASTOS, 2009).

A pirólise da nafta é um dos processos mais utilizados para a obtenção de propeno e eteno, produzindo uma razão propeno/eteno cerca de 0,5. Com isso, verifica-se o surgimento de um déficit de propeno ao longo do tempo. Algumas projeções de mercado até 2020 estimam crescimentos anuais do consumo de eteno em 3,5% e de propeno em 5% (BASTOS, 2009), sendo necessário buscar novas tecnologias visando aumentar essa razão para atender a demanda de propeno.

3.3 A alcoolquímica

A alcoolquímica é o segmento industrial que produz diversos produtos químicos que antes eram derivados do petróleo, utilizando como matéria prima o etanol. Na década de 1920 a alcoolquímica foi implantada no Brasil, mas foi abandonada com a consolidação da indústria petroquímica (CGEE, 2010).

Com a crise do petróleo em 1973, o governo brasileiro, visando reduzir a dependência com o petróleo importado, começou a buscar fontes alternativas e em 1975 foi criado o Programa Nacional do Álcool (Proálcool). Com isso muitas empresas que haviam encerrado suas atividades foram reativadas e muitas novas unidades foram construídas.

O desenvolvimento das indústrias que utilizavam etanol em substituição a matérias primas fósseis foi conduzido com sucesso por empresas como a Oxiteno S.A. e a Companhia Pernambucana de Borrachas.

Em 1983 o governo isentou a cobrança da taxa de contribuição ao IAA (Instituto do Açúcar e do Álcool), gerando um incentivo à exportação dos produtos produzidos pela via alcoolquímica. Porém no ano seguinte foi retomada a cobrança da taxa

fazendo com que as indústrias diminuíssem o consumo do álcool para utilizar o eteno obtido a partir da nafta. Em conjunto com a falta de investimento do governo, muitas empresas encerraram suas atividades e vários produtos que eram produzidos a partir do etanol, passaram a ser importados.

Na década de 2000 – 2010 ocorreu novamente à perspectiva de esgotamento das reservas de petróleo. Devido a oscilações no preço do petróleo junto a compromissos mais sólidos, como a assinatura do Protocolo de Kyoto, em 2005 que definiu mecanismos e metas para a redução de emissão de gases responsáveis pelo efeito estufa em 5,2%, entre 2008 e 2012, frente aos níveis de 1990. Essas perspectivas despertaram o interesse na busca de energias alternativas.

Dessa forma o investimento em negócios mais sustentáveis aumentou e as empresas passaram a dar mais atenção para o etanol não só ao seu potencial combustível, mas também para seu grau químico e fonte de matéria prima para diversos produtos (BASTOS, 2007).

A utilização do etanol como insumo em diversos processos tradicionalmente petroquímicos, requer várias transformações químicas que são indicadas na Tabela 3.2 destacando-se o processo de desidratação do etanol, que possui o eteno como principal produto.

Tabela 3.2: Processos básicos da indústria alcoolquímica. Fonte: BNDES, 2008.

Processos	Principais produtos	Aplicações típicas
Desidratação	Eteno Propeno Etilenoglicol	Resinas Plásticas Solventes Éter etílico Fibras Têxteis
Desidrogenação Oxigenação	Acetaldeído	Ácido Acético Acetatos Corantes
Esterificação	Acetatos Acrilatos	Solventes Fibras têxteis Adesivos
Halogenação	Cloreto de etila	Fluidos refrigerantes Produtos medicinais Resinas Plásticas
Amonólise	Dietilamina Monoetilamina	Inseticidas Herbicidas
Desidrogenação e Desidratação	Butadieno	Borrachas sintéticas

É importante destacar, que todos os produtos listados na Tabela 3.2 possuem seus usos difundidos em vários setores industriais, fazendo com que o etanol possa ser

considerado uma matéria prima para a obtenção de diversos produtos tradicionalmente petroquímicos se tornando assim um potencial substituto ao petróleo.

Atualmente o Brasil ocupa posição de destaque na produção mundial de etanol seguido dos EUA e juntos correspondem a aproximadamente 90% da produção mundial. Em 2005, os EUA conseguiram abalar a posição hegemônica do Brasil estimulado por políticas ativas. A Figura 3.2 mostra a participação mundial da produção de etanol dos EUA em relação ao Brasil entre 2007 – 2011.

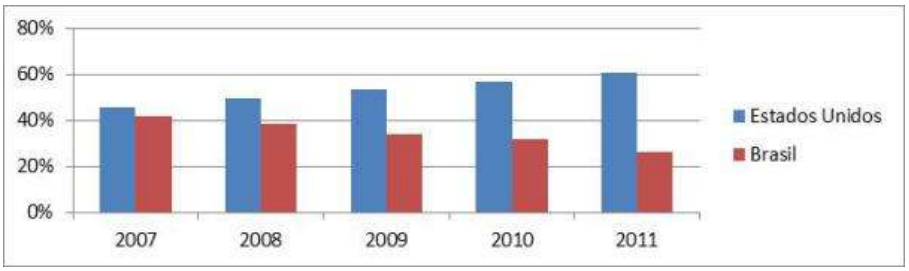


Figura 3.2: Participação mundial da produção de etanol dos EUA em relação ao Brasil entre 2007 – 2011 Fonte: HALLACK e VAZQUEZ, 2013

Ainda que o Brasil possua uma menor participação mundial na produção do etanol em relação aos EUA, existe a vantagem da nossa matéria prima, a cana-de-açúcar, ser de baixo custo, tanto na sua obtenção quanto no processo de fermentação e destilação. O melaço rico em sacarose é levado diretamente para os tornos de fermentação, enquanto sua palha e o bagaço produzido são queimados produzindo energia para a usina. Nos EUA quando se utiliza o milho são necessárias etapas preliminares para converter o amido retirado do milho em glicose e assim dar início a etapa de fermentação. A Figura 3.3 mostra dados do departamento de agricultura americano (USDA, 2006) onde é comparado o custo de produção do etanol fabricado com base nas diferentes matérias primas mostrando evidentemente a vantagem do Brasil em relação aos outros países.

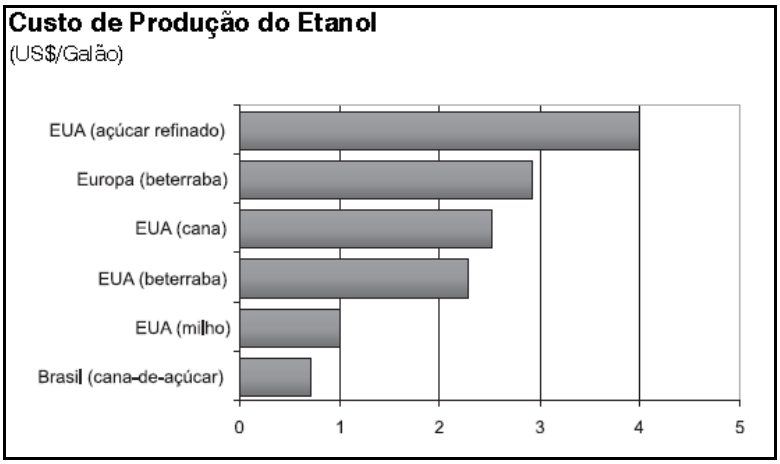


Figura 3.3: Custo de produção de etanol para diferentes matérias-primas. Fonte: USDA, 2006.

Embora o Brasil tenha alcançado a autossuficiência na produção de petróleo, sua composição rica em frações pesadas limita o aumento da oferta doméstica de nafta petroquímica. Iniciativas de curto prazo foram criadas para resolver o problema, no entanto, no médio e longo prazo, soluções alternativas deverão surgir e dentre elas destaca-se a alcoolquímica (BASTOS, 2007).

3.4 A conversão catalítica do etanol

A conversão catalítica do etanol não é um processo novo, a desidratação catalítica do etanol, por exemplo, foi descoberta há mais de dois séculos. No entanto, só houve a exploração comercial desse conhecimento científico no início do século XX. Na Alemanha, antes da primeira guerra mundial, a desidratação do etanol era utilizada para produzir eteno e por hidrogenação convertido a etano para ser utilizado como refrigerante. Durante a guerra, o etanol continuou a ser utilizado na produção de eteno, porém para produzir o gás mostarda, uma substância tóxica que era utilizada como arma química pela Alemanha, Grã-Bretanha e EUA. No período de 1930 a 1940 o eteno produzido a partir do etanol continuou a ser um suprimento importante para o desenvolvimento químico e polimérico na Grã-Bretanha e nos EUA.

Com o aumento da oferta da nafta e do gás natural a preços mais baixos, o processo de obtenção do eteno a partir do etanol foi abandonado. Foi dado lugar para o processo de pirólise de hidrocarbonetos que oferecia eteno a um custo menor surgindo as plantas de produção de eteno em larga escala (SRI CONSULTING, 2007).

Entre as décadas de 50 e 80 empresas como ABB Lumus, Petrobras, Union Carbide entre outras ainda mantiveram pequenas plantas de etanol para eteno em países em desenvolvimento como Índia, Paquistão, Peru e Brasil e acredita-se que uma destas plantas ainda esteja em operação na Índia. O interesse na desidratação do etanol voltou a aumentar com a crise do petróleo em 1970 e o governo brasileiro passou a subsidiar a produção doméstica de etanol combustível e para setor químico. Porém o Brasil fechou sua última planta de etanol para eteno em 1992 devido à ausência de subsídios com o aumento de disponibilidade de eteno pela rota petroquímica (SRI CONSULTING, 2007).

Com o crescimento do conceito de sustentabilidade e da preocupação de emissões de gases do efeito estufa a utilização do etanol para a produção de produtos químicos ressurgiu como uma matéria prima 100% renovável e que contribui para a redução dos gases do efeito estufa através da captura de carbono. Com isso foi inaugurada em 2010 a planta de eteno a partir do etanol, o eteno verde, pela Braskem, na unidade de Triunfo no Rio Grande do Sul. Foi dado o início da produção de polietileno verde em escala industrial e comercial que conferiu à empresa a liderança mundial no mercado de polímeros verdes e possui estudos em andamento para a implantação de uma planta de propeno verde também a partir do etanol (BRASKEM, 2014).

3.4.1 Mecanismos de reação

Fatores como as condições operacionais (temperatura, pressão, velocidade espacial) e tipo de catalisadores influenciam na distribuição dos produtos formados na desidratação do etanol. Um levantamento das possíveis reações que podem ocorrer durante a conversão do etanol está apresentado na Tabela 3.3 (ÁVILA NETO, 2009; SILVA *et al*., 2009; LIMA *et al.*, 2009; WANG e WANG, 2008; CHEN *et al.*, 2007; VARISLI *et al.*, 2007; PORTUGAL JUNIOR, 1989).

Tabela 3.3: Possíveis reações na conversão do etanol

Reação	Equação
Desidratação	$C_2H_5OH \leftrightharpoons C_2H_4 + H_2O$ $2\ C_2H_5OH \leftrightharpoons C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$ $C_2H_5OC_2H_5 \leftrightharpoons 2\ C_2H_4 + H_2O$ $3\ C_2H_5OH \leftrightharpoons 2\ C_3H_6 + 3\ H_2O$ $2\ C_2H_5OH \leftrightharpoons C_4H_8 + 2\ H_2O$
Desidrogenação	$C_2H_5OH \leftrightharpoons C_2H_4O + H_2$
Reforma do etanol	$C_2H_5OH + H_2O \leftrightharpoons 2\ CO + 4\ H_2$
Decomposição do acetaldeído	$C_2H_4O \leftrightharpoons CH_4 + CO$
Reforma do metano	$CH_4 + H_2O \leftrightharpoons 3\ H_2 + CO$
Reação de deslocamento gás-água	$CO + H_2O \leftrightharpoons H_2 + CO_2$
Hidrogenação	$C_2H_4 + H_2 \leftrightharpoons C_2H_6$ $CO + H_2 \leftrightharpoons H_2O + C$ $CO_2 + 2\ H_2 \leftrightharpoons 2\ H_2O + C$ $C_3H_6 + H_2 \leftrightharpoons C_3H_8$ $C_4H_8 + H_2 \leftrightharpoons C_4H_{10}$
Reação de Boudouard	$2\ CO \leftrightharpoons CO_2 + C$
Desidrogenação e formação de coque	$C_2H_6 \leftrightharpoons 2\ H_2 + 2\ C$ $C_2H_4 \leftrightharpoons 2\ H_2 + 2\ C$ $CH_4 \leftrightharpoons 2\ H_2 + C$ $C_3H_8 \leftrightharpoons 4\ H_2 + 3\ C$ $C_3H_6 \leftrightharpoons 3\ H_2 + 3\ C$ $C_4H_8 \leftrightharpoons 4\ H_2 + 4\ C$ $C_4H_{10} \leftrightharpoons 5\ H_2 + 4\ C$ $C_5H_{12} \leftrightharpoons 6\ H_2 + 5\ C$
Decomposição	$3\ C_2H_5OH \leftrightharpoons 2\ C_3H_8 + 3/2\ O_2$ $2\ C_2H_5OH \leftrightharpoons C_4H_{10} + H_2 + O_2$ $5\ C_2H_5OH \leftrightharpoons 2\ C_5H_{12} + 3\ H_2 + 5/2\ O_2$
Polimerização	$2\ CH_4 \leftrightharpoons C_2H_6 + H_2$ $2\ C_2H_6 \leftrightharpoons C_4H_{10} + H_2$
Oxidação	$C_2H_5OH + 3\ O_2 \leftrightharpoons 3\ CO_2 + 3\ H_2O$ $C_2H_4 + 3\ O_2 \leftrightharpoons 2\ CO_2 + 2\ H_2O$ $C_2H_6 + 7/2\ O_2 \leftrightharpoons 2\ CO_2 + 3\ H_2O$ $C_3H_6 + 7/2\ O_2 \leftrightharpoons 3\ CO_2 + 3\ H_2O$ $C_3H_8 + 5\ O_2 \leftrightharpoons 3\ CO_2 + 4\ H_2O$ $CH_4 + 2\ O_2 \leftrightharpoons CO_2 + 2\ H_2O$
Decomposição da água	$H_2O \leftrightharpoons H_2 + 1/2\ O_2$

O esquema reacional de conversão etanol proposto por Inaba *et al.* (2006) está apresentado na Figura 3.4. A formação exclusiva de dietil-éter por desidratação intermolecular entre duas moléculas de etanol ocorre a baixas temperaturas. No entanto, altas temperaturas favorecem a formação de eteno através da desidratação intramolecular do etanol ou do dietil-éter. O dietil-éter também pode ser convertido em olefinas de 4 carbonos (olefinas C_4). O eteno e as olefinas C_4 formadas por desidratação podem sofrer outras reações tais como oligomerização, aromatização, transferência de hidrogênio ou craqueamento, para formar propeno, butenos e parafinas superiores. Estas reações são favorecidas pela acidez do catalisador.

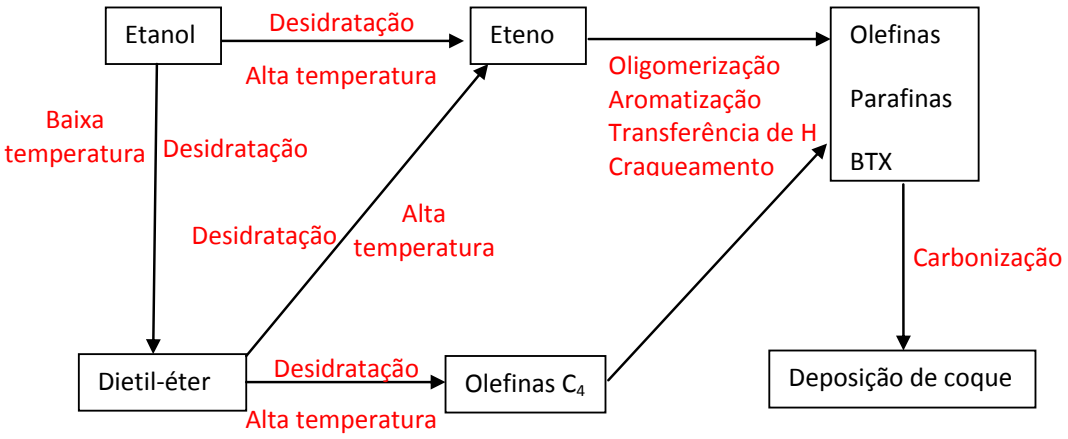


Figura 3.4: Esquema de reação do etanol sobre catalisador ácido.
Fonte: INABA *et al.*, 2006 (adaptado)

Liu *et al.* (2010) avaliaram os efeitos da temperatura na conversão de etanol empregando zeólitas modificadas com fósforo e metais. Os autores constataram que o aumento da temperatura diminuiu a formação de eteno enquanto a quantidade de olefinas de 3 carbonos (olefinas C_3) e olefinas C_4 aumentou. Com isso concluíram que para gerar hidrocarbonetos a partir de etanol a temperatura deve ser elevada. O mecanismo para conversão de etanol foi descrito em três etapas (Figura 3.5).

Etapa 1: $C_2H_5OH \longrightarrow C_2H_4 + H_2O$

Etapa 2: $C_2H_4 \longrightarrow$ Oligômeros

Etapa 3: Oligômeros $\xrightarrow{\text{transferência de hidrogênio}}$ Parafinas + Aromáticos

Figura 3.5: Etapas da conversão do etanol. Fonte: Liu *et al.*, 2010 (adaptado)

A Figura 3.6 mostra mais um esquema detalhado da desidratação do etanol e das etapas de oligomerização, craqueamento, desidrogenação e transferência de hidrogênio e como ocorre a regeneração do catalisador pela reação de reforma com vapor, retirando o coque depositado sobre os poros do catalisador (Liu *et al.*, 2010).

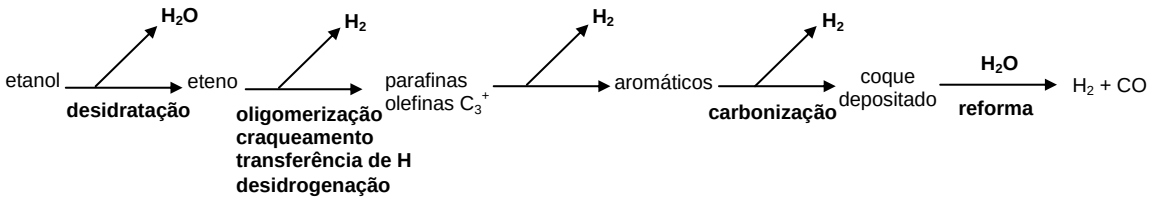


Figura 3.6: Esquema detalhado da etapa de desidratação do etanol. Fonte: LIU *et al.*, 2010 (adaptado).

Aguayo *et al.* (2002) ressaltaram que a conversão catalítica do etanol permite a formação dos mesmos produtos do processo MTO (Metanol para Olefinas, do inglês *Methanol to Olefins*), sendo a etapa de desidratação a mais crítica. Gayubo *et al.* (2001) descreveram um mecanismo reacional em 7 etapas da conversão do etanol em hidrocarbonetos (Figura 3.7).

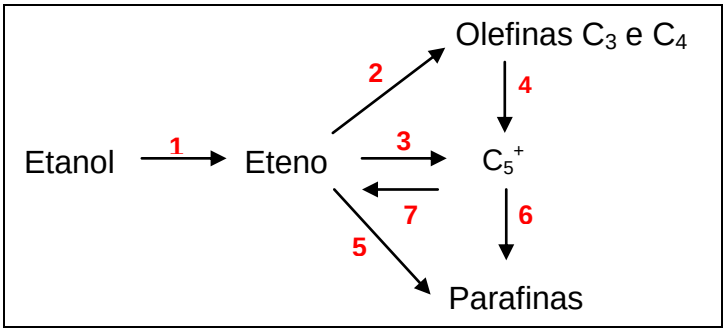


Figura 3.7: Mecanismo reacional em 7 etapas da conversão do etanol em hidrocarbonetos. Fonte: GAYUBO *et al.*, 2001 (adaptado).

A etapa 1 consiste na desidratação do etanol e a etapa 2 na aromatização e no craqueamento do eteno, tendo como produtos olefinas C_3 e C_4. A etapa 3 se refere à oligomerização do eteno para formar hidrocarbonetos com mais de 5 carbonos (C_5^+), sendo que os mesmos também podem ser formados a partir da condensação de olefinas leves (etapa 4). A etapa 5 se refere à oligomerização do eteno em parafinas. Para Gayubo *et al.* (2001), as parafinas consistem em uma mistura contendo uma grande quantidade de propano e butano e uma concentração muito baixa de eteno e uma quantidade quase desprezível de metano. As etapas 6 e 7 consistem no craqueamento de C_5^+ em parafinas (etapa 6) e em eteno e olefinas leves (etapa 7).

3.5 Zeólitas e peneiras moleculares

Os argilominerais, em especial as zeólitas, lideram o ranking de catalisadores empregados na indústria de petróleo e de transformações petroquímicas (SILVESTRE *et al.*, 2012).

A primeira zeólita mineral foi descoberta na Suécia, pelo Barão Crönstedt em 1756. O termo zeólita (*zéo* e *líthos*) vem do grego e significa pedra que ferve. Somente em 1926 as características de adsorção das zeólitas foram atribuídas aos pequenos poros, que possibilitam a inserção de pequenas moléculas excluindo as maiores, surgindo, assim, o termo "peneira molecular". A Tabela 3.4 apresenta os diâmetros e os números de tetraedros presentes na abertura dos poros de algumas zeólitas.

Tabela 3.4: Diâmetros e os números de tetraedros presentes na abertura dos poros de algumas zeólitas. Fonte: BRAGA e MORGON, 2007

Zeólita	Diâmetro (Å)	N^{o} (Si + Al)
A	4,1	8
Y	7,4	12
Mordenita*	6,5 x 7,0	12
	2,6 x 5,7	8
ZSM-5*	5,3 x 5,6	10
	5,1 x 5,5	

*Duas dimensões se referem a aberturas não circulares

A seletividade de forma ou seletividade geométrica, típica das zeólitas, 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 Figura 3.8 a 3.10.

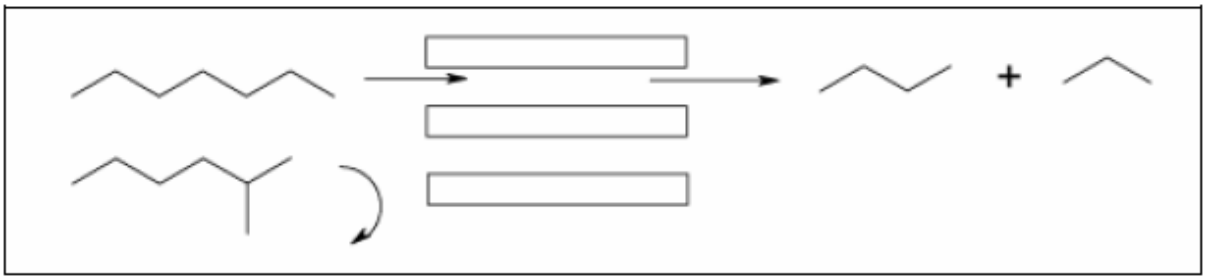


Figura 3.8: Seletividade de forma aos reagentes. Fonte: GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004.

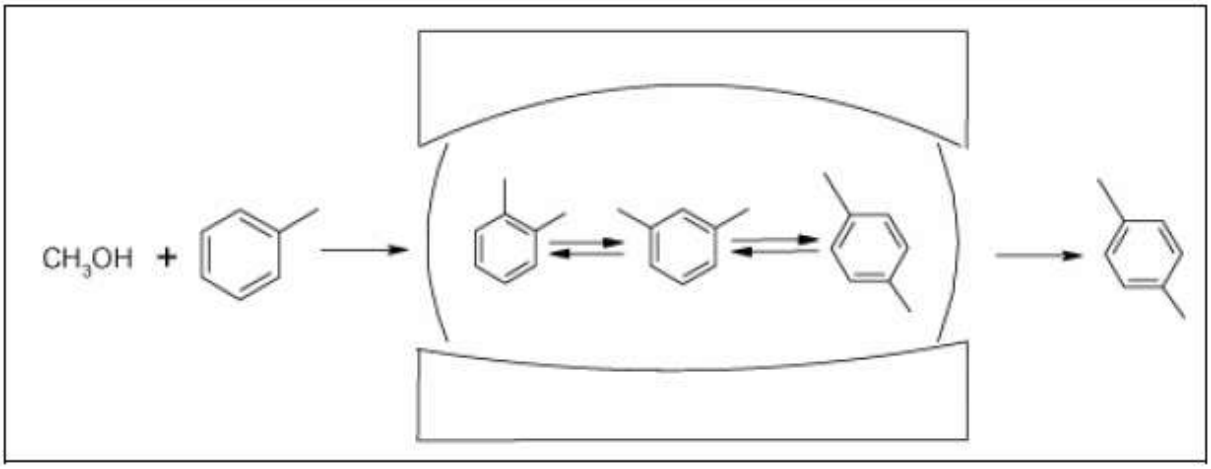


Figura 3.9: Seletividade de forma aos produtos. Fonte: GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004.

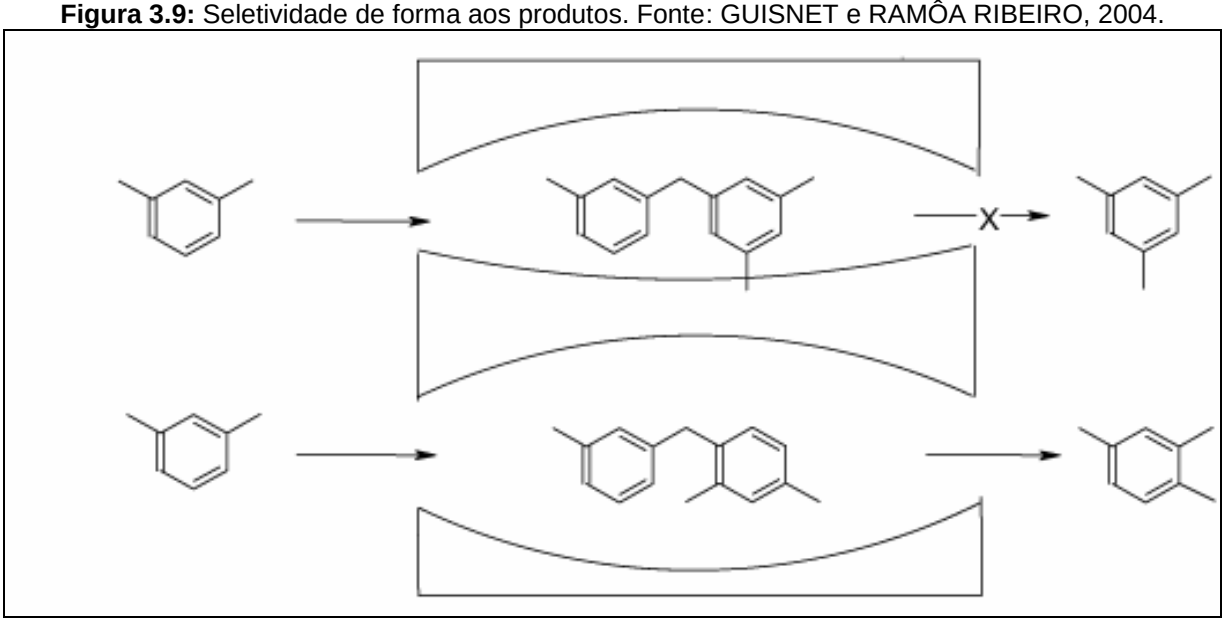


Figura 3.10: Seletividade de forma ao estado de transição.
Fonte: GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004.

A seletividade de forma aos reagentes ocorre quando existe a impossibilidade de certas moléculas reagentes penetrarem nos poros por apresentarem diâmetro cinético superior à abertura destes. Já o fenômeno de seletividade de forma aos produtos é pelo fato de certos produtos formados no interior da estrutura porosa serem volumosos demais para se difundir até o exterior dos poros e ser caracterizados como produtos.

Quanto à 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 disponível no interior dos poros. Nesse caso nem os reagentes e nem os produtos sofrem restrições quanto à sua difusão para o interior ou exterior dos poros e apenas as reações com estados intermediários (GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004).

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 oxigênio, 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 3.11).

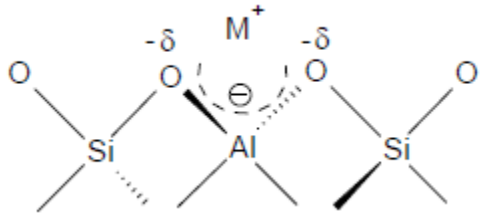


Figura 3.11: Estrutura dos tetraedros na zeólita.

A célula unitária cristalográfica representa a menor unidade de uma estrutura cristalina e apresenta todas as suas propriedades. A fórmula estrutural de uma zeólita é baseada na sua célula unitária, sendo genericamente representada por (GIANNETO, 1990):

$M_{x/n}\,(AlO_2)_x\,(SiO_2)_y\,.w\,H_2O$

onde:

M= cátion de valência n

w = número de moléculas de água por célula unitária

x+y = número total de tetraedros por célula unitária

Tanto os cátions quanto as moléculas de água se encontram localizados dentro dos poros da estrutura das zeólitas, podendo mobilizar-se com facilidade. Os cátions

podem ser trocados ionicamente, enquanto a água pode ser removida reversivelmente por aquecimento, deixando intacta a estrutura cristalina do catalisador.

3.5.1 A Zeólita ZSM-5

A ZSM-5 pertence a uma família de zeólitas designadas com as iniciais de sua inventora ZSM (*Zeolite Socony Mobil-5*), também conhecida como pentasil. Estas zeólitas se caracterizam por apresentarem um alto percentual de silício no qual a relação Si/Al está compreendida entre 15 e infinito (GIANNETO, 1990). É uma zeólita de poros médios, com um sistema de canais tridimensional constituído por dois tipos de canais elípticos: os retilíneos são formados por 10 membros, com abertura de 5,6 × 5,3 Å, e os canais sinuosos são também formados por anéis de 10 membros, porém com abertura de 5,5 × 5,1 Å, que interligam os primeiros. Não possui grandes cavidades, embora as interconexões entre os canais resultem em espaços livres com cerca de 9 Å de diâmetro. A fórmula de sua célula unitária pode ser definida por:

$M_{n/x}\ Al_nSi_{96-n}O_{192}.m\ H_2O$

onde:

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

A estrutura cristalina da zeólita ZSM-5 consiste de unidades de 8 anéis cujos 5 vértices são Si ou Al ligados na forma tetraédrica (SiO_4 ou AlO_4). A associação dessas unidades conduz a cadeias que combinadas produzem lâminas que se interligam entre si. A combinação dessas lâminas forma a estrutura tridimensional da zeólita (Figura 3.12) (GIANNETTO, 1990).

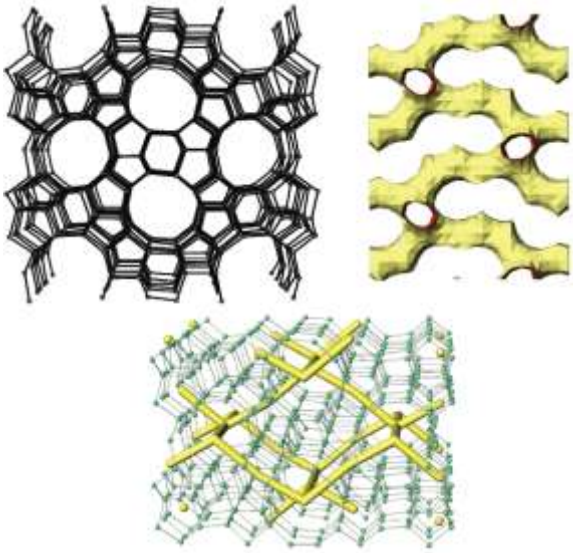


Figura 3.12: Diferentes maneiras de visualização da zeólita ZSM-5. Fonte: UOP (2007).

3.5.2 Características ácidas da ZSM-5

As principais características da zeólita ZSM-5 são suas propriedades ácidas. Essas propriedades podem ser caracterizadas como sítios ácidos de Brönsted e de Lewis e as diferenças entre esses sítios estão relacionadas à forma como os átomos de Si e Al estão estruturados na rede cristalina da zeólita.

Pela definição ácido-base apresentada por Brönsted e Lorry, um ácido é qualquer substância que atua como um doador do cátion hidrogênio (próton, H^+), e uma base como qualquer substância que recebe o próton H^+. Já na definição de Lewis, ácido é qualquer substância que atua como receptor de um par de elétrons, enquanto a base é qualquer substância capaz de doar um par de elétrons.

Com isso, pela definição, os sítios ácidos de Brönsted são doadores de prótons e ocorrem quando os cátions que balanceiam a carga da estrutura da zeólita são prótons (espécies H^+), enquanto os sítios de Lewis são aceptores de elétrons.

Em uma zeólita ZSM-5, um átomo de Al com coordenação trigonal pode aceitar um par de elétrons, neste caso será um ácido de Lewis, enquanto isso, a acidez de Brönsted é associada à presença de prótons como cátions de compensação da carga negativa na estrutura. A presença desse próton é responsável pela formação da ponte Si-O(H^+)Al, também chamadas de hidroxilas ácidas (NAGY *et al.*, 1998). Esses grupos hidroxila podem ser gerados por diferentes processos que estão enumerados a seguir:

1. $(Na^{+}Z^{-})_{hidratada} + (H^{+}Cl^{-})_{solução} \longleftrightarrow (H^{+}Z^{-})_{hidratada} + (Na^{+}Cl^{-})_{solução}$

2. $(M^{+}Z^{-})_{hidrat.} + (NH_4^{+})_{solução} \longleftrightarrow (NH_4^{+}Z^{-})_{hidrat.} + (M^{+})_{solução}$

$(NH_4^{+}Z^{-})_{desidrat.} \longrightarrow (H^{+}Z^{-})_{calcinada} + (NH_3)_{gás}$

3. $[M^{3+}(3Z^{-})(H_2O)_n]_{hidrat.} \longrightarrow [(2Z^{-})M^{2+}(OH)]_{desidrat.parcial} + (H^{+}Z^{-})_{desidrat.parcial}$

4. $[Ni_2^{+}(2Z^{-})]_{desidrat.} + H_2 \longrightarrow Ni + 2(H^{+}Z^{-})_{desidrat.}$

A equação 1 representa a troca iônica direta com solução ácida, sendo que neste caso somente zeólitas com alta razão Si/Al são transformadas na forma protônica. A equação 2 consiste na troca iônica utilizando íons amônio seguido por uma calcinação para liberar o gás NH_3. A equação 3 indica a aplicação de um campo eletrostático forte de cátions multivalentes que promovem a dissociação de moléculas de água. Já a equação 4 representa a troca de metais de transição contidos na zeólita por redução.

Reações catalisadas por sítios ácidos de Brönsted, geralmente não são afetadas pelos sítios de Lewis, porém estes podem aumentar a força ácida dos sítios ácidos vizinhos (GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004).

3.6 Métodos para modificação da acidez da zeólita ZSM-5

3.6.1 Variação da razão molar SiO_2/Al_2O_3 (SAR)

A razão molar SiO_2/Al_2O_3 (SAR) de uma zeólita está diretamente relacionada à sua acidez, pois quanto maior for seu valor de SAR menor será a sua acidez. Inaba *et al*. (2006) avaliaram o efeito da SAR na conversão do etanol empregando HZSM-5 com SAR de 29 e 190. Os autores determinaram a acidez dos catalisadores através de TPD de amônia e observaram que o aumento da SAR diminuiu a acidez. A HZSM-5 de SAR 29 favoreceu a formação de hidrocarbonetos de cadeias longas enquanto HZSM-5 de SAR 190 apenas favoreceu a formação de eteno.

Uma explicação para esse fenômeno é dada por Barthomeuf (1987) que utilizou o conceito de densidade topológica e de eletronegatividade de Sanderson, para definir os limites de concentração de Al na estrutura de várias zeólitas. Foi assumido que os

grupamentos AlO_4^- estariam isolados, o que levariam a uma força constante e máxima para os sítios ácidos de Brönsted.

Foi feito uma curva para a atividade de reações catalisadas por sítios ácidos de Brönsted versus a concentração de Al na estrutura e segundo Barthomeuf (1987) o aumento da razão Si/Al resultaria na redução do número de sítios ácidos. Porém para valores baixos de Si/Al, o aumento dessa razão levaria ao aumento da força dos sítios que pode resultar de tal forma no aumento da taxa de reação. Existiria um valor limite para a razão Si/Al a partir do qual a força dos sítios ácidos seria constante e o aumento da razão Si/Al somente acarretaria na diminuição da taxa de reação pela redução do número de sítios ácidos. Os valores calculados para a razão Si/Al, onde se observaria a força máxima dos sítios, foi: ZSM-5 (MFI) > 9,5; MOR >9,4 e FAU > 6,8.

Song *et al.* (2010) também utilizaram HZSM-5 com SAR de 30 e 80 na reação de conversão catalítica do etanol e verificaram que o aumento da SAR acarretou na diminuição da acidez e consequentemente na distribuição de produtos da conversão do etanol. O aumento da SAR favoreceu a produção de olefinas e diminuiu a produção de parafinas e compostos mais pesados, comprovando que a acidez tem um papel importante na distribuição de produtos.

3.6.2 Troca iônica

Uma das principais maneiras de ativar os sítios ácidos de uma zeólita ZSM-5 é através da troca iônica. Para sintetizar a zeólita HZSM-5, por exemplo, é necessário fazer uma troca iônica na sua forma inicial NaZSM-5, utilizando soluções ácidas ou solução amoniacal, seguida de tratamento térmico. Esse processo foi descrito anteriormente de forma genérica, no tópico 3.5.2, no momento que foi exemplificado a troca iônica com íons amônio seguida por decomposição através de calcinação.

Existem poucos estudos relacionando o efeito da troca iônica com cátions em zeólitas com a diminuição da acidez. Tynjälä e Pakkanen (1996) avaliaram os efeitos da troca iônica com Ba^{2+}, Al^{3+} e La^{3+} sobre as propriedades ácidas da zeólita HZSM-5. Os autores utilizaram a técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para caracterizar as propriedades ácidas e uma reação modelo de craqueamento do n-hexano para avaliar a atividade do catalisador. A atividade de craqueamento do n-hexano diminuiu gradualmente até zero

com o aumento do grau de troca iônica com Ba^{2+}, porém o mesmo comportamento não se reproduziu na troca iônica com o La^{3+} e com o Al^{3+}. Foi observado que a atividade inicialmente se reduz e depois aumenta com o grau de troca iônica. As análises de FTIR confirmaram a redução dos sítios ácidos fortes de Brönsted para os catalisadores provenientes da troca iônica com Ba^{2+}, entretanto não foram observadas modificações significativas na acidez de Brönsted para os catalisadores trocados com La^{3+} e Al^{3+}.

Na literatura existem propostas de interações de partículas metálicas com os sítios ácidos de Brönsted que podem originar os chamados "sítios híbrido metal-próton", onde é observado uma transferência de elétrons do metal para a zeólita (SACHTLER e ZHANG, 1993).

3.6.3 Incorporação de heteroátomos da estrutura

A incorporação de um heteroátomo à estrutura de uma zeólita, consiste na substituição de um alumínio por outros elementos, tais como Be, B, Ti, Cr, Fe, Zn, Ga, Ge ou V que leva a formação de metalossilicatos com estrutura similar a da ZSM-5, porém com propriedades ácidas modificadas.

A força ácida de alguns metalossilicatos foi estimada na literatura com base na temperatura máxima de dessorção de amônia a temperatura programada (CHU e CHANG, 1985), ou através de cálculos teóricos (CHATTERJEE *et al.*, 1998). A força ácida apresentou a seguinte ordem: [Al]ZSM-5 > [Ga]ZSM-5 > [Fe]ZSM-5 > [B]ZSM-5.

3.6.4 Envenenamento dos sítios ácidos com bases nitrogenadas

Existe uma metodologia denominada "análise regional" que permite diferenciar a força ácida dos diferentes sítios presentes em uma zeólita (Equação 3.1). O modelo utilizado é descrito na Equação 3.1 (KLYACHKO *et al.*, 1987):

$$k = \Sigma\, k_i .\, n_i \qquad (3.1)$$

onde:

k = constante aparente da taxa de reação

k_i = constante aparente da taxa de reação para um sítio do tipo i

n_i = número de sítios do tipo i

Com base nessa metodologia se determina as condições experimentais de reação e empregando uma base nitrogenada de força adequada é possível envenenar seletivamente os sítios ácidos mais fortes permitindo que as reações ocorram sobre os sítios ácidos de menor força.

Baseado nesse princípio surgiu uma técnica para determinação da acidez de um sólido ácido, denominada “titulação catalítica” (FORNI, 1973). Nesse método é avaliada a concentração de base necessária para o envenenamento de sítios ácidos de um catalisador em uma determinada reação modelo. Depois se relaciona a atividade em função da quantidade de base adicionada e, com isso, determina-se o número de sítios ácidos, sendo que a força desses sítios é determinada pelo tipo de base nitrogenada utilizada.

Benesi e Winquist (1978) e Beran e Klinowski (1990) relataram a utilização de aminas na carga de reação com o intuito de diminuir a força ácida durante a reação. Além disso, esses autores concluíram que a adsorção de NH_3 em um sítio ácido, reduz a acidez dos grupos OH adjacentes, porém o efeito seria cerca de 5 vezes menor do que algum outro método de redução da acidez, como a introdução de cátions Na^+, por exemplo.

3.6.5 Impregnação com compostos de fósforo

A incorporação de fósforo a estrutura da ZSM-5 é uma técnica bastante usada, que possui como vantagem o aumento da seletividade a olefinas em diferentes processos, mesmo para níveis de conversão elevados (DEHERTOG e FROMENT, 1991). Outra consequência seria também a estabilização da estrutura catalítica, conferindo uma maior resistência hidrotérmica (SONG *et al.*, 2010).

3.6.5.1 Precursores de fósforo

Um dos primeiros precursores usados na modificação da zeólita com fósforo foi o trimetil-fosfito (KAEDING e BUTTER, 1980 e VEDRINE *et al*., 1982). Em trabalhos posteriores, Tynjälä *et al.* (1998) fizeram um estudo sobre a modificação com fósforo na ZSM-5 utilizando o trimetil-fosfito através de duas técnicas de impregnação. A primeira

foi com deposição química a vapor e a segunda por impregnação empregando n-octano como solvente. De acordo com os resultados das caracterizações por dessorção à temperatura programada (TPD), (FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) os autores concluíram que para ambas as técnicas de impregnação com trimetil-fosfito, foram eliminados todos os sítios ácidos fortes de Brönsted e foram criados sítios ácidos fracos de Brönsted.

Nos trabalhos mais recentes sobre adição de fósforo a ZSM-5 é mais comum observar impregnações com H_3PO_4 ou fosfatos de amônio. Blasco *et al.* (2006) verificaram uma diminuição na acidez da ZSM-5, com a adição de fósforo. No entanto, a redução da acidez para as amostras modificadas utilizando H_3PO_4 foi superior à observada em amostras modificadas utilizando $NH_4H_2PO_4$.

A Tabela 3.5 apresenta os precursores de fósforo empregados na literatura.

Tabela 3.5: Precursores de fósforo utilizados.

Precursor	Autores
H_3PO_4	Lercher *et al.* (1986); Blasco *et al.* (2006); Zhao *et al*. (2007); Barros *et al*. (2007); Ramesh *et al.* (2009); Caeiro *et al.* (2006); Menezes *et al.* (2006); Damodaram *et al.* (2006).
$NH_4H_2PO_4$	Blasco *et al.* (2006).
$(NH_4)_2HPO_4$	Song *et al.* (2010); Takahashi *et al.* (2012).
$(NH_4)_3PO_4$	Lu e Liu (2011).

3.6.5.2 Modelos de interação do fósforo na zeólita ZSM-5.

Kaeding e Butter (1980) e Vedrine *et al*. (1982) foram os primeiros autores a descreverem um modelo para interação do fósforo com a zeólita HZSM-5 (Figura 3.13). Nesse modelo são ilustradas as espécies resultantes da interação do fósforo com um sítio ácido de Brönsted.

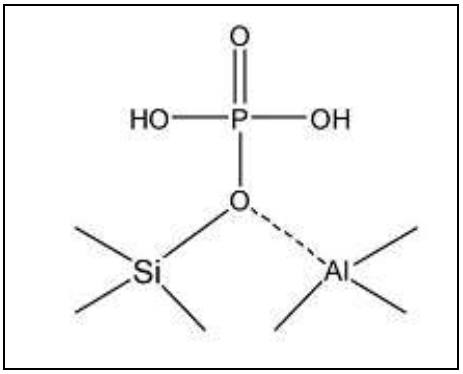


Figura 3.13: Modelo proposto por Kaeding e Butter (1980) e Vedrine *et al*. (1982) para a interação do fósforo com a zeólita ZSM-5.

Através de métodos de caracterização os autores constataram que houve um aumento significativo no número de sítios ácidos, porém houve uma diminuição da força desses sítios em comparação a zeólita não modificada com fósforo. Lercher e Rumplmayr (1986) obtiveram resultados similares a partir da impregnação da HZSM-5 com H_3PO_4. Foi observado uma diminuição da força dos sítios de Brönsted, devido à transformação de sítios fortes de Brönsted em sítios fracos de Brönsted.

A Figura 3.14 ilustra a interação entre o ácido fosfórico e os sítios ácidos de Brönsted da zeólita proposto por Lercher e Rumplmayr (1986). De acordo com esse modelo, o grupo hidroxila (Si(OH)Al) é substituído por dois grupos terminais (-POH), que apresentam força ácida menor, apesar do número de sítios de Brönsted ter sido aumentado (pela substituição de uma hidroxila em ponte por dois grupos POH).

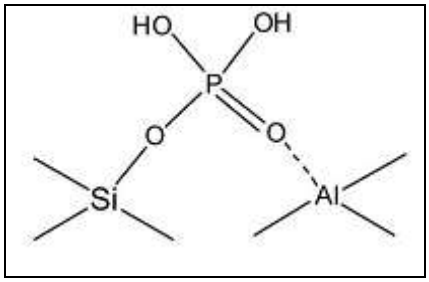


Figura 3.14: Modelo de interação entre o H_3PO_4 e os sítios ácidos de Brönsted proposto por Lercher e Rumplmayr (1986).

Blasco *et al.* (2006) também propuseram um modelo de interação entre o ácido fosfórico e os sítios ácidos Brönsted presentes na HZSM-5. Para os autores, a ligação Si-O-Al não se quebra facilmente, com isso, é sugerido a formação de uma espécie catiônica $P(OH)_4^+$ através de protonação do ácido fosfórico pelos sítios Brönsted (Figura 3.15).

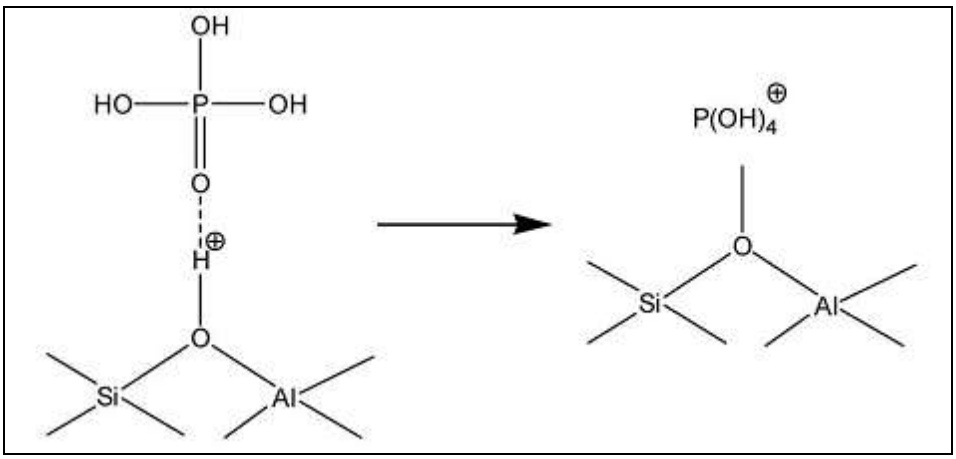


Figura 3.15: Modelo da protonação do ácido fosfórico pelos sítios de Brönsted da ZSM-5 proposto por Blasco *et al*. (2006).

Os autores admitem que a acidez da zeólita resulta dos átomos de alumínio contidos na rede, não sendo necessariamente os átomos de alumínio ligados ao fósforo. O efeito estabilizante do fósforo não só atinge aos alumínios diretamente ligados ao fósforo, mas também os alumínios contidos na rede que não estão diretamente ligados ao fósforo. Em uma situação ideal e hipotética, um par de alumínios formado pela rede representada por [(Al-O-Si-O-Al) ou (Al-O-$(Si-O)_2$-Al)] são associados aos sítios de Brönsted e as espécies catiônicas formadas por protonação do ácido fosfórico neutralizam esses sítios. Ou seja, um átomo de fósforo pode estabilizar dois átomos de alumínio. Portanto, pode-se esperar um efeito tanto sobre a acidez e quanto sobre a estabilidade das zeólitas que possuem uma razão P/Al em torno de 0,5. De acordo com esta hipótese, o efeito da estabilização de fósforo será maior em zeólitas contendo um grande número de pares de Al, como é frequentemente encontrado na ZSM-5, especialmente as que apresentam elevado teor de Al.

3.7 Efeitos das condições reacionais na conversão de etanol

3.7.1 Efeitos da temperatura de reação

Song *et al*. (2010) avaliaram os efeitos da temperatura de reação (377 a 627ºC) na conversão do etanol a propeno, utilizando zeólitas HZSM-5 com SAR de 80 e 30 impregnadas com fósforo. Foi constatado que o aumento da temperatura favoreceu a formação de eteno sendo que o rendimento de propeno aumentou até 500ºC e após essa temperatura o rendimento diminuiu. Os autores atribuíram esse comportamento pelo fato da formação de propeno ser favorecida pelas reações de oligomerizações, transferência de hidrogênio, isomerização e aromatização e o aumento da temperatura promove a formação de compostos de cadeias maiores a partir do propeno. O aumento da produção de eteno com o aumento da temperatura é devido a reações de craqueamento secundários onde os compostos de cadeias longas dão origem a compostos mais leves. Essas reações são promovidas a altas temperaturas.

Inaba *et al*. (2006) investigaram o efeito da temperatura na faixa de 200 a 600ºC para reações de conversão de etanol utilizando H-Beta (SAR 27), HZSM-5 (SAR 29 e 190), USY (SAR 63) e H-mordenita (SAR 18,3). Para as temperaturas menores foi

observada somente a formação de dietil-éter que segundo os autores é formado pela desidratação intermolecular. Conforme a temperatura foi aumentando o rendimento do dietil-éter foi diminuindo, enquanto o rendimento de eteno aumentou. Segundo os autores, o eteno foi formado por desidratação intramolecular. Acima de 400ºC foi observada a formação de hidrocarbonetos de cadeias maiores, associada com a diminuição do rendimento de eteno, para a HZSM-5 de SAR 29, enquanto para a HZSM-5 de SAR 190 a formação de eteno foi predominante. Essa diferença entre as duas zeólitas foi relacionada ao valor da SAR. A formação de hidrocarbonetos de cadeias maiores é favorecida pelo aumento da acidez.

Lu e Liu (2011) estudaram o efeito da temperatura para HZSM-5 com SAR de 25 impregnada com fósforo na faixa de 270 a 470ºC. Para baixas temperaturas até 300ºC, o eteno foi o principal produto. À medida que a temperatura foi aumentando de 300 para 420ºC, foi verificado o aumento da seletividade a propeno, que atingiu um máximo a 420ºC enquanto o rendimento em eteno diminuiu. Temperaturas superiores a 420ºC provocaram a diminuição do propeno e buteno e um ligeiro aumento do rendimento de eteno. Este comportamento indica que as reações de craqueamento de compostos mais pesados para olefinas leves foram favorecidas com o aumento da temperatura.

Duan *et al.* (2012) avaliaram o efeito da temperatura na conversão de etanol empregando catalisadores HZSM-5/SAPO-34 obtido por síntese hidrotérmica e uma mistura física. Ao avaliar o efeito da temperatura (400 a 550ºC), foi verificado que o rendimento em propeno aumentou até 500ºC e diminuiu na faixa de 500-550ºC. Os autores constataram que a reação de aumento de cadeia a partir do propeno foi favorecida a 500ºC. Por outro lado, o rendimento em eteno cresceu gradualmente com o aumento da temperatura, enquanto os rendimentos em hidrocarbonetos C_2-C_4 e C_{5+} diminuíram devido às reações de craqueamento dos compostos de cadeias longas formando eteno. Além disso, de acordo com os autores a formação de coque dificulta as reações de oligomerização de eteno constatando que para altas temperaturas a formação de eteno é priorizada.

3.7.2 Efeitos da pressão parcial de etanol

Schulz e Bandermann (1994) estudaram os efeitos da pressão parcial do etanol na distribuição e produtos utilizando HZSM-5 entre 300 e 450ºC. O aumento da

pressão parcial de etanol diminuiu a formação de olefinas e aumentou a formação de compostos aromáticos. Segundo os autores, esse resultado era esperado, pois o aumento da pressão parcial de etanol favoreceu reações de aromatização a partir das olefinas.

Sousa (2013) também investigou o efeito da pressão parcial de etanol (0,04 a 0,35 atm) na conversão do etanol a hidrocarbonetos utilizando HZSM-5 a 500ºC e uma velocidade espacial de 6,5 $g_{EtOH}\ g_{cat}^{-1}\ h^{-1}$. Na pressão de etanol de 0,04 atm, o eteno foi o principal produto sendo que ao longo do tempo de reação observou-se uma leve diminuição em sua formação seguido de um ligeiro aumento na produção de propeno. Com isso é demonstrado que para pressões parciais baixas as reações de oligomerização não são favorecidas devido à baixa concentração de etanol.

O aumento da pressão parcial de etanol favoreceu a formação de olefinas superiores, de parafinas e aromáticos, pois o aumento da concentração de etanol viabiliza as reações de crescimento de cadeia a partir de eteno. Para a maior pressão parcial testada de 0,35 atm se obteve as maiores concentrações de propeno nas primeiras 6h de reação.

Para as pressões parciais de 0,12 a 0,35 atm, o efeito tempo de reação apresentou um comportamento similar para todas as reações, pois após 15 horas de reação o principal produto observado foi o eteno. Com o isso o autor concluiu que para menores tempos de reação o aumento da pressão parcial favoreceu a formação de olefinas superiores, parafinas e aromáticos, devido às reações de oligomerizações que são promovidas com o aumento da concentração de etanol. Porém o aumento do tempo de reação favorece a formação de compostos mais pesados causando deposição de coque nos sítios ácidos fortes desativando-os, deixando apenas disponíveis os sítios ácidos fracos que apenas promovem a conversão do etanol à eteno por desidratação intramolecular.

3.7.3 Efeitos da incorporação de fósforo a HZSM-5

Ramesh *et al.* (2009) modificaram a zeólita HZSM-5 com H_3PO_4 e avaliaram os efeitos da concentração de H_3PO_4 (5 a 20%) incorporado na HZSM-5 na conversão catalítica do etanol. Foi verificada a formação de olefinas, aromáticos e poliaromáticos, sendo que com o aumento da concentração de H_3PO_4 a formação de eteno foi

favorecida. Os autores atribuíram esse comportamento à diminuição dos sítios ácidos fortes que promovem as reações subsequentes de aumento de cadeia, associado ao bloqueio dos poros que foi verificado por adsorção de N_2. A diminuição do volume total de poros diminui, consequentemente, as adsorções múltiplas de etanol, dietil-éter e eteno aumentando a seletividade para apenas um produto.

Song *et al.* (2010) incorporaram fósforo à HZSM-5 com SAR de 80 e 30 utilizando como precursor $(NH_4)_2HPO_4$ e verificaram que o aumento da concentração de fósforo diminuiu a formação de parafinas até C_4 assim como C_{5+} e compostos aromáticos. A formação de propeno aumentou até 0,6% de fósforo para a HZSM-5 de SAR 80 sendo que depois a produção de propeno diminui favorecendo somente a formação de eteno. Os autores associaram esse comportamento à redução da acidez e, consequentemente dos sítios ácidos fortes que são responsáveis pelas reações de transferências de hidrogênio e crescimento de cadeia. Foi verificada a existência de uma acidez ótima para a formação de propeno. Para valores menores do que a acidez ótima só é observada a formação de eteno.

Lu e Liu (2011) impregnaram HZSM-5 com SAR de 25 utilizando $(NH_4)_3PO_4$ como o objetivo de obter concentrações de fósforo incorporado de 1 a 5% em massa. Os autores verificaram que para a HZSM-5 sem adição de fósforo houve a formação de parafinas e aromáticos, porém a formação de olefinas C_3 e C_4 foi suprimida. Para os catalisadores modificados, verificou-se que o aumento da concentração de fósforo causou um aumento da seletividade de propeno até atingir um valor máximo para o catalisador com 3% de fósforo incorporado e depois a produção de propeno caiu bruscamente. Com isso a concentração de eteno cresceu com o aumento da concentração de fósforo incorporado chegando a 97% para o catalisador com 5% de fósforo. Os autores concluíram que a elevada acidez de HZSM-5 favoreceu a formação de compostos pesados como aromáticos ocasionando a formação de coque e causando sua desativação. Para os catalisadores incorporados com fósforo foi observada a diminuição da formação desses compostos pesados indicando que a diminuição da acidez superficial com a adição de fósforo foi importante para a estabilidade do catalisador. O maior rendimento em propeno foi obtido com o catalisador de P/Al= 0,95. Para valores maiores de P/Al, foi observado a diminuição da formação de propeno e o aumento da formação de eteno a 450°C.

Takahashi *et al.* (2012) avaliaram o efeito da incorporação da ZSM-5 com SAR 80 utilizando como precursor $(NH_4)_2HPO_4$ a fim de se obter uma razão P/Al entre 0,1 e 1. Os autores monitoraram a produção de propeno com o aumento da concentração de fósforo nos catalisadores. Foi verificado que o rendimento de propeno atingiu um valor máximo até uma relação P/Al de 0,5 depois começou a diminuir. Além disso, a concentração de parafinas C_1 a C_4 e hidrocarbonetos C_5+ diminuíram drasticamente, junto com o aumento da concentração de eteno com o aumento da relação P/Al até atingir um máximo de 100% para a relação P/Al de 1.

Foi constatado pelos autores que a primeira etapa do mecanismo de conversão de etanol, consiste na formação de eteno por desidratação, sendo que a segunda etapa é composta pela conversão do eteno a propeno e buteno. Já a terceira etapa englobaria as reações de oligomerizações subsequentes dando origem a parafinas e hidrocarbonetos de cadeias longas. Correlacionando essas etapas com o aumento da P/Al dos catalisadores, os autores concluíram que para os catalisadores com a razão P/Al até 0,5 a primeira e a segunda etapas foram favorecidas enquanto a etapa de oligomerização foi praticamente extinta. Para os catalisadores com P/Al maior que 0,5 apenas a primeira etapa foi viabilizada, com isso a adição de fósforo afetou diretamente na acidez responsável por promover essas etapas de reações.

Cabe ressaltar que a relação de P/Al ótima para a formação de propeno, foi distinta para cada trabalho analisado, pois depende das condições reacionais empregadas como temperatura, pressão parcial de etanol, velocidade espacial e tipo de precursor de fósforo empregado na impregnação do fósforo. Lu e Liu (2011) e Takahashi *et al.* (2012) utilizaram $(NH_4)_3PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$, respectivamente como precursores de fósforo. Blasco *et al*. (2006) relataram uma diminuição na acidez da ZSM-5 foi mais significativa para as amostras modificadas por H_3PO_4 do que para as amostras modificadas utilizando $NH_4H_2PO_4$ para a mesma relação P/Al.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação dos catalisadores

A HZSM-5 comercial cedida pelo CENPES/PETROBRAS foi modificada pela incorporação de fósforo através da técnica de impregnação úmida. A HZSM-5 foi impregnada com ácido fosfórico (Vetec, min. 85% m/m, PA).

Foram preparadas soluções de ácido fosfórico por diluição do ácido concentrado em água deionizada de modo a se obter as concentrações necessárias para a incorporação do fósforo nos teores aproximados de 0,8%, 1,2% e 3,2% (m/m) de fósforo.

Após a adição da solução de H_3PO_4 à HZSM-5, a suspensão resultante foi mantida sob agitação em um evaporador rotativo por 18 h à temperatura ambiente. Em seguida a suspensão foi seca a 70ºC sob vácuo. O sólido impregnado obtido foi então seco em estufa a 100ºC por uma noite e calcinado em mufla a 500 ºC por 1 h. A Figura 4.1 mostra a programação de temperatura empregada na calcinação.

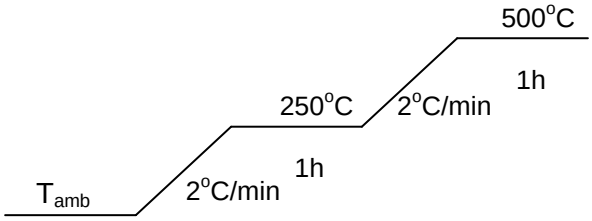


Figura 4.1: Programação de temperatura da calcinação dos catalisadores.

A nomenclatura utilizada para os catalisadores foi xPHZSM-5, onde x é o teor de fósforo (%m/m).

4.2 Caracterizações dos catalisadores

4.2.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A fluorescência de raios X consiste em uma eficiente técnica não destrutiva que não só permite a identificação dos elementos presentes em uma amostra, mas também permite conhecer a proporção de cada elemento que se encontra presente na amostra.

Na técnica de FRX utiliza-se uma fonte de raios gama (ou raios X de elevada energia) para provocar a excitação dos átomos da substância que se pretende analisar. O retorno ao estado fundamental ocorre a partir de transições eletrônicas nas quais elétrons das camadas mais externas passam a ocupar as vacâncias nas camadas K ou M.

A composição química dos catalisadores foi determinada por fluorescência de raios X, utilizando-se um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, dotado de tubo gerador de raios X de ródio (4kW).

4.2.2 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X consiste na emissão de radiação eletromagnética em um arranjo periódico de centros (rede cristalina) com um espaçamento da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação. O principal objetivo dessa técnica de caracterização é avaliar a cristalinidade e a identificação das fases cristalinas presentes nas zeólitas.

Como ocorre uma emissão de raios espalhados para todas as direções a maioria desses raios se cancela, mas em algumas direções ocorre a interferência construtiva ou reforço da radiação espalhada produzindo feixes de alta intensidade. Essa difração observada por essa interferência construtiva é dada pela equação de Bragg (Equação 4.1):

$$n\lambda = 2\, d_{hkl} \operatorname{sen} \theta \qquad (4.1)$$

onde:

θ= ângulo entre o feixe incidente e o plano em questão;

λ= 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);

n = ordem de difração.

Os catalisadores foram analisados por DRX em um difratômetro Miniflex (Rigaku), utilizando radiação CuKα (λ = 1,5417 Å), com tensão de 30 kV e corrente de 15 mA. As análises foram realizadas na faixa de 2º<2θ<60º com passo de 0,05º/s.

A cristalinidade relativa dos catalisadores impregnados com fósforo foi obtida a partir do somatório das intensidades dos picos dos difratogramas entre 22 e 25º (2θ) e foi definida de acordo com a Equação 4.2.

$$C\% = \frac{I_{xPHZSM-5}}{I_{HZSM-5}} \tag{4.2}$$

onde:

$I_{xPHZSM-5}$ = intensidade obtida pelo catalisador xPHZSM-5, onde x é o teor nominal de fósforo (%m/m);

I_{HZSM-5} = intensidade obtida pela zeólita HZSM-5.

A determinação do tamanho de cristalitos foi realizada através da equação de Debye-Scherer que está descrita na Equação 4.3.

$$t_c = \frac{k \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \tag{4.3}$$

onde:

t_c = tamanho médio dos cristalitos perpendicular ao plano relativo ao pico de difração;

k = constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas (geralmente assumidas como esféricas iguais a 0,9);

λ = comprimento de onda da radiação;

β = largura a meia altura de um pico característico da fase cristalina do material.

4.2.3 Adsorção física de nitrogênio

A adsorção física ou fisissorção ocorre sempre que um gás é posto em contato com uma superfície limpa (sem outros gases adsorvidos). Ela é caracterizada pelo baixo grau de interação entre o gás e o sólido. Esse processo de interação poderá se estender a outras moléculas mais afastadas da superfície, formando multicamadas.

No processo de fisissorção as ligações são do tipo Van der Waals e a energia de adsorção varia entre 0,5 – 10 kJ/mol. Essa ligação é muito mais fraca do que uma ligação química típica, com isso, as ligações químicas das moléculas adsorvidas permanecem intactas. A fisissorção de nitrogênio sobre sólidos é usada para a determinação das propriedades texturais de catalisadores, tais como área específica e distribuição de tamanho de poros.

Para a determinação das propriedades texturais foram feitas medidas de adsorção física de N_2, a -196°C num equipamento TriStar 3000 da Micromeritics em amostras pré-tratadas sob vácuo a 300°C por 18 h. A área específica, volume de microporos e de mesoporos foram avaliados pelos métodos BET, *t-plot* e BJH, respectivamente.

4.2.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Sabe-se que, os elétrons são partículas carregadas que giram em dois estados de *spin* de +1/2 e -1/2. Alguns núcleos também possuem estados de *spin* +1/2 e -1/2 e essa propriedade permite que eles sejam estudados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN).

Os *spins* nucleares são orientados randomicamente na ausência de um campo magnético. Porém quando uma amostra é submetida a um campo magnético aplicado, o núcleo gira e tende a alinhar-se a favor ou contra o campo de maior magnetismo. Prótons que se alinham a favor do campo então no estado de *spin* α de menor energia; prótons que se alinham contra o campo estão em estado de *spin* β.

Quando uma amostra é submetida a um pulso de radiação de energia correspondente a diferença de energia entre os estados de *spin* α e β, o núcleo no estado se *spin* α passa para o estado de *spin* β. Essa transição é chamada de excitação do *spin.* Após se excitarem os núcleos deverão retornar ao seu estado

fundamental e ao retornarem são emitidos sinais eletromagnéticos nos quais a frequência depende da diferença de energia entre os estados de *spin* α e β. O espectrômetro de RMN detecta esses sinais e os apresenta como um registro da intensidade *versus* frequência gerando um espectro de RMN (BRUICE, 2006).

Para um completo entendimento das propriedades catalíticas das zeólitas, a descrição detalhada de sua estrutura é necessária. Pelo fato das zeólitas serem microcristalinas, existe muita dificuldade na determinação dessas estruturas. Medidas de difração são muito utilizadas, porém apenas determinam a estrutura como um todo, mas não definem a troca de átomos individuais na estrutura. Portanto, a técnica de RMN é bastante usada na caracterização das zeólitas, pois fornece informações detalhadas sobre a estrutura dos catalisadores (CORRÊA *et al.*, 1996).

Análises de espectrometria de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (RMN-MAS) de ^{29}Si, ^{27}Al e ^{31}P foram realizadas visando determinar a razão molar Si/Al da rede, a existência de espécies de alumínio extrarrede bem como as espécies fosfatadas produzidas com o aumento da concentração de fósforo incorporado nos catalisadores. O equipamento utilizado foi o Bruker Avance 400 (9,4 Tesla). As condições experimentais estão indicadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Condições experimentais para análise de RMN-MAS**.**

Condições	**RMN-MAS^{29}Si**	**RMN-MAS^{27}Al**	**RMN-MAS^{31}P**
Sonda (mm)	7	3,2	3,2
Porta-amostra	ZrO_2 com tampa Kel-F	ZrO_2; 3,2 mm, com tampa de vespel	ZrO_2; 3,2 mm, com tampa de vespel
Velocidade de rotação (Hz)	5000	15000	14000
Sequência de pulso	Polarização direta com desaceleração dipolar	Polarização direta	Polarização direta com desaceleração dipolar
Intervalo entre os pulsos (s)	60	0,5	60
Número de acumulações	256	2048	128
Referência	Caulinita (-91,5ppm)	$Al(H_2O)_6^{+3}$ (0,0 ppm)	H_3PO_4-85% (0,0 ppm)

Foi utilizada a técnica de Polarização Cruzada via núcleos de ^{1}H (CP-MAS) com tempo de contato de 4 ms e um tempo de reciclo de 4s e um número de acumulações de 2048. Essa técnica permite a obtenção de espectros de RMN de alta resolução de

^{29}Si, onde se identifica com maior precisão os átomos de Si ligados mais próximos a átomos de H.

O objetivo dessa técnica é determinar a ocorrência de defeitos na rede cristalina da HZSM-5 ao longo do processo de desaluminização provocado pela adição de fósforo, onde vazios deixados pelos átomos de Al não são totalmente preenchidos por átomos de Si e ocorre a formação dos chamados “ninhos de hidroxilas” (FREITAS, 1994).

Em decorrência desses defeitos na estrutura da HZSM-5, surgem átomos de Si com ligação do tipo $(SiO)_3SiOH$ o qual aparece com deslocamentos químicos que coincidem com o Si(1Al) em um espectro de RMN-MAS^{29}Si.

4.2.4.1 Identificação dos espectros de RMN^{29}Si

O espectro de RMN de ^{29}Si fornece informações sobre o número de sítios de Si estruturalmente diferente presentes na amostra que são as espécies Si(nAl) com n variando de 1 a 4. Nas zeólitas os átomos de Si são conectados através do oxigênio com quatro outros átomos. A Tabela 4.2 apresenta a faixa de deslocamento químico para cada espécie Si(nAl).

Tabela 4.2: Faixa de deslocamento químico no RMN^{29}Si.

Espécies	Deslocamento químico (ppm)
Si(4Al)	-80 a -90,5
Si(3Al)	-88 a -97
Si(2Al)	-93 a -102
Si(1Al)	-97,5 a -107
Si(0Al)	-101,5 a -116,5

A relação Si/Al da estrutura da zeólita pode ser calculada a partir das intensidades dos picos segundo a Equação 4.4.

$$\left(Si/_{Al}\right)_{rede} = \frac{\sum_{i=0}^{4} I_n}{\sum_{i=0}^{4} 0{,}25.\,n.\,I_n} \quad (4.4)$$

onde:

I_n= Intensidades dos picos Si(nAl).

No caso da HZSM-5 somente existe espécies Si(1Al) e Si(0Al), sendo que o Si(1Al) é identificado no mesmo deslocamento químico que as espécies $(SiO)_3SiOH$ que também está presente nas estruturas da HZSM-5 e com isso pode mascarar os cálculos de $(Si/Al)_{rede}$ através das análises de RMN^{29}Si.

Uma vez calculada a relação Si/Al de rede, pode-se calcular a razão molar SiO_2/Al_2O_3 (SAR) de rede de acordo com a Equação 4.5.

$$SAR_{rede}=2 \times \left(Si/_{Al}\right)_{rede} \quad (4.5)$$

4.2.4.2 Identificação dos espectros de RMN^{27}Al

Nas análises de RMN^{27}Al observa-se que os deslocamentos químicos para o alumínio tetraédrico de rede ($Al_{tet\text{-}rede}$) de rede variam de 55 a 68 ppm. O alumínio em coordenação octaédrica (Al_{oct}) extrarrede apresenta um sinal em aproximadamente 0 ppm.

As proporções relativas entre o Al de rede e o extrarrede podem ser avaliadas a partir das intensidades dos sinais a 60 ppm e 0 ppm se todo o Al for visível pelo espectro. Desta forma pode-se calcular a relação Si/Al de rede pela Equação 4.6:

$$\left(Si/_{Al}\right)_{rede} = \left(Si/_{Al}\right)_{total} \frac{I_{total}}{I_{60}} \quad (4.6)$$

onde:

Si/Al_{total} = relação Si/Al total a partir da composição química;.

I_{60} = intensidade do sinal a 60 ppm;

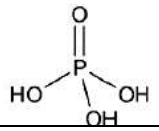
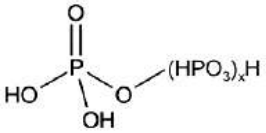
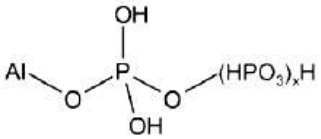
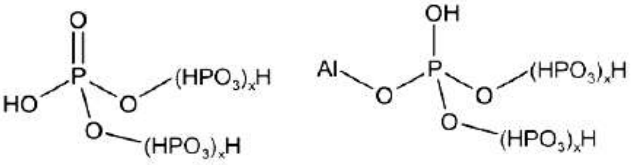
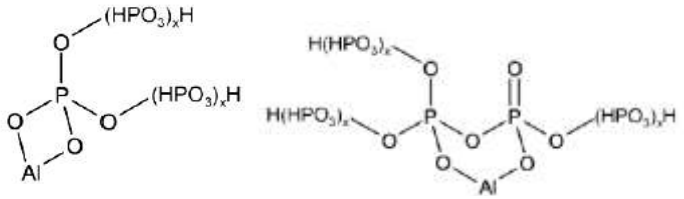
I_{total} = intensidade total de todas as espécies de Al presentes.

Vale ressaltar que nem sempre os resultados gerados pelo RMN de ^{29}Si e ^{27}Al concordam entre si, pois a quantidade de Al extrarrede pode ser “invisível” no espectro de RMN^{27}Al. A identificação de Al por MAS-RMN pode ser dificultada pelas grandes interações quadrupolar que permitem que apenas parte do alumínio existente no material se torne visível (DENG *et al.*, 1998).

4.2.4.3 Identificação dos espectros de RMN^{31}P

A Tabela 4.3 mostra as possíveis espécies que podem ser formadas em cada região de um espectro de RMN-MAS^{31}P de zeólitas atacadas por fósforo.

Tabela 4.3: Possíveis espécies do espectro de RMN-MAS^{31}P de zeólitas atacadas por fósforo (DAMODARAN *et al.*, 2006; CAEIRO *et al.,* 2006).

Região aproximada (ppm)	Denominação	Fórmula estrutural
0	Monofosfatos	
-6 a -8	ácido pirofosfórico e/ou grupos terminais de polifosfatos não atacados pelo Al	
-12 a -19	Grupos terminais de polifosfatos atacados pelo Al	
-24 a -30	Grupos intermediários de polifosfatos atacados ou não pelo Al	
-32 a -40	Grupos intermediários de polifosfatos condensados superiores atacados pelo Al	

4.2.5 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (ATG) trata-se de uma técnica onde se pode acompanhar a perda de massa de uma amostra durante um período de tempo, enquanto se varia sua temperatura (geralmente aumentada a uma velocidade constante). A análise fornece informações sobre a composição inicial da amostra, possíveis compostos intermediários formados durante o experimento bem como a avaliação da estabilidade térmica.

As análises foram realizadas nas amostras calcinadas em um aparelho termogravimétrico da PerkinElmer Thermal Analysis modelo Pyris 1 TGA. Cerca de 7-15 mg de amostra foram aquecidas até 700ºC a uma taxa de 10ºC/min, sob fluxo de N_2 de 30 mL/min.

4.2.6 Caracterizações de acidez dos catalisadores

Segundo Guisnet e Ramôa Ribeiro (2004), a atividade de uma zeólita depende do número de centros ou sítios protônicos. Essa atividade dos sítios ácidos irá depender da sua localização, da sua força e da sua proximidade (algumas reações necessitam de mais de um sítio ativo para transferência de hidrogênio, por exemplo).

A localização desses sítios é um dos parâmetros determinantes na atividade da zeólita. Os sítios protônicos precisam estar acessíveis. Em função da estrutura microporosa das zeólitas, a maior parte desses sítios pode estar localizada no interior dos poros, sendo inacessível pelo fato das moléculas não conseguirem se difundir até a estrutura interna da zeólita, destacando-se a importância do diâmetro cinético das moléculas reagentes.

A densidade ácida é caracterizada pelo número de tetraedros de alumínio presentes na estrutura da zeólita, que aumenta com o teor de alumínio. Além disso, existe uma relação entre a força ácida e o ângulo das ligações T-O-T (onde T = Al, Si, Fe, B, etc.). Os sítios ácidos serão mais fortes quanto maior for o ângulo das ligações T-O-T (RABO e GAJDA, 1990).

A proximidade dos sítios ácidos pode viabilizar reações que necessitam de mais de um sítio para ocorrer, porém uma alta densidade de sítios pode contribuir para a diminuição da força ácida. Este aumento da força ácida com a diminuição da densidade

de sítios é atribuído ao fato do Si ser mais eletronegativo do que o Al. Com isso ocorre uma atração maior de elétrons para o Si, conferindo uma maior transferência de elétrons entre o O e Si e consequentemente entre o H e O caracterizando assim um caráter mais iônico a ligação O-H. A força ácida atinge seu valor máximo no momento em que os sítios ácidos estiverem totalmente isolados (GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004).

4.2.6.1 Dessorção à temperatura programada (TPD)

A dessorção à temperatura programada, mais conhecida como TPD (sigla em inglês *Temperature Programmed Desorption*), é uma das técnicas mais utilizadas e mais flexíveis para caracterizar sítios ácidos em superfícies catalíticas.

A determinação da quantidade e da força de sítios ácidos nas zeólitas é crucial para compreender e para prever o desempenho catalítico desses materiais. Para diversas reações importantes na indústria, as taxas de reação aumentam linearmente com teor do Al no catalisador ZSM-5 utilizado, sendo que o teor de Al corresponde ao teor de sítio ácido presente no catalisador. A atividade depende de muitos fatores, mas a densidade dos sítios ácidos é geralmente um dos parâmetros mais importantes. Existem três tipos de moléculas-sonda utilizadas em TPD para identificar sítios ácidos: amônia, aminas não-reativas e aminas reativas.

4.2.6.2 TPD de Amônia

A dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH_3) é um dos métodos mais utilizados para caracterizar a densidade de sítios ácidos devido à sua simplicidade. Entretanto esta técnica não permite diferenciar os sítios de Brönsted e Lewis.

A aparelhagem utilizada consiste em uma unidade multipropósito acoplada a um espectrômetro de massas PFEIFFER, devidamente calibrado, onde a variação de temperatura em relação ao tempo é linear. A adsorção de NH_3 sobre a superfície do catalisador ocorre à temperatura fixa e obtém-se um perfil de dessorção de amônia em função do aumento da temperatura (SCHMAL, 2011).

As análises de TPD-NH_3 foram efetuadas em uma unidade multipropósito com a adsorção de uma mistura 4% NH_3/He (30 mL/min) durante 30 min pela amostra a 100ºC. A dessorção de NH_3 ocorreu entre 100ºC e 800ºC (20ºC/min), numa vazão de He de 30 mL/min, sendo analisado o fragmento m/e=15. Previamente, os catalisadores foram submetidos a um tratamento *in situ* a 500°C (10ºC/min) por 1 h com He (30 mL/min). Cada perfil de dessorção foi bem ajustado por três curvas gaussianas. A primeira a temperaturas mais baixas foi associada à acidez fraca, a segunda a temperaturas intermediárias foi associada à acidez moderada, enquanto a temperaturas mais elevadas foi associada à acidez forte.

4.2.6.3 TPD de n-propilamina

A n-propilamina é uma amina reativa que se decompõe em propeno e amônia quando entra em contato com um sítio de Brönsted, com isso é um excelente método para medir a densidade de sítios de Brönsted (KRESNAWAHJUESA *et al*., 2002).

A decomposição da n-propilamina ocorre em uma variação de temperatura bem definida através de uma reação similar à eliminação de Hofmann (Figura 4.2).

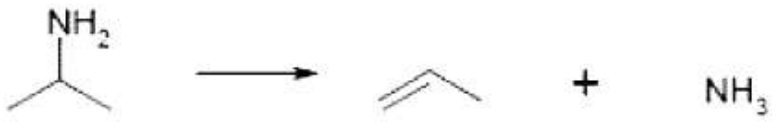


Figura 4.2: Reação de decomposição da propilamina.

A análise consiste na quimissorção de vários pulsos de propilamina até saturar a superfície e posteriormente é feita a dessorção do propeno. O propeno quantificado será proporcional à densidade de sítios de Brönsted e pode-se fazer um estudo comparativo da acidez de Brönsted de vários catalisadores.

A dessorção de n-propilamina à temperatura programada (TPD n-propilamina) foi realizada no equipamento TPD/TPR 2900 (Micromeritics) com acoplamento a um espectrômetro de massas do modelo OMNISTAR^{TM} 422 (Pfeiffer). A amostra foi submetida a pulsos de n-propilamina em He a temperatura ambiente. A temperatura foi elevada até 200°C e depois submetida a 500°C por 2h (5°C/min) e analisando-se o fragmento m/e= 41 (propeno). Os catalisadores foram pré-tratados *in situ* a 500°C (10°C/min) por 1 h com He. Ao término de cada análise, pulsos de propeno foram

injetados para calibrar o sinal do espectrômetro de massas para posterior quantificação da densidade dos sítios ácidos.

4.2.6.4 Reação modelo – Craqueamento do n-hexano

Pode-se usar uma reação modelo para medir a acidez superficial de um catalisador através de sua taxa de reação, uma vez que essa reação seja obrigatoriamente catalisada por sítios ácidos.

O uso do craqueamento do n-hexano é bastante difundido para caracterizar a atividade e seletividade em catalisadores do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) entre outros. Para zeólitas do tipo ZSM-5 a taxa de reação medida é linearmente dependente do conteúdo de alumínio tetraédrico, considerando que os sítios ácidos da zeólita HZSM-5 possuem a mesma atividade (BITTENCOURT, 2004). É conhecido que a adição de fósforo à HZSM-5 converte sítios ácidos de Brönsted fortes em fracos (LECHER e RUMPLMAYR, 1986 e VINEK *et al.,* 1989) provocando a redução da taxa de craqueamento de n-hexano.

A reação de craqueamento do n-hexano foi realizada em uma unidade de teste catalítico de alto desempenho de Vinci Technologies modelo 42134 a 500ºC, à pressão atmosférica. O n-hexano foi alimentado no reator através de uma saturador a 20ºC tendo N_2 como gás de arraste. Os produtos de reação foram analisados através de um cromatógrafo a gás Shimatzu acoplado a um detector de ionização de chama (FID) com uma coluna PLOT Al_2O_3/KCl (0,32mm x 50m x 5 μm), em diferentes tempos reacionais.

A taxa da reação foi obtida considerando-se cinética de primeira ordem e foi avaliada após 26 minutos de reação e determinada a partir da Equação 4.7, já que não foi possível obter conversões ≤ 10% por limitações experimentais.

$$(-r_{nH}) = -\frac{F_{nH_0}}{M_{cat}} \times \ln(1-X_{nH}) \times (1-X_{nH}) \qquad (4.7)$$

onde:

F_{nH0} = vazão molar de alimentação de n-hexano (μmol/min);

X_{nH} = conversão de n-hexano;

M_{cat} = massa de catalisador (g).

4.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um sistema reacional contínuo operando a pressão constante, constituído por um reator tubular de leito fixo, alojado em um forno de cerâmica.

A temperatura do forno foi controlada por um programador digital ligado a um termopar do tipo K. O etanol foi alimentado à unidade por meio de uma bomba seringa BBRAUN e vaporizado a 200ºC, tendo hélio como gás de arraste (40 mL/min). A temperatura do vaporizador e a vazão de hélio foram ajustadas por um controlador de temperatura e um medidor de vazão mássica, respectivamente.

A foto da unidade de testes catalíticos está ilustrada na Figura 4.3.

Tanto a tubulação de gás que liga a saída do forno à entrada do cromatógrafo quanto as válvulas possuem suas temperaturas controladas por um termostato em torno de 120ºC, a fim de garantir que os produtos formados não condensassem.

Antes de se iniciar cada teste catalítico, os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento *in situ* sob corrente de He de 30 mL/min, a 500ºC (10ºC/min) por 1 h e resfriamento à temperatura desejada para o início da reação. Os testes catalíticos tiveram como objetivo avaliar os efeitos da incorporação de fósforo nos catalisadores, da temperatura de reação (400 – 550ºC) e da pressão parcial do etanol (0,1 a 0,4 atm) na distribuição de produtos da conversão de etanol.

Figura 4.3: Unidade de testes catalíticos

Os produtos de reação foram analisados em linha por cromatografia em fase gasosa em um equipamento Agilent 6890 Plus e as condições utilizadas no cromatógrafo são apresentadas a seguir:

- Coluna: HP-PLOT Q (30 m e 0,530 mm de diâmetro);
- Temperatura da coluna: 60°C por 15 min, aquecimento a 100ºC (10ºC/min) permanecendo por 4 min, aquecimento a 200ºC permanecendo por 9 min (20ºC/min) e aquecimento a 230ºC permanecendo por 27,5 min (20ºC/min);
- Temperatura dos detectores (FID e TCD): 250°C;
- Temperatura do injetor: 180°C;
- Pressão da coluna: 10,39 psi;
- Fluxo de He na coluna: 8 mL/min.

Os produtos de reação foram identificados com base em seus tempos de retenção, previamente determinados a partir da análise de misturas padrão (LINDE GASES). A mistura padrão é constituída por substâncias tipicamente formadas na conversão de etanol diluídas em N_2. A composição da mistura padrão está apresentada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Composição da mistura padrão.

Substância	Composição (% molar)
metano	2,12
eteno	6,93
etano	1,03
propeno	6,02
propano	0,53
n-butano	2,05
1-buteno	2,08
2-buteno	1,98
isobuteno	1,00
isopentano	0,11
n-pentano	0,10
n-hexano	0,11
benzeno	0,10

A quantificação de cada composto foi feita de acordo com o método descrito por Dietz (1967), no qual se obteve fatores que foram denominados sensibilidade relativa (SR) para diversos compostos orgânicos onde é possível converter a área dos picos do FID e do TCD em concentração mássica relativa.

As áreas dos picos das substâncias, obtidos pelo detector de ionização de chama, foram corrigidas dividindo-se as mesmas pelas suas respectivas SRs, fornecidas por Dietz (1967). Em seguida, as áreas corrigidas foram normalizadas a fim de se obter as frações mássicas, conforme a Equação 4.8:

$$(\%\text{massa}) = \left(\frac{A_i / SR_i}{\sum \left(A_i / SR_i \right)} \right) \times 100 \qquad (4.8)$$

onde:

A_i = área do pico correspondente ao componente i;

SR_i = sensibilidade relativa correspondente ao componente i.

Posteriormente, a partir das frações mássicas obtidas, é possível calcular a quantidade molar de etanol consumido correspondentes a cada produto formado (Equação 4.9), levando-se em consideração o coeficiente estequiométrico da reação (razão do número de átomos de C do produto e do etanol) e a massa molar do produto.

$$\left(\text{quantidade molar de etanol consumida para o produto}_i\right) = \frac{\%\text{massa}_i \text{ x coef. est.}}{\text{massa molar}_i} \qquad (4.9)$$

O desempenho catalítico foi comparado a partir dos rendimentos e das produtividades dos produtos i, quantidade acumulada de etanol alimentado (QAEA), quantidade acumulada de propeno formada (QAC3F), quantidade acumulada de eteno formada (QAC2F), quantidade acumulada de C_6^+ formada (QAC_6^+F) bem como da conversão de etanol, que foram calculados através das Equações 4.10 a 4.17.

$$\text{Rendimento } (\%) = \frac{\text{quantidade molar de etanol consumida para formar o produto}_i}{\text{quantidade molar de etanol alimentada}} \qquad (4.10)$$

$$\text{Conversão (\%)} = \left(\frac{\text{quantidade total de etanol consumida}}{\text{quantidade total de etanol alimentada}}\right) \times 100 \quad (4.11)$$

$$\text{Produtividade instantânea}_i = \text{Rendimento}_i \text{ x EWHSV X Fator Est.} \quad (4.12)$$

onde:

EWHSV = velocidade espacial horária mássica do etanol

Fator Est. = massa do produto$_i$ formado / massa do etanol consumido

$$\text{Produtividade acumulada}_i = \int_{t_{inicial}}^{t_{final}} (\text{Produtividade instantânea}_i)\, dt \quad (4.13)$$

$$QAEA = EWHSV \times t_n \quad (4.14)$$

$$QAC3F = \int_{t_{inicial}}^{t_n} (\text{produtividade instantânea do propeno})dt \quad (4.15)$$

$$QAC2F = \int_{t_{inicial}}^{t_n} (\text{produtividade instantânea de eteno})dt \quad (4.16)$$

$$QAC_6^+F = \int_{t_{inicial}}^{t_n} \left(\text{produtividade instantânea de } C_6^+\right)dt \quad (4.17)$$

onde:

t_n = tempo da injeção da amostra após o início da reação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização dos catalisadores

5.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela 5.1 apresenta a composição química obtida por FRX em porcentagem mássica e as razões molares SiO_2/Al_2O_3 (SAR) e P_2O_5/Al_2O_3. Como esperado observa-se que a razão SiO_2/Al_2O_3 não apresentou variação significativa e os teores de fósforo adicionados à HZSM-5 foram próximos aos nominais.

Tabela 5.1: Composição química dos catalisadores estudados.

Catalisador	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	P_2O_5 (%)	Na_2O (%)	P (%)	P_2O_5/Al_2O_3 (mol)	SAR (mol)
HZSM-5	93,3	6,7	-	0,055	-	-	23,8
0,8PHZSM-5	91,5	6,7	1,8	0,005	0,8	0,18	23,3
1,2PHZSM-5	90,7	6,4	2,8	0,009	1,2	0,30	24,1
3,2PHZSM-5	86,6	6,2	7,3	0,013	3,2	0,80	23,9

5.1.2 Difração de raios X (DRX)

Os picos característicos da HZSM-5 foram observados em todos os difratogramas apresentados na Figura 5.1. A adição de fósforo à HZSM-5 não causou a geração de fases adicionais indesejáveis (LU e LIU, 2011; SONG *et al*., 2010; RAMESH *et al*., 2009).

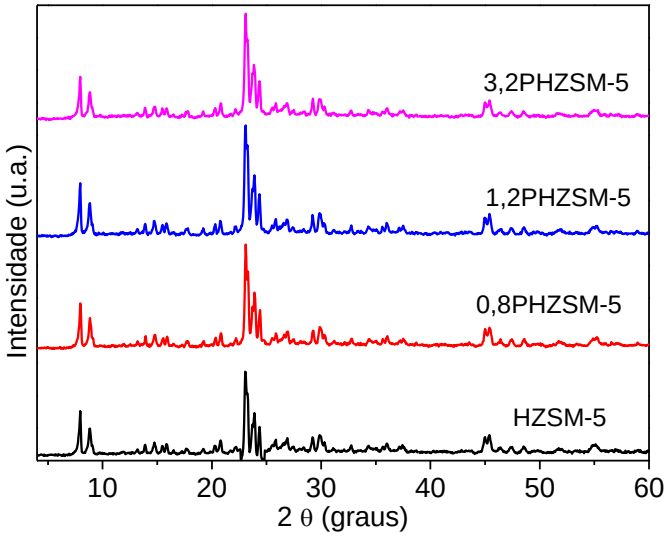


Figura 5.1: Difratogramas dos catalisadores calcinados.

A Tabela 5.2 apresenta a cristalinidade relativa dos catalisadores impregnados com fósforo em relação à HZSM-5 e o tamanho de cristalito.

Tabela 5.2: Cristalinidade relativa e tamanho de cristalito dos catalisadores

Catalisador	Cristalinidade relativa (%)/corr.[a]	Tamanho de cristalito (nm)
HZSM-5	100	28
0,8PHZSM-5	100/102	28
1,2PHZSM-5	94/97	28
3,2PHZSM-5	85/92	29

[a] cristalinidade relativa/corrigida para os teores de P obtidos

O tamanho médio dos cristalitos foi avaliado a partir da largura a meia altura de pico situado em 2θ = 23°. De acordo com a Tabela 5.2 pode-se observar que a adição de fósforo à HZSM-5 provocou uma pequena diminuição na cristalinidade que pode ser atribuída a uma desaluminização parcial (LU e LIU, 2011; SONG *et al*., 2010; RAMESH *et al*., 2009), porém não causou nenhuma variação significativa no tamanho médio de cristalitos.

5.1.3 Adsorção de nitrogênio

As propriedades texturais obtidas por adsorção física de N_2 são apresentadas na Tabela 5.3. A área específica e o volume de microporos decrescem linearmente (R^2>0,97) com a adição de fósforo (Figura 5.2), o que está de acordo com a literatura (BITTENCOURT, 2004; BARROS *et al.*, 2007).

Tabela 5.3. Propriedades texturais dos catalisadores calcinados.

Catalisador	Área específica (m^2/g) [a]	Volume de microporos (cm^3/g) [b]	Volume de mesoporos (cm^3/g) [c]
HZSM-5	370	0,13	0,030
0,8PHZSM-5	358/365	0,12	0,033
1,2PHZSM-5	340/350	0,11	0,030
3,2PHZSM-5	253/273	0,09	0,029

[a] área BET/corrigida para os teores de P, [b] método t-plot; [c] método BJH

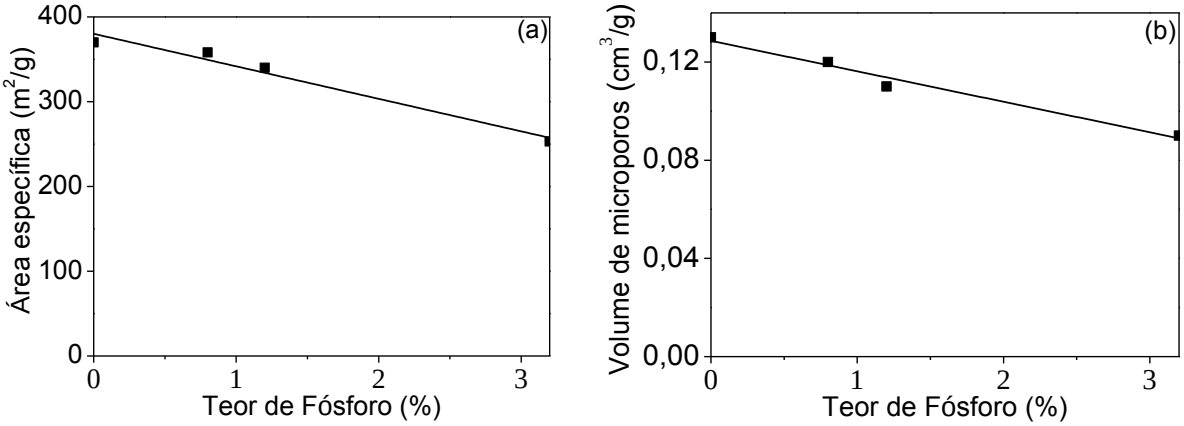


Figura 5.2: Propriedades texturais dos catalisadores: (a) Área específica; (b) Volume de microporos.

O decréscimo do volume de microporos e da área específica dos catalisadores modificados com fósforo pode ser atribuído à formação de espécies fosfatadas que causam um bloqueio parcial dos poros da zeólita (RAMESH *et al.,* 2009, CAEIRO *et al.,*

2006). Além disso, é reportado na literatura que a adição de fósforo provoca desaluminização parcial o que explicaria esse comportamento (LI *et al.*, 2010).

5.1.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Com o objetivo melhor avaliar o efeito da incorporação do fósforo na estrutura da zeólita HZSM-5 foram feitas análises de espectroscopia de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (RMN-MAS) de ^{27}Al, ^{29}Si e ^{31}P.

A técnica de RMN é bastante empregada para avaliar mudanças na estrutura de zeólitas após tratamento com ácido fosfórico. As análises do Al (RMN-MAS^{27}Al) avaliaram a existência de alumínio octaédrico (Al_{oct}), que consiste no alumínio extrarrede, em relação ao alumínio tetraédrico de rede ($Al_{tet\text{-}rede}$) presente na rede cristalina. Foram feitas análises do Si (RMN-MAS^{29}Si) para determinar se a incorporação de fósforo provocou alguma mudança em suas ligações Si-O. Finalmente a análise de fósforo (RMN-MAS^{31}P) avaliou a formação de diferentes espécies de fosfatos, polifosfatos, pirofosfatos de alumínio presentes na rede e extrarrede.

5.1.4.1 Análises de RMN-MAS^{29}Si

Os espectros de RMN-MAS^{29}Si dos catalisadores calcinados estão ilustrados na Figura 5.3. Dois picos são observados, um na região de -112 ppm e outro na região de -106 ppm. Segundo Blasco *et al.* (2006) e Zhao *et al.* (2007), os picos na região de -112 ppm podem ser atribuídos às espécies Si(0Al) sendo que para os picos na região de -106 ppm podem ser atribuídos tanto às espécies Si(1Al) como às espécies $(SiO)_3SiOH$.

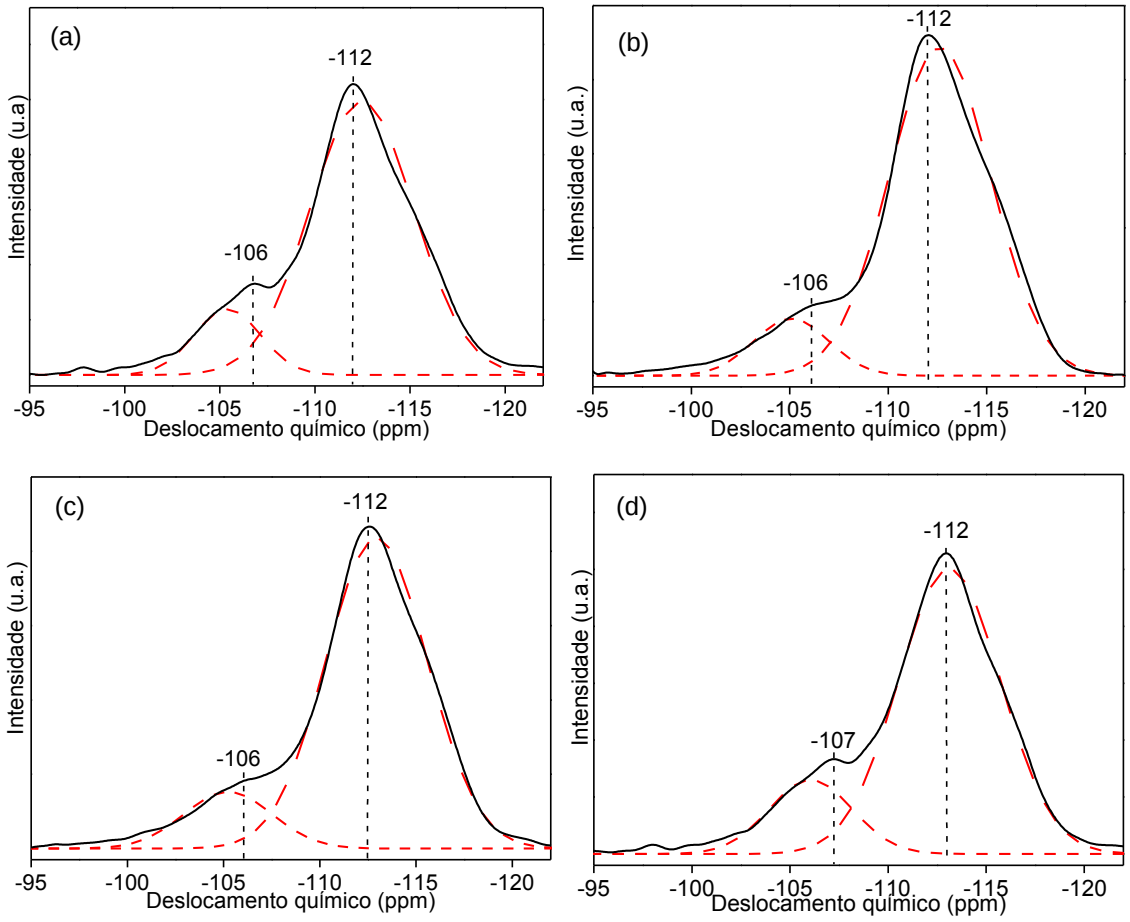


Figura 5.3: Espectros de RMN-MAS^{29}Si para (a) HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5.

A Tabela 5.4 mostra a porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{29}Si, a SAR_{rede} calculada de acordo com a Equação 4.4.

Tabela 5.4: Porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{29}Si e SAR_{rede}

Catalisador	Deslocamento Químico (ppm)	Intensidade Relativa (%)	SAR_{rede}*
HZSM-5	-106	17,5	45,7
	-112	82,5	
0,8PHZSM-5	-106	15,7	51,1
	-112	84,3	
1,2PHZSM-5	-106	16,8	47,5
	-112	83,2	
3,2PHZSM-5	-107	13,1	61,1
	-112	86,9	

* Calculado a partir da Equação 4.4.

A intensidade relativa do pico a -106 ppm diminuiu com o aumento do teor de fósforo nos catalisadores. Essa redução da intensidade nas amostras com P pode ser

atribuída à desaluminização e/ou a inserção de espécies de fósforo na estrutura (ZHAO *et al.*, 2007). Porém não foi possível estabelecer uma relação entre a variação do valor da SAR_{rede} com o aumento da concentração de fósforo incorporado a zeólita pois os valores das intensidades relativas referentes à -106 ppm são atribuídos a duas espécies sendo que a formação de espécies $(SiO)_3SiOH$ mascara a quantificação das espécies Si(1Al). A utilização da técnica de CP-MAS foi possível identificar a formação dessas espécies em função da concentração de fósforo presente nos catalisadores.

A Figura 5.4 mostra os espectros de RMN-MAS^{29}Si e RMN-CPMAS^{29}Si para os catalisadores estudados.

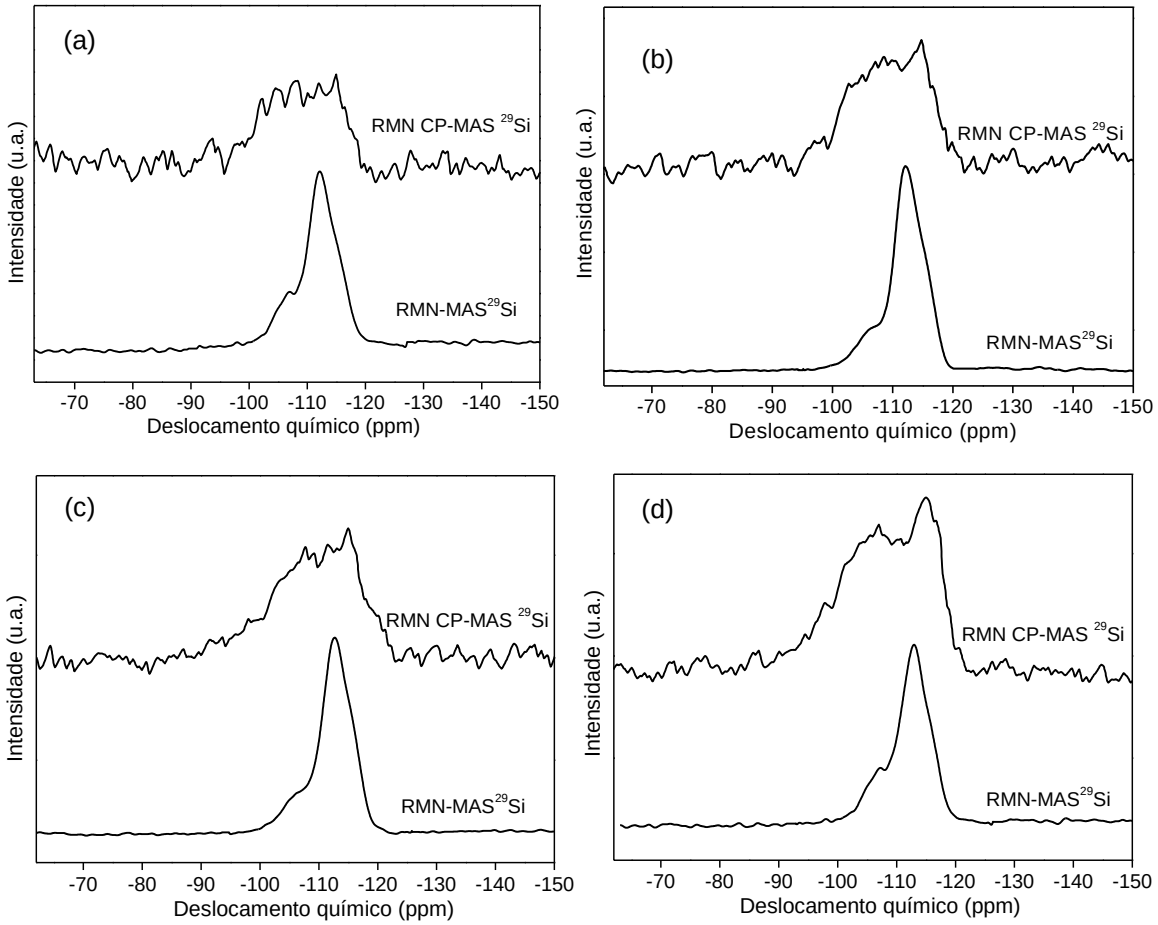


Figura 5.4: Espectros de RMN-MAS^{29}Si e RMN-CPMAS^{29}Si para (a) HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5.

Pode-se notar claramente o aumento das intensidades relativas de -106 ppm em relação ao -112 ppm nos espectros de RMN CP-MAS^{29}Si com o aumento da concentração de fósforo nos catalisadores, comprovando a formação de espécies $(SiO)_3SiOH$ e revelando a existência de defeitos na estrutura. Porém cabe ressaltar que

os dados obtidos por CP-MAS não são quantitativos, já que o fator de aumento de intensidade de cada linha, que depende da magnitude da interação dipolar entre ^{29}Si e o ^{1}H, não é conhecido (FREITAS, 1994).

5.1.4.2 Análises de RMN-MAS^{27}Al

Os espectros de RMN-MAS ^{27}Al dos catalisadores calcinados estão ilustrados na Figura 5.5.

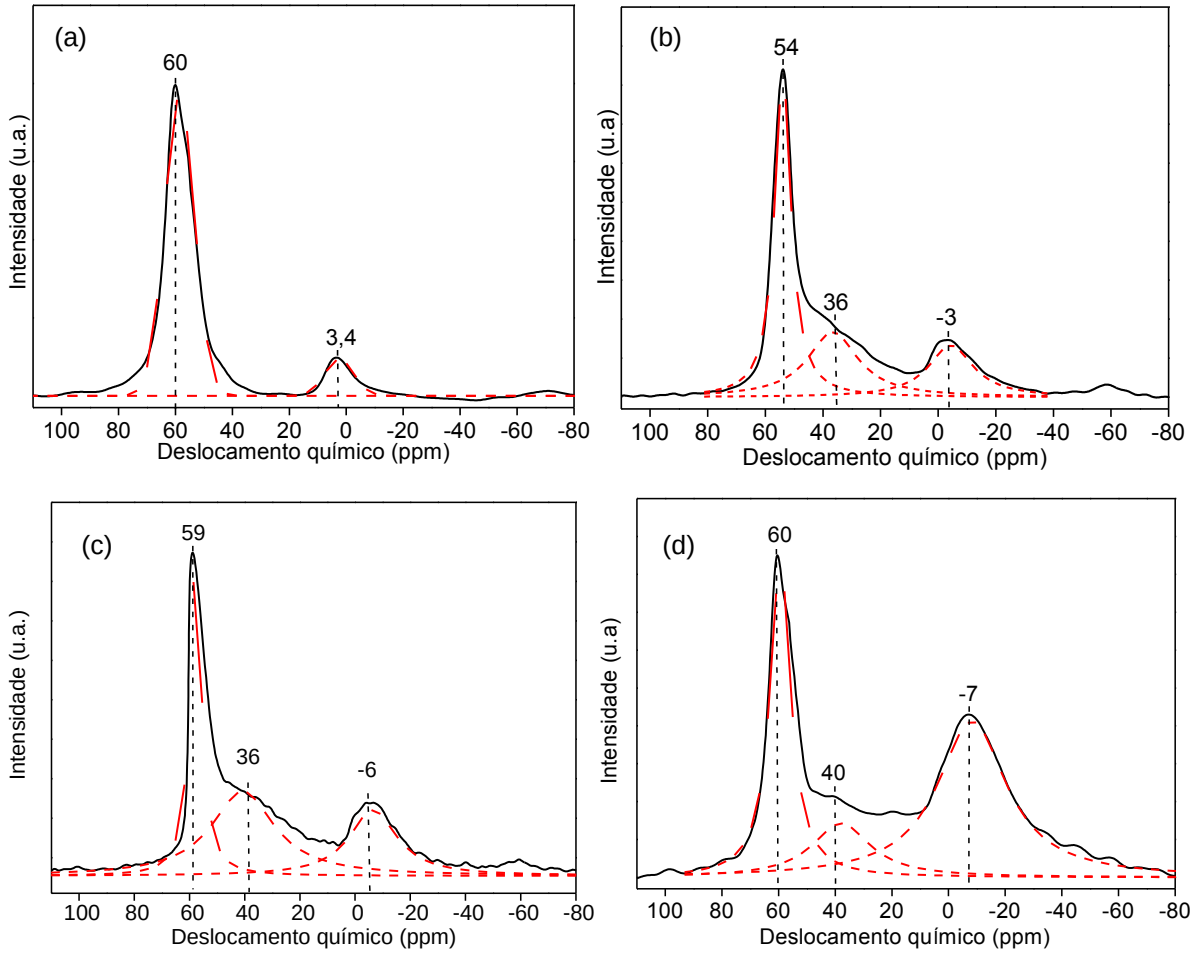


Figura 5.5: Espectro de RMN-MAS^{27}Al para (a) HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5.

Na Figura 5.5(a) podemos observar nitidamente a formação de dois picos na região de 60 ppm e outro na região 3,4 ppm para o catalisador HZSM-5. Porém nas Figuras 5.5(c) e 5.5(d) além do pico na região entre 55 e 60 ppm observa-se que houve um deslocamento do pico que estava na região 3,4 ppm para HZSM-5 para -7 ppm e nas Figuras 5.5(b) a 5.5(d) observa-se a formação de um ombro na região de 36 ppm para os catalisadores xPHZSM-5. Blasco *et al.* (2006), Zhao *et al.* (2007) e Ramesh *et*

al. (2009), empregando a técnica de RMN-MAS^{27}Al para zeólitas HZSM-5, verificaram um intenso pico na região de 54 ppm atribuído às espécies de alumínio $Al_{tet-rede}$ e um pico de baixíssima intensidade na região de 0 ppm que foi relacionado às espécies de Al_{oct} extrarrede. Para as zeólitas modificadas com fósforo foi constatado um deslocamento do pico na região de 0 ppm para a região de -10 ppm, que foi atribuído à formação de espécies de alumínio octaédrico atacado pelo fósforo (AL-P-O). Os autores verificaram um aumento da formação do alumínio octaédrico à medida que a concentração de fósforo nos catalisadores também aumentou. O mesmo pode ser observado na Figura 5.5, pois se verifica o deslocamento do pico na região de 5 ppm para a zeólita não impregnada com fósforo, para a região de -7 ppm para os catalisadores impregnados com fósforo.

A formação do ombro na região de 36 ppm (Figuras 5.5(b) a 5.5(c)) para os catalisadores impregnados com fósforo se refere às espécies de alumínio tetraédricos distorcidos ($Al_{tet-dist}$) e/ou alumínios penta-coordenado (Al_{pent}) (ZHAO *et al.,* 2007, BLASCO *et al*., 2006).

A Tabela 5.5 mostra a porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{27}Al e indica que as intensidades relativas do Al_{oct} aumentaram à medida que a concentração de fósforo adicionado à HZSM-5 também aumentou (ZHAO *et al.*, 2007). Porém, para $Al_{tet-dist}$ distorcido a intensidade aumentou até o catalisador com 1,2% de fósforo e depois diminuiu. Pode-se observar que a SAR_{rede} calculada de acordo com a Equação 4.6 aumenta de acordo com o aumento da concentração de fósforo incorporado. Os valores da relação Si/Al foram significativamente distintos para o catalisador 3,2PHZSM-5.

Tabela 5.5: Porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{27}Al.

Catalisador	$Al_{tet-rede}$ (%)	$Al_{tet-dist}$ (%)	Al_{oct} (%)	SAR*
HZSM-5	89,2	-	10,8	26,7
0,8PHZSM-5	52,3	28,2	19,5	44,6
1,2PHZSM-5	46,0	30,6	23,5	52,4
3,2PHZSM-5	31,1	15,9	53,0	76,8

* Calculado a partir da Equação 4.6.

Conforme já foi mencionado no capítulo 4 nem sempre as relações Si/Al determinadas a partir das análises de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al concordam entre si, pois a quantidade de Al extrarrede pode ser “invisível” no espectro de RMN^{27}Al bem como grupos $(SiO)_3SiOH$ podem mascarar os espectros de RMN^{29}Si.

5.1.4.3 Análises de RMN-MAS^{31}P

Os espectros de RMN-MAS^{31}P dos catalisadores calcinados estão ilustrados na Figura 5.6.

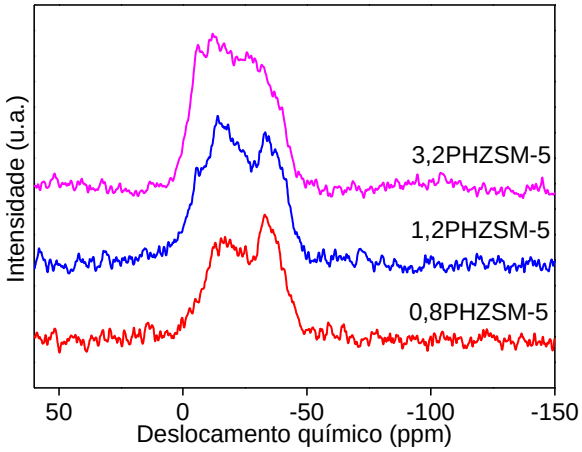


Figura 5.6: Espectros de RMN-MAS^{31}P para os catalisadores calcinados.

As porcentagens relativas dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{31}P estão apresentadas na Tabela 5.6

Tabela 5.6: Porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{31}P.

Catalisador	Deslocamento Químico (ppm)	Intensidade Relativa (%)
0,8 PHZSM-5	0	3,1
	-7	7,0
	-13	25,9
	-25,4	24,8
	-33,5	39,2
1,2PHZSM-5	0	5,8
	-5,5	10,9
	-14,4	27,5
	-21,9	23,4
	-35,5	32,5
3,2PHZSM-5	-6,8	22,7
	-13,7	28,1
	-24,9	37,7
	-33,2	11,8

Na Figura 5.6 observa-se a formação de picos em duas grandes regiões: a primeira entre 0 e -13 ppm e a segunda entre -25 e -35 ppm. Segundo Menezes (2003), o pico normalmente observado a 0 ppm é atribuído a espécies PO_4^{-3} de

ortofosfatos. O pico em torno de -6 ppm é atribuído à pirofosfatos ou a polifosfatos de cadeia curta. Porém a segunda região está relacionada às espécies de polifosfatos atacados ou não pelo alumínio extrarrede. Segundo Ramesh *et al*. (2009), esses polifosfatos são responsáveis pelo bloqueio de poros da zeólita ZSM-5.

Ao avaliarem os espectros de RMN-MAS^{31}P de HZSM-5 modificadas com fósforo, Zhao *et al.* (2007) e Blasco *et al.* (2006) verificaram a formação de fosfato monomérico observando um pico na região de -30 ppm atribuído às espécies $AlPO_4$ ou $(SiO)_xAl(OP)_{4-x}$ (ZHUANG *et al*., 2004). A formação de polifosfatos foi observada também através de um pico na região de -6 ppm que foi atribuído ao $H_4P_2O_7$. Na literatura observa-se que as intensidades dos picos referentes aos polifosfatos sempre é maior do que a intensidade dos picos referentes ao fosfato monomérico. Além disso, o aumento da concentração de fósforo nos catalisadores aumentou a intensidade do pico do ácido pirofosfórico conforme apresentado na Tabela 5.6.

5.1.5 Análise termogravimétrica (TGA)

A Tabela 5.7 mostra a perda de massa dos catalisadores calcinados a 500ºC para três faixas de temperaturas.

Tabela 5.7. Perda de massa para os catalisadores calcinados.

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

A perda de massa mais significativa foi observada na faixa de 25 a 200°C que está associada à dessorção de água presente nos poros do catalisador. Para as demais faixas de temperatura observa-se uma menor perda de massa comprovando que as zeólitas HZSM-5 são termicamente estáveis até 700ºC. Dessa forma, o pré-tratamento do catalisador a 500ºC, antes de cada reação, foi adequado para a remoção da água no interior dos poros, e que temperatura de calcinação empregada possivelmente não era suficiente para alterar a estrutura dos catalisadores.

A Figura 5.7 mostra os perfis termogravimétricos para cada catalisador estudado apresentando a perda percentual e a derivada da perda (DTG) que mostra as regiões onde ocorre uma maior perda de massa por temperatura que foi na faixa de 25-200ºC.

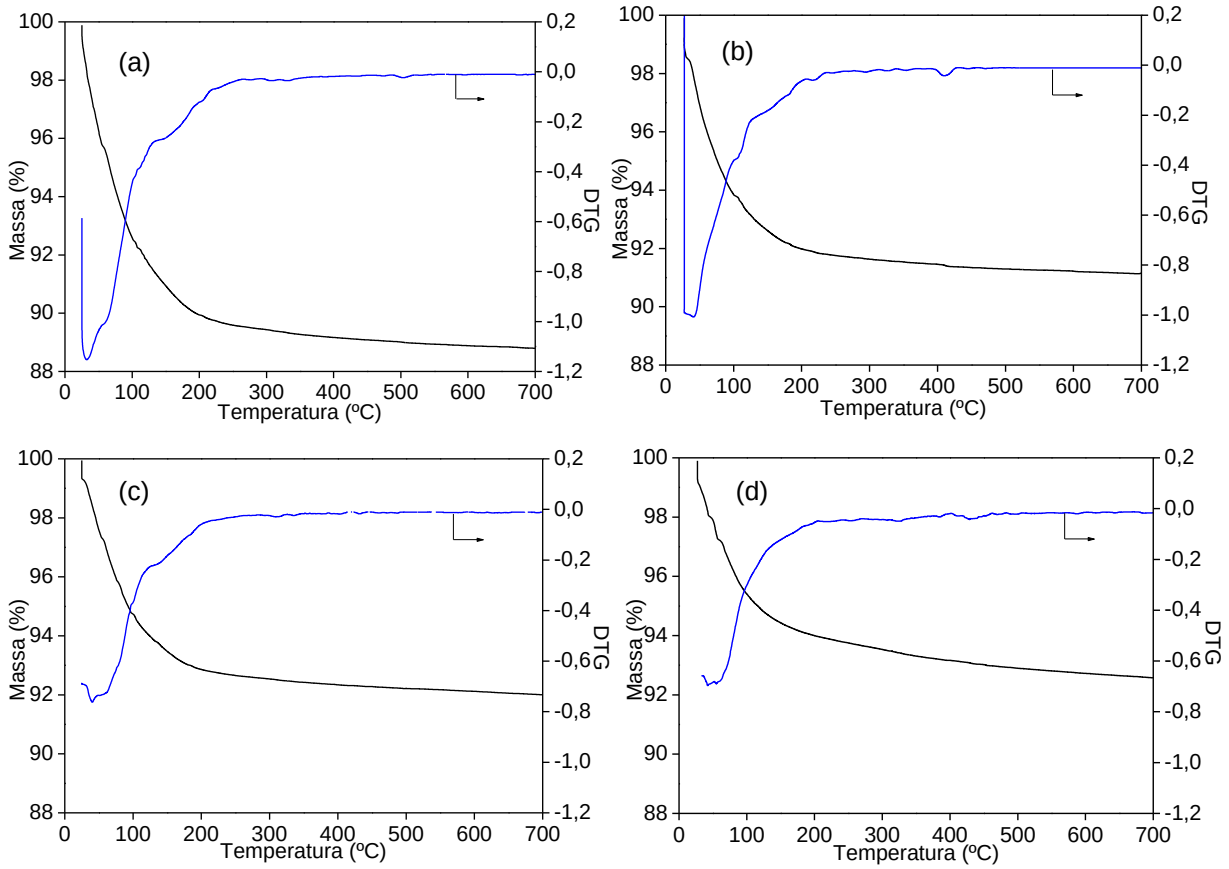


Figura 5.7: Perfis de perda de massa para (a) HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5.

5.1.6 Caracterização da acidez dos catalisadores

5.1.6.1 Dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH_3)

A Figura 5.8 mostra os perfis de TPD-NH_3 para os catalisadores.

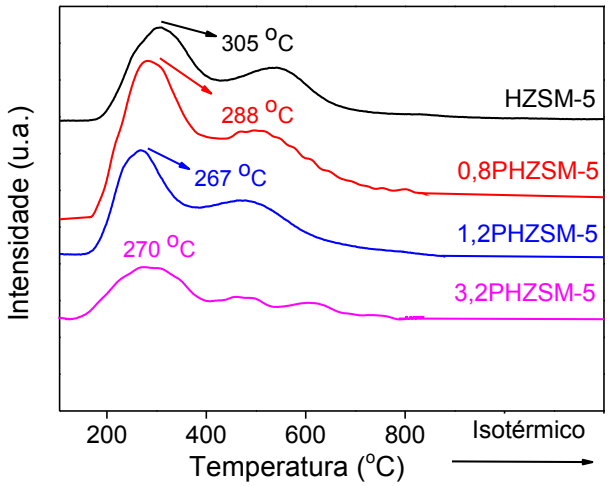


Figura 5.8: Perfis de TPD-NH_3 para os catalisadores calcinados.

Cada perfil de dessorção foi bem ajustado por três curvas gaussianas: a primeira em temperaturas mais baixas (até 350ºC) foi associada à acidez fraca, a segunda em temperaturas intermediárias (350 - 470ºC) foi associada à acidez moderada e a terceira em temperaturas mais elevadas (acima de 470ºC) foi associada à acidez forte. A Figura 5.9 mostra os perfis de dessorção de NH_3 para cada catalisador.

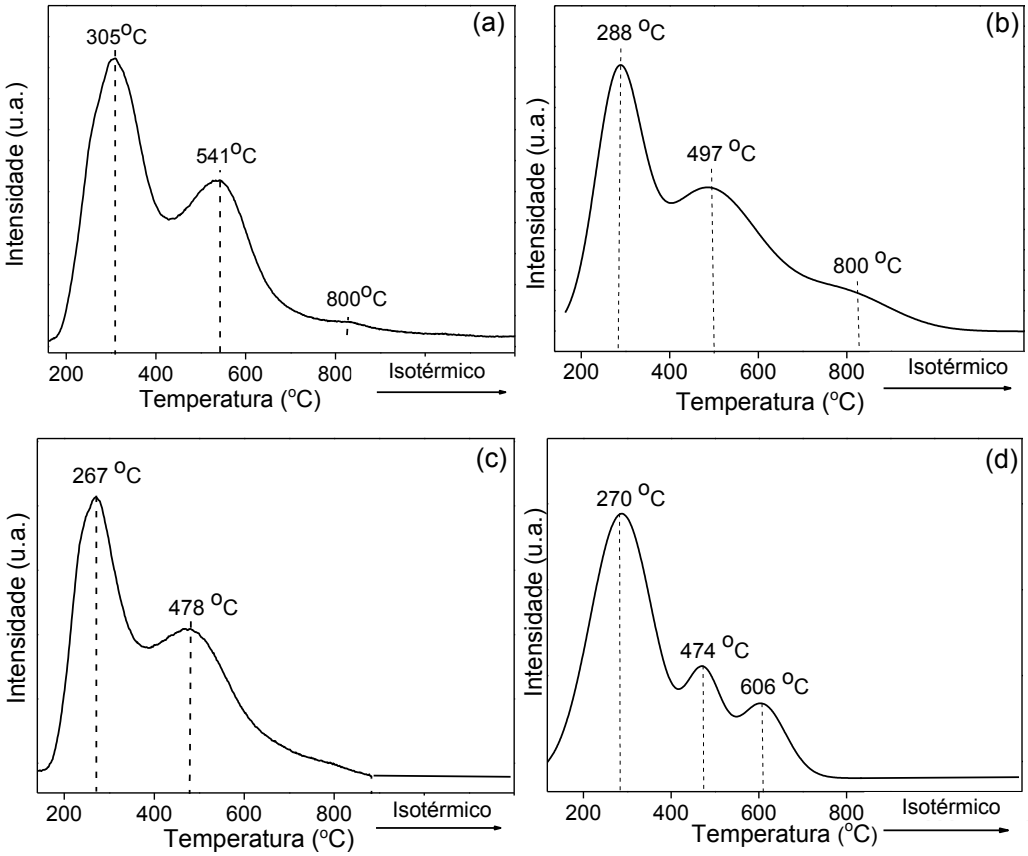


Figura 5.9: Perfis de TPD-NH_3 para (a) HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5

O aumento do teor de fósforo provocou um deslocamento dos picos de dessorção para temperaturas mais baixas indicando uma diminuição da força ácida. Esse comportamento também foi verificado por outros autores (TAKAHASHI *et al.,* 2012; LU e LIU, 2011; RAMESH *et al.*, 2009; SONG *et al*., 2010; VU *et al.,* 2010; LI *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2007; LERCHER e RUMPLMAYR, 1986).

A Tabela 5.8 apresenta a distribuição de força ácida e a densidade total de sítios ácidos dos catalisadores. A adição de fósforo à HZSM-5 diminuiu a densidade total de sítios ácidos. Verifica-se também que a redução dos sítios ácidos fortes foi maior do que a observada para os sítios ácidos fracos conforme reportado na literatura (TAKAHASHI *et al.,* 2012; LU e LIU, 2011; RAMESH *et al.*, 2009; SONG *et al*., 2010; VU *et al.,* 2010; LI *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2007; LERCHER e RUMPLMAYR, 1986).

Tabela 5.8: Distribuição de força ácida e densidade total de sítios ácidos dos catalisadores estudados.

Catalisador	Dens. total de sítios ácidos ($\mu mol/m^2$)	Dens. total de sítios ácidos ($\mu mol/g_{cat}$)	Distribuição da força ácida $\mu mol/g_{cat}$ (%)		
			Até 350ºC	350-470ºC	T ≥ 470ºC
			Sítios fracos	Sítios moderados	Sítios fortes
HZSM-5	5,3	1970,6	769,7 (29,1)	433,5 (22,0)	767,4 (38,9)
0,8PHZSM-5	5,0	1784,1	550,1 (30,8)	724,7 (40,6)	509,3 (28,6)
1,2PHZSM-5	1,9	647,3	284,8 (44,0)	147,4 (22,8)	215,1 (33,2)
3,2PHZSM-5	1,3	341,5	206,6 (60,5)	69,9 (20,5)	65,0 (19,0)

Para Ramesh *et al.* (2009) a impregnação de H_3PO_4 a HZSM-5 promove a modificação da acidez superficial com diminuição da densidade e da força dos sítios ácidos. Os autores atribuem essa modificação da acidez a uma desaluminização parcial e/ou formação de espécies P-O-Al. Lercher e Rumplmayr (1986) demonstraram que a adição de H_3PO_4 a HZSM-5 poderia converter sítios ácidos fortes de Brönsted a sítios ácidos fracos de Brönsted sem alterar as propriedades ácido-base geral. Porém, Lischke *et al.* (1991) relataram a diminuição da densidade de sítios ácidos de Brönsted em decorrência da interação do H_3PO_4 com os grupos hidroxilas da rede da HZSM-5.

A Figura 5.10 mostra a relação entre as espécies de alumínio (RMN) e a densidade total de sítios ácidos (TPD-NH_3) em função do teor de P. Nota-se que a diminuição da acidez a quantidade de Al_{oct} aumenta enquanto a de $Al_{tet\text{-}rede}$ diminui. A quantidade $Al_{tet\text{-}dist}$ apresenta um máximo para o catalisador com 1,2% (m/m) P. A relação entre as diferentes espécies de Al pode contribuir para explicar a significativa

diferença entre a densidade total de sítios ácidos observada entre os catalisadores 0,8PHZSM-5 e 1,2PHZSM-5.

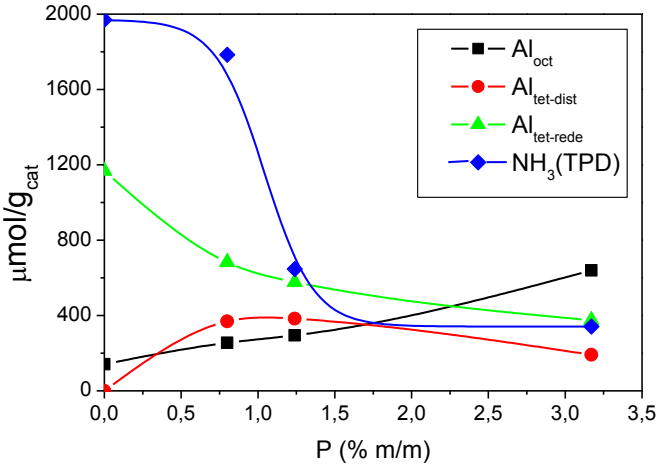


Figura 5.10: Relação entre as espécies de alumínio e densidade total de sítios ácidos em função do teor de fósforo incorporado à zeólita.

5.1.6.2 Dessorção de n-propilamina à temperatura programada (TPD-n-propilamina)

Os perfis de dessorção de propeno obtidos por TPD-n-propilamina estão ilustrados na Figura 5.11. Segundo Caeiro *et al.* (2006), podem existir dois tipos de sítios de Brönsted. Sítios do tipo I que dessorvem a uma temperatura menor enquanto os do tipo II dessorvem a uma temperatura maior. Os sítios do tipo I são capazes de quebrar a molécula da base (no caso n-propilamina) em temperaturas baixas, ou seja, com uma menor energia de ativação, com isso são considerados sítios mais fortes. Já os sítios do tipo II são mais fracos, pois precisam de uma maior temperatura para quebrar as moléculas da base. Na Figura 5.11 podemos observar para todos os catalisadores apenas a existência de um pico que foi atribuído aos sítios do tipo I.

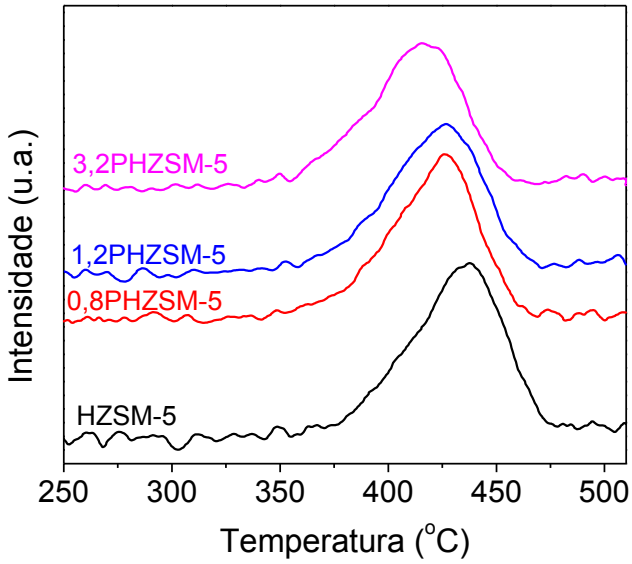


Figura 5.11: Perfil de dessorção de propeno para os catalisadores.

A Tabela 5.9 apresenta a densidade total de sítios ácidos de Brönsted dos catalisadores estudados. A adição de fósforo diminuiu a densidade total dos sítios ácidos de Brönsted.

Tabela 5.9: Densidade total de sítios ácidos de Brönsted dos catalisadores estudados.

Catalisador	Densidade total de sítios de Brönsted (µmol/m^2)	Densidade total de sítios de Brönsted (µmol/g)
HZSM-5	0,98	364,5
0,8PHZSM-5	0,95	339,5
1,2PHZSM-5	0,93	315,9
3,2PHZSM-5	1,17	294,9

Caeiro *et al*. (2006) avaliaram o efeito da adição de fósforo na zeólita H-MFI antes e após o tratamento hidrotérmico na acidez dos catalisadores através da técnica de dessorção de n-propilamina. Os autores observaram a formação de dois picos de dessorção atribuídos aos sítios do tipo I a 415ºC e do tipo II a 485ºC. Foi constatado que o aumento do teor de P diminuiu a densidade total de sítios de Brönsted e de forma mais significativa os sítios fortes de Brönsted (tipo I).

Os resultados apresentados na Tabela 5.9 diferem dos obtidos por Caeiro *et al* (2006), pois só foi observado um único pico de dessorção. As diferenças encontradas podem estar relacionadas à metodologia de síntese dos catalisadores.

No entanto, foi possível obter uma relação linear entre o decréscimo do alumínio tetraédrico de rede ($Al_{tet-rede}$) e a diminuição da acidez medida pelo TPD-n-propilamina (Figura 5.12), o que está de acordo com Caeiro *et al.* (2006) e Menezes *et al.* (2006).

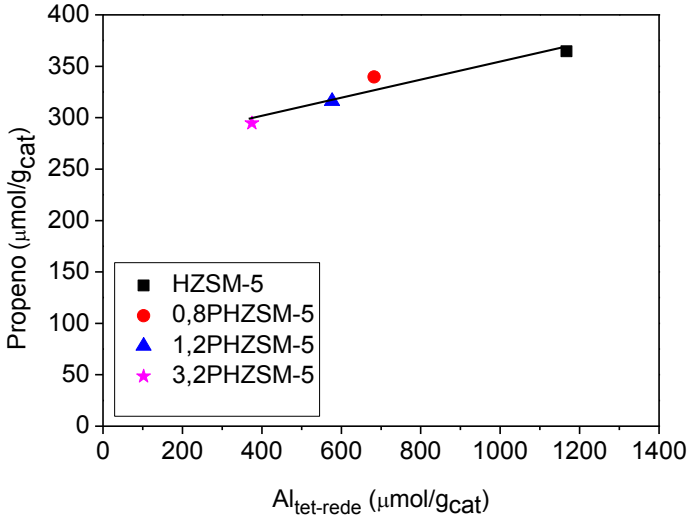


Figura 5.12: Relação entre a acidez de Brönsted e concentração **$Al_{tet-rede}$**.

Ramesh *et al.* (2009) mencionaram que o alumínio tetraédrico é o principal responsável pela acidez superficial, com isso pode-se dizer que os sítios tetraédricos de rede são responsáveis pela acidez superficial da HZSM-5.

Caeiro *et al.* (2006) também observaram uma relação linear entre a acidez de Brönsted e a concentração de Al tetraédrico de rede presente nas zeólitas. Vale ressaltar que a adição de fósforo aumenta a concentração de Al tetraédrico distorcido e que essa espécie de Al também possa contribuir para a acidez da zeólita.

5.1.6.3 Reação Modelo – Craqueamento do n-hexano

A Tabela 5.10 apresenta a conversão de n-hexano e a taxa de reação de craqueamento a 500 ºC após 26 minutos de reação.

Tabela 5.10: Conversão de n-hexano e a taxa de reação da reação de craqueamento do n-hexano.

Catalisador	Conversão (%)	Taxa de reação ($\mu mol_{n-hexano}/g_{cat}.min$)
0,8PHZSM-5	14,4	4205
1,2PHZSM-5	12,2	3200
3,2PHZSM-5	2,8	918

Os resultados indicam que a adição de fósforo à HZSM-5 provocou uma diminuição da taxa de reação atribuída à redução da densidade total de sítios ácidos (VINEK *et al.*, 1989).

A Figura 5.13 apresenta as taxas de reação de craqueamento de n-hexano e a densidade total de sítios ácidos de Brönsted (TPD-n-propilamina) em função do teor de P. Verifica-se uma relação linear entra a taxa de craqueamento de n-hexano e o teor de fósforo. A partir desse resultado foi possível estimar a taxa de craqueamento de n-hexano para o catalisador HZSM-5 (5020 $\mu mol_{n\text{-}hexano}/g_{cat}.min$). No entanto não foi observada uma relação linear entre a diminuição da taxa de craqueamento e a densidade total de sítios ácidos de Brönsted (TPD-n-propilamina) em função do teor de fósforo. A reação de craqueamento do n-hexano é considerada como reação modelo para caracterização de sítios ácidos de Brönsted fortes (GUISNET, 1990). No entanto a técnica de TPD-n-propilamina avaliou a densidade de sítios ácidos de Brönsted fortes e fracos, o que poderia explicar as diferenças observadas na Figura 5.13.

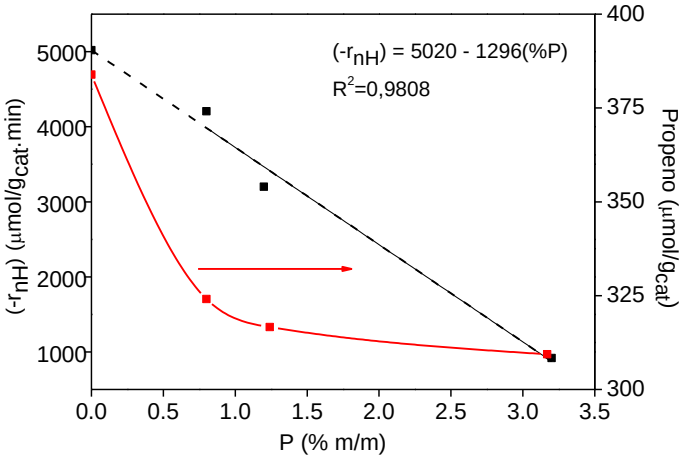


Figura 5.13: Taxas de reação de craqueamento de n-hexano e a densidade total de sítios ácidos de Brönsted em função do teor de P.

A Figura 5.14 apresenta taxas de reação de craqueamento de n-hexano e a concentração de $Al_{tet\text{-}rede}$ (RMN) em função do teor de P. Conforme esperado a adição diminui a taxa de reação bem como a concentração de $Al_{tet\text{-}rede}$. Entretanto essa redução não apresentou o mesmo tipo de perfil, pois possivelmente a concentração de Al tetraédrico distorcido pode contribuir para a acidez dos catalisadores.

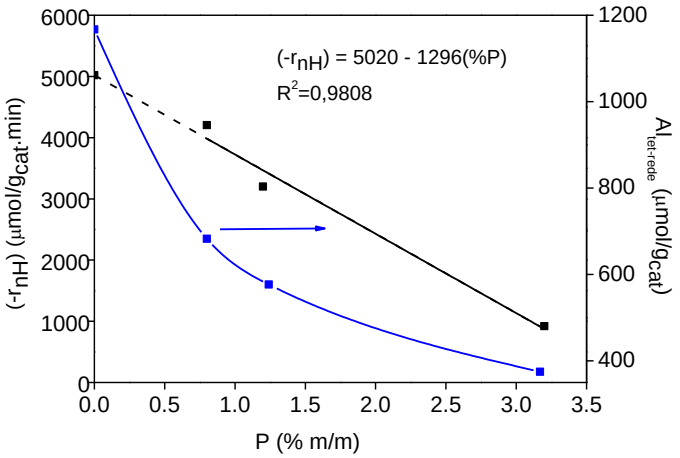


Figura 5.14: Taxas de reação de craqueamento de n-hexano e a concentração de $Al_{tet\text{-}rede}$ em função do teor de P.

5.2 Testes catalíticos

A conversão de etanol foi praticamente total para todos os catalisadores em todas as condições empregadas. No entanto, foi observada uma variação na distribuição de produtos em função do tempo (TAKAHASHI *et al.*, 2012; LU e LIU, 2011; SONG *et al.*, 2010). Os efeitos do teor de fósforo incorporado à HZSM-5, em diferentes pressões parciais de etanol (0,1 a 0,4 atm), foram avaliados na distribuição de produtos da desidratação do etanol a 500ºC.

Posteriormente foram avaliados os efeitos da temperatura (450 a 550°C) na conversão de etanol para o catalisador que apresentou a maior produtividade de propeno.

5.2.1 Efeitos do teor fósforo

As Figuras 5.15 a 5.18 ilustram a distribuição de produtos da conversão de etanol a 500°C após 15 e 228 min para as pressões parciais de 0,1 a 0,4 atm, respectivamente.

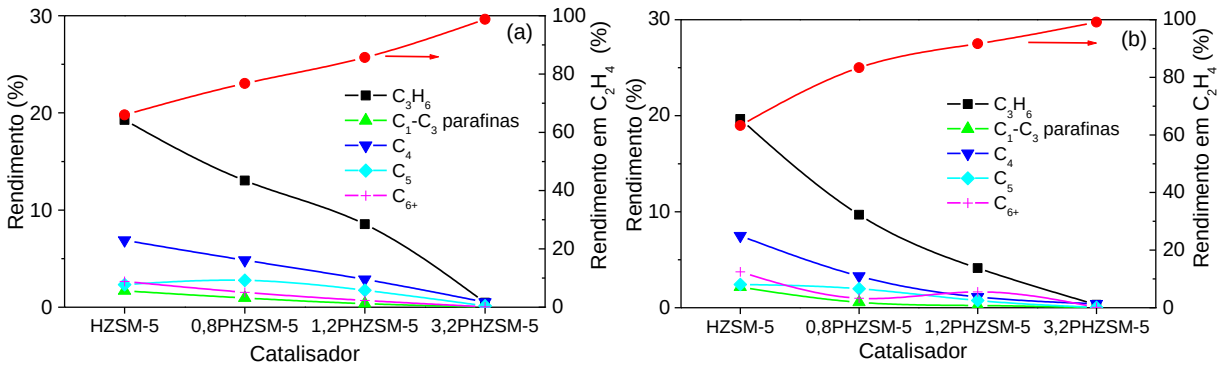


Figura 5.15: Distribuição de produtos da conversão de etanol para uma pressão parcial de 0,1 atm a 500°C após (a) 15 min e (b) 228 min de reação.

De acordo com a Figura 5.15, observa-se que o maior rendimento de propeno foi obtido com a HZSM-5 e que o aumento da concentração de fósforo incorporado favoreceu a formação de eteno. Além disso, pode-se observar que para a pressão parcial de etanol a 0,1 atm, não houve variação significativa dos rendimentos dos produtos ao longo do tempo.

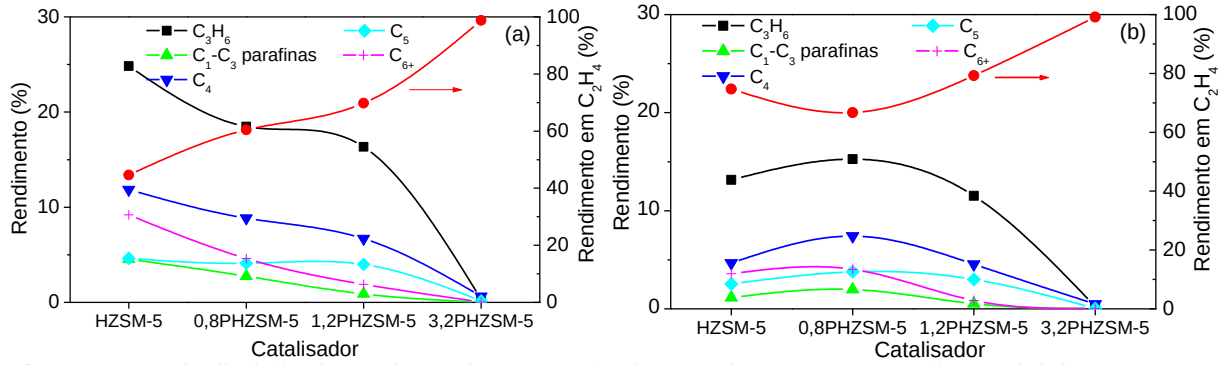


Figura 5.16: Distribuição de produtos da conversão de etanol para uma pressão parcial de 0,2 atm a 500°C após (a) 15min e (b) 228 min de reação.

Na Figura 5.16 verifica-se um considerável decréscimo do rendimento de propeno ao longo do tempo para a HZSM-5, enquanto para os demais catalisadores a distribuição de produtos não apresentou variação significativa. De forma similar ao observado para a pressão de 0,1 atm de etanol (Figura 5.15) verificou-se que o aumento do teor de fósforo aumentou o rendimento em eteno.

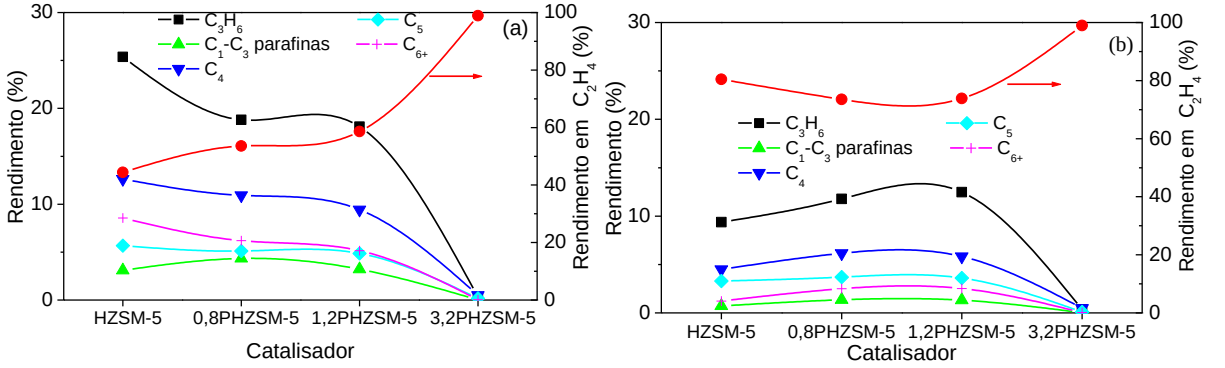


Figura 5.17: Distribuição de produtos da conversão de etanol para uma pressão parcial de 0,3 atm a 500°C após (a) 15 min e (b) 228 min de reação.

Para uma pressão parcial de 0,3 atm (Figura 5.17(a)) observa-se que apesar da HZSM-5 ter apresentado o maior rendimento em propeno para o tempo de 15 minutos de reação, a HZSM-5 apresentou maior variação na distribuição dos produtos. Observa-se (Figura 5.17(b)) também que o catalisador 1,2PHZSM-5 foi o que apresentou a menor variação do rendimento em propeno ao longo do tempo.

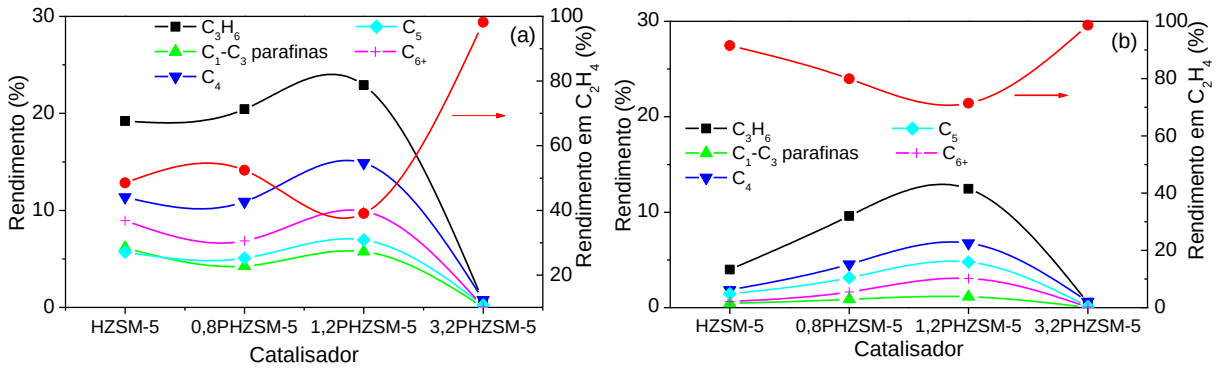


Figura 5.18: Distribuição de produtos da conversão de etanol para uma pressão parcial de 0,4 atm a 500°C após (a) 15 min e (b) 228 min de reação.

Na Figura 5.18 claramente observa-se que o catalisador 1,2PHZSM-5 apresentou os maiores rendimentos de propeno. Com isso os resultados indicam que o aumento da pressão parcial de etanol resultou na maior variação da distribuição de produtos conforme o esperado por favorecer as reações de oligomerização e crescimento de cadeia a partir do eteno (SOUSA, 2013; SCHULZ e BANDERMANN,1994).

O catalisador 3,2PHZSM-5 apresentou aproximadamente 100% de rendimento em eteno para todas as pressões parciais de etanol empregadas. A incorporação de 3,2% m/m de fósforo diminuiu a densidade e força dos sítios ácidos e favoreceu somente a formação de eteno, sugerindo que a etapa inicial da reação, a desidratação de etanol a eteno, é promovida pelos sítios ácidos mais fracos.

O mecanismo reacional de conversão etanol apresentado por Inaba *et al.* (2006) depende da temperatura empregada (Figura 3.4). Segundo os autores, o eteno e as olefinas C_4 formadas por desidratação do etanol a temperaturas elevadas podem sofrer outras reações tais como oligomerização, aromatização, transferência de hidrogênio ou craqueamento, para formar propeno, butenos e parafinas superiores. Para Song *et al.* (2010), essas reações são promovidas por sítios ácidos fortes e a diminuição dessa acidez pela impregnação com o fósforo afeta diretamente esses sítios e consequentemente na formação de compostos mais leves favorecendo o aumento do rendimento em olefinas.

Ramesh *et al.* (2009) reportam que a impregnação de H_3PO_4 à HZSM-5 pode resultar na diminuição da acidez superficial e no bloqueio dos poros. Os autores atribuem a modificação da acidez a uma desaluminização parcial e/ou a formação de espécies P-O-Al. Lercher e Rumplmayr (1986) demonstraram que o H_3PO_4 pode

converter os sítios ácidos fortes de Brönsted em sítios ácidos fracos de Brönsted locais, sem alterar as propriedades gerais ácido-base. Blasco *et al.* (2006) relataram uma diminuição na acidez da ZSM-5, com a modificação com fósforo. No entanto, a redução da acidez com amostras modificadas utilizando H_3PO_4 foi superior em comparação com amostras modificadas utilizando $NH_4H_2PO_4$. Também foi relatado que a quantidade de sítios ácidos de Brönsted diminuiu com a adição de ácido fosfórico (LERCHER e RUMPLMAYR, 1986; LISCHKE *et al.,* 1991).

As Figuras 5.19 a 5.22 ilustram as produtividades instantâneas de propeno e C_{6+}, ao longo do tempo de reação a 500°C para as pressões parciais de etanol de 0,1 a 0,4 atm, respectivamente.

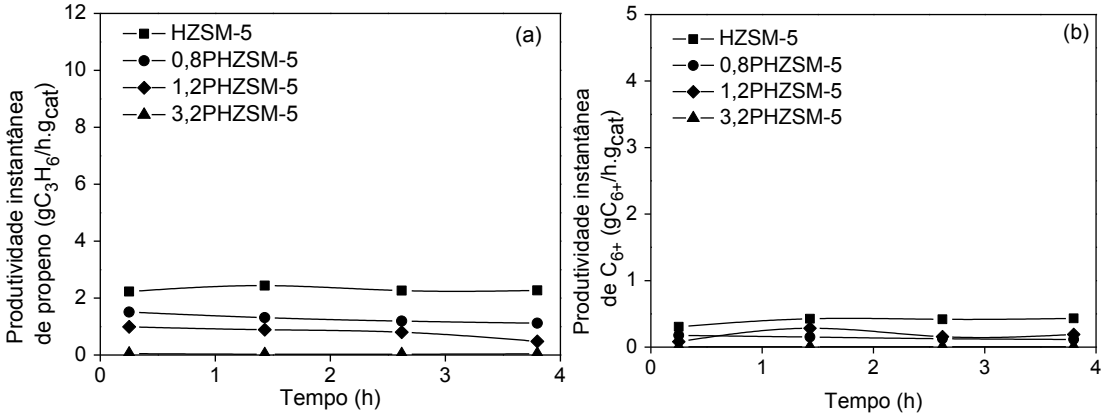


Figura 5.19: Produtividade instantânea de C_3H_6(a) e C_{6+}(b) para pressão parcial de 0,1 atm a 500°C.

De acordo com a Figura 5.19 verifica-se que a HZSM-5 foi o catalisador que mais produziu propeno sendo que em seguida foi o catalisador 0,8PHZSM-5 e 1,2PHZSM-5 e para o 3,2 PHZSM-5 não houve nenhuma formação de propeno. O catalisador que apresentou a maior produtividade de C_{6+} foi HZSM-5 seguido do 1,2PHZSM-5 e 0,8PHZSM-5 e também não foi verificada a formação de C_{6+} para o catalisador 3,2PHZSM-5.

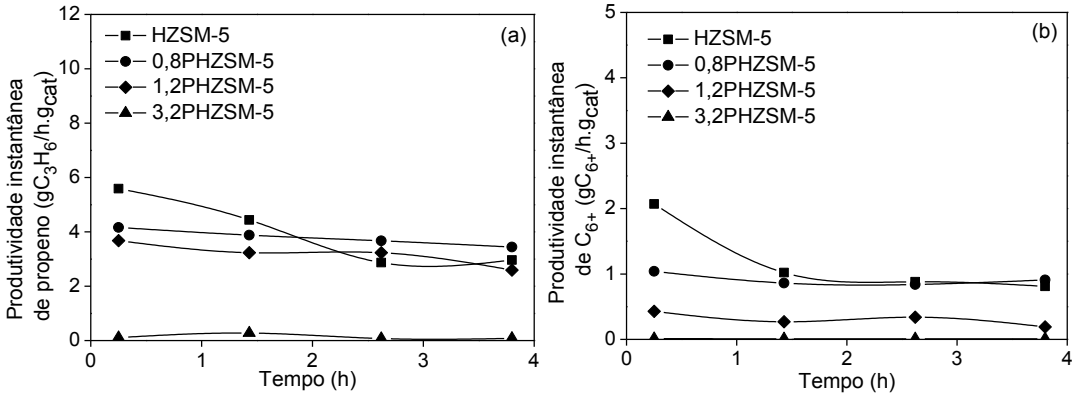


Figura 5.20: Produtividade instantânea de C_3H_6(a) e C_{6+}(b) para pressão parcial de 0,2 atm a 500°C.

Apesar do catalisador HZSM-5 ter apresentado a maior produtividade de propeno (Figura 5.20) verificou-se uma maior variação ao longo do tempo de reação apresentando uma significativa diminuição nos últimos dois pontos enquanto a produtividade de propeno para 1,2PHZSM-5 e 0,8PHZSM-5 se manteve praticamente constante. A maior produtividade de C_{6+} também foi observada para HZSM-5 apresentando uma importante variação entre o primeiro e segundo ponto sugerindo um possível bloqueio dos poros causado pela deposição de coque e com isso diminuindo a produção de propeno. Para os catalisadores com fósforo além de verificar uma menor produtividade de C_{6+}, observa-se uma maior estabilidade, corroborando com a literatura (TAKAHASHI *et al.* (2012); LU e LIU (2011); RAMESH *et al*. (2009); SONG *et al*. (2009)).

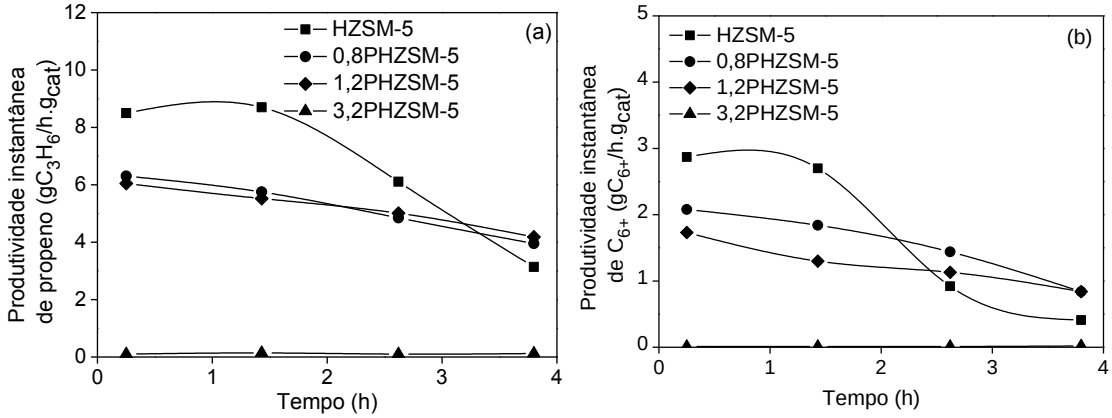


Figura 5.21: Produtividade instantânea de C_3H_6(a) e C_{6+}(b) para pressão parcial de 0,3 atm a 500°C.

Com o aumento da pressão parcial para 0,3 atm verifica-se que mesmo apresentando uma maior concentração de propeno o catalisador HZSM-5 foi o menos estável apresentando uma grande variação da produtividade tanto de C_3H_6 (Figura 5.21(a)) quanto de C_{6+} (Figura 5.21(b)). Esse comportamento indica que a pressão parcial de etanol possui um papel importante na distribuição de produtos da HZSM-5, possivelmente gerando uma grande quantidade de coque durante a primeira hora de reação, provocando, portanto a desativação dos sítios ácidos mais fortes (SONG *et al.*, 2010).

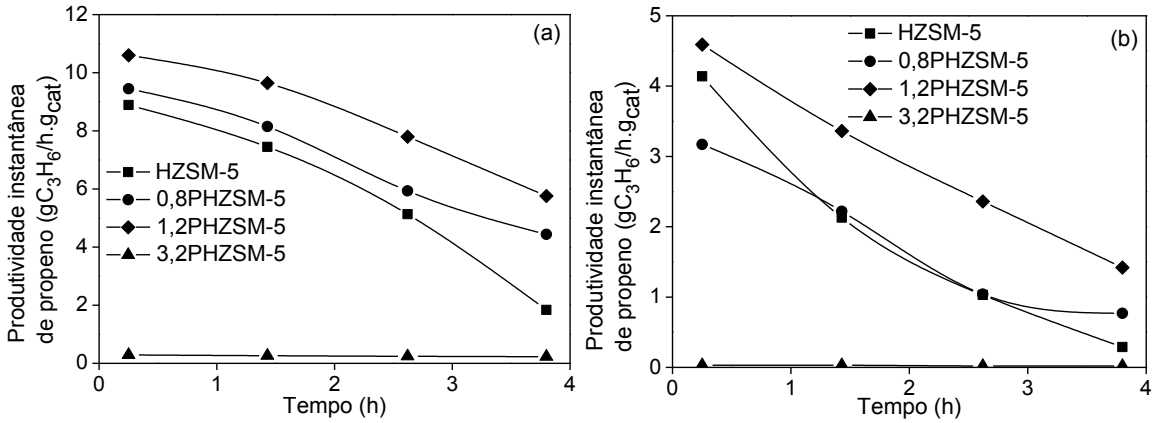


Figura 5.22: Produtividade instantânea de C_3H_6(a) e C_{6+}(b) para pressão parcial de 0,4 atm a 500°C.

A pressão parcial de 0,4 atm contribuiu para uma produtividade maior de propeno ao catalisador 1,2PHZSM-5, seguido do 0,8PHZSM-5. O catalisador HZSM-5 apresentou uma queda na produtividade de propeno devido a sua menor estabilidade pois, pode-se verificar uma maior variação nos valores iniciais e finais de produtividade enquanto o catalisador 1,2PHZSM-5 se mostrou mais resistente ao coque (LU e LIU, 2011; RAMESH *et al.*,2009) que mesmo apresentando maior produtividade de C_{6+} foi o que apresentou uma menor variação de produtividade de propeno ao longo do tempo de reação.

A Tabela 5.11 apresenta a produtividade acumulada de propeno no tempo total de 228 minutos de reação em função da pressão parcial de etanol a 500°C.

Tabela 5.11: Produtividade acumulada de propeno em função da pressão parcial de etanol

Catalisador	Produtividade acumulada de propeno (g $C_3H_6.g_{cat}^{-1}$)			
	0,1 atm	0,2 atm	0,3 atm	0,4 atm
HZSM-5	8,8	15,1	26,5	23,5
0,8PHZSM-5	4,9	14,5	20,2	27,2
1,2PHZSM-5	3,1	13,6	20,0	33,0
3,2PHZSM-5	0,1	0,6	0,4	1,0

As maiores produtividades acumuladas de propeno foram obtidas com a HZSM-5 para as pressões parciais de etanol de 0,1 a 0,3 atm. No entanto, a maior produção de propeno foi obtida com o catalisador 1,2PHZSM-5 a 0,4 atm.

Para os catalisadores modificados com fósforo observou-se um aumento da formação de propeno com o aumento da pressão parcial de etanol. O catalisador 3,2PHZSM-5 apresentou o menor desempenho para a formação de propeno, indicando que existe uma concentração ótima de fósforo que deve ser incorporada à zeólita para

maximizar a formação de propeno (TAKAHASHI *et al*., 2012; LU e LIU, 2011; SONG *et al*., 2010).

A Figura 5.23 apresenta os perfis da quantidade acumulada de propeno formada (QAC3F) em função da quantidade acumulada de etanol alimentado (QAEA) a 500ºC para diferentes pressões de etanol. Os perfis foram aproximados para um modelo exponencial de primeira ordem e as linhas tracejadas representam a extrapolação para permitir a comparação dos resultados para uma mesma quantidade acumulada de etanol alimentado.

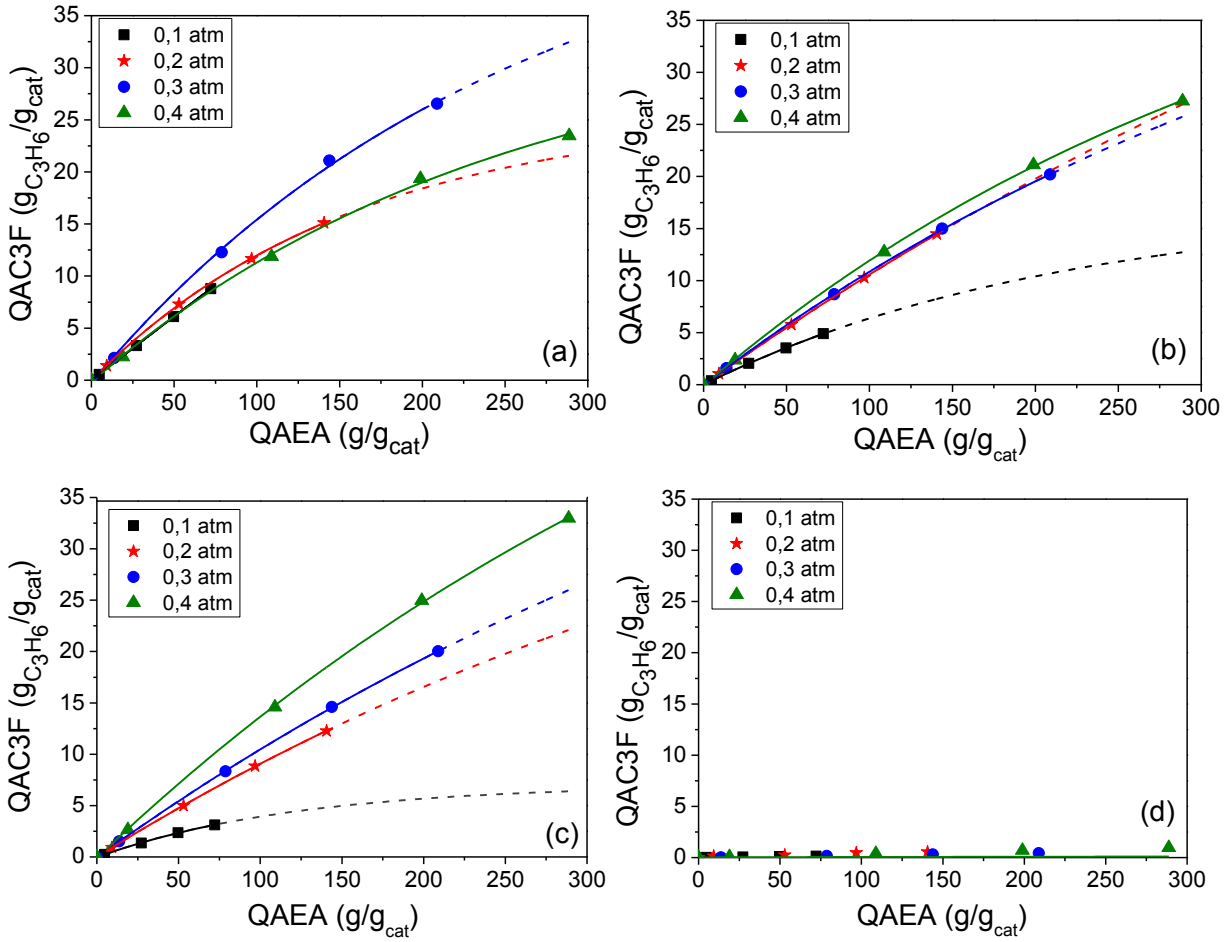


Figura 5.23: Quantidade acumulada de C_3H_6 formada versus quantidade acumulada de etanol alimentado a 500ºC (a) HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5

Os perfis mostram um aumento da quantidade acumulada de propeno com o aumento da pressão de etanol até 0,3 atm para HZSM-5. No entanto, para a pressão de 0,4 atm observou-se uma diminuição da formação de propeno. Essa diminuição pode estar relacionada a uma maior desativação dos sítios ácidos.

Para os catalisadores 0,8PHZSM-5 e 1,2PHZSM-5 o aumento da pressão parcial de etanol favoreceu a formação de propeno nas condições avaliadas. A maior quantidade acumulada de propeno (33,1gC_3H_6/g_{cat}) foi obtida com o catalisador 1,2PHZSM-5 para pressão parcial de etanol de 0,4 atm.

O catalisador 3,2PHZSM-5 não produziu quantidades significativas de propeno.

A Figura 5.24 apresenta os perfis da quantidade acumulada de eteno formada (QAC2F) em função da quantidade acumulada de etanol alimentado (QAEA) a 500ºC para diferentes pressões parciais de etanol.

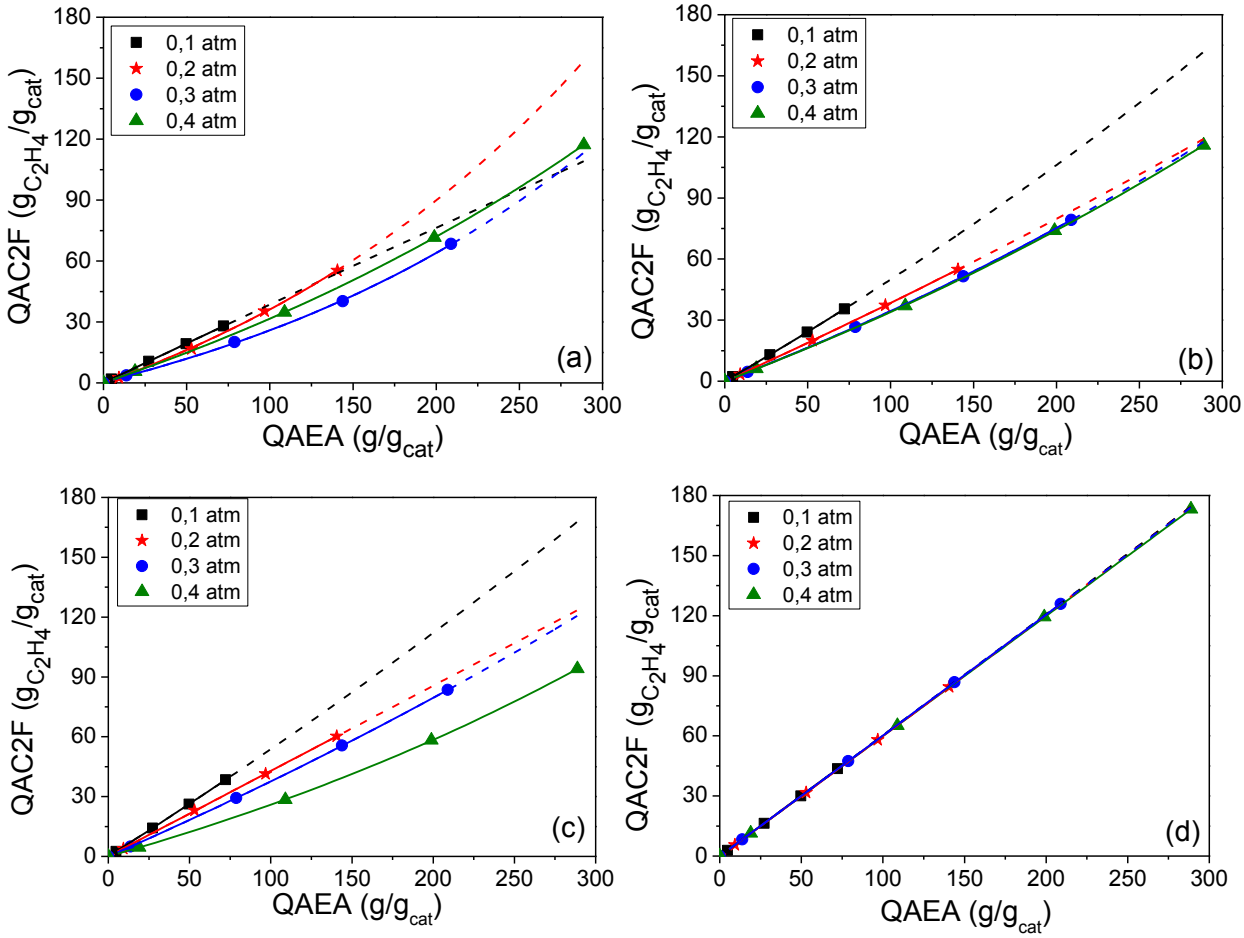


Figura 5.24: Quantidade acumulada de C_2H_4 formada versus quantidade acumulada de etanol alimentado a 500ºC (a) HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5.

Para o catalisador HZSM-5, a maior quantidade acumulada de eteno foi obtida para a pressão parcial de etanol de 0,2 atm, enquanto para os catalisadores 0,8PHZSM-5 e 1,2PHZSM-5 a maior produção de eteno foi obtida para a pressão de etanol de 0,1 atm. Esse comportamento pode ser atribuído ao fato que baixas concentrações de etanol apenas favorecem as reações de desidratação intramolecular do etanol, produzindo eteno (INABA *et al.*, 2006). Para o catalisador 3,2PHZSM-5 o

eteno é produto principal não sendo observado nenhum efeito da pressão parcial de etanol, visto que a sua baixa acidez favorece apenas a formação de eteno.

A Figura 5.25 apresenta os perfis da quantidade acumulada de C_6^+ formada (QAC_6^+F) em função da quantidade acumulada de etanol alimentado (QAEA) a 500ºC para diferentes pressões de etanol.

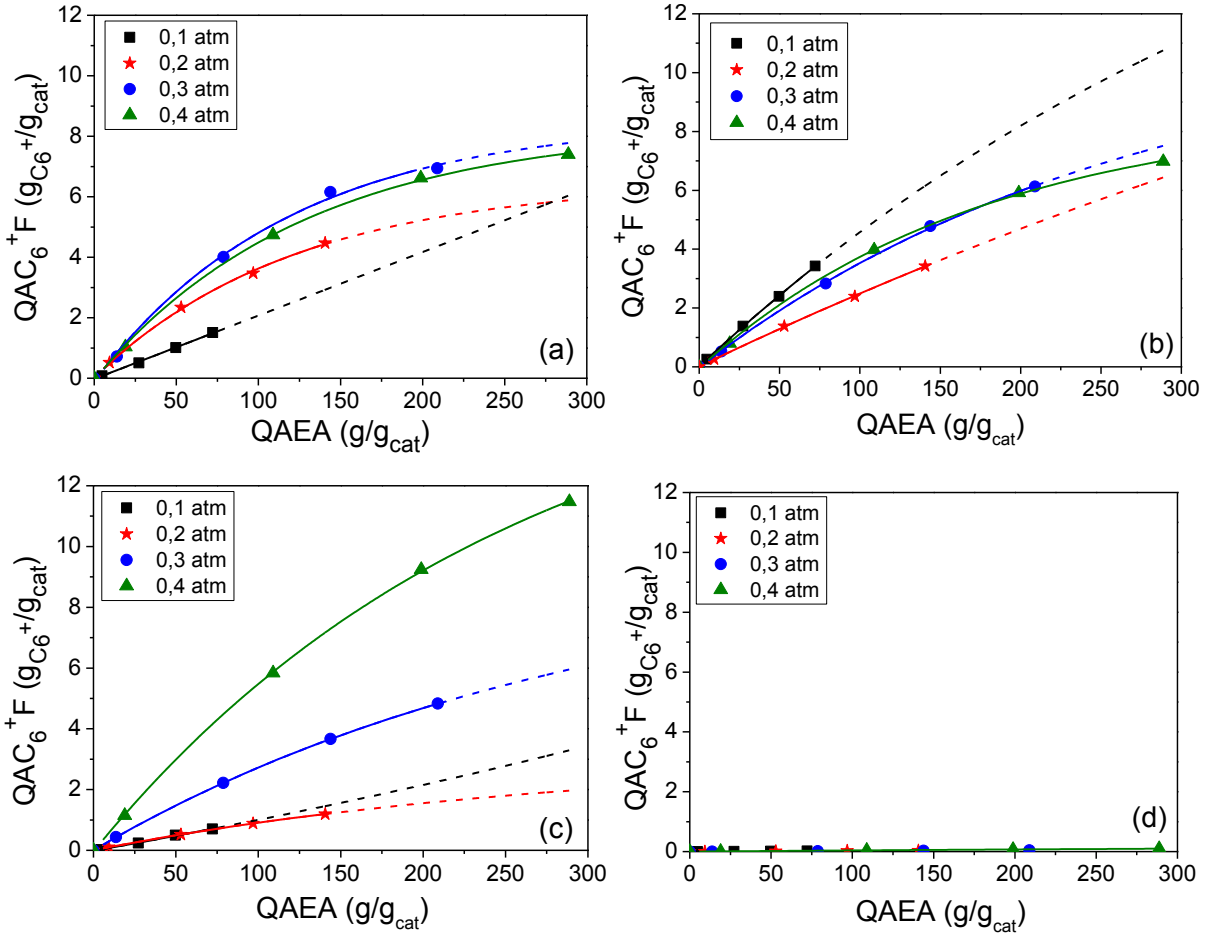


Figura 5.25: Quantidade acumulada de C_6+ formada versus quantidade acumulada de etanol alimentado a 500ºC (a)HZSM-5, (b) 0,8PHZSM-5, (c) 1,2PHZSM-5 e (d) 3,2PHZSM-5

Para o catalisador 0,8PHZSM-5 a menor pressão parcial de etanol (0,1 atm) favoreceu a maior formação de C_6^+. Já para o catalisador 1,2PHZSM-5 a maior formação de C_6^+ foi obtida para a pressão parcial de 0,4 atm, o que pode ser atribuído a sua menor acidez, sendo, portanto mais estável. Como já foi mencionado o produto majoritário para o catalisador 3,2PHZSM-5 foi o eteno, não sendo observado nenhum efeito da pressão parcial de etanol para formação de C_6^+.

As Figuras 5.26 a 5.28 mostram a razão das produtividades acumuladas de propeno/eteno versus quantidade acumulada de etanol alimentado para HZSM-5, 0,8PHZSM-5 e 1,2PHZSM-5 para cada pressão parcial estudada a 500ºC. Não foram

verificados valores de propeno/eteno significativos para o catalisador 3,2PHZSM-5 nas condições empregadas.

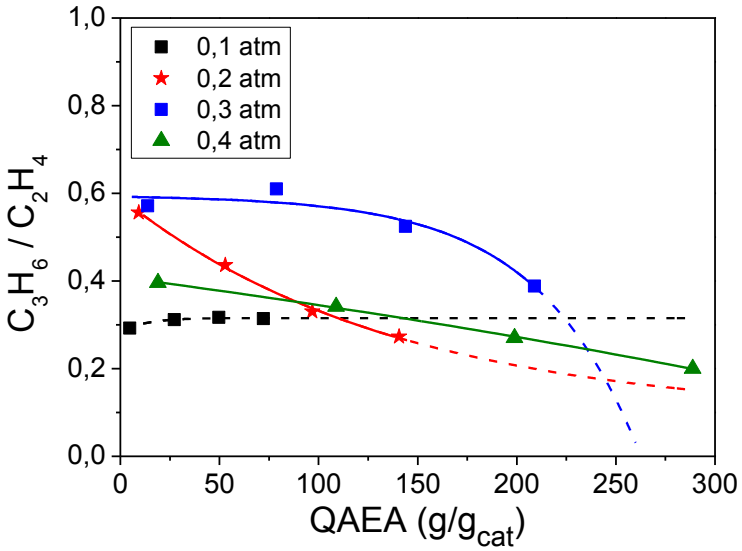


Figura 5.26: Razão das produtividades acumuladas de propeno/eteno versus quantidade acumulada de etanol alimentado para HZSM-5

A partir da Figura 5.26 observa-se que a pressão etanol de 0,3 atm favoreceu a razão das produtividades acumuladas de propeno/eteno para a HZSM-5. Para as pressões de 0,2 e 0,4 atm verificou-se uma diminuição da razão com o aumento da QAEA, esse comportamento pode ser atribuído a uma maior desativação. No entanto, a razão foi praticamente constante para a pressão de 0,1 atm de etanol.

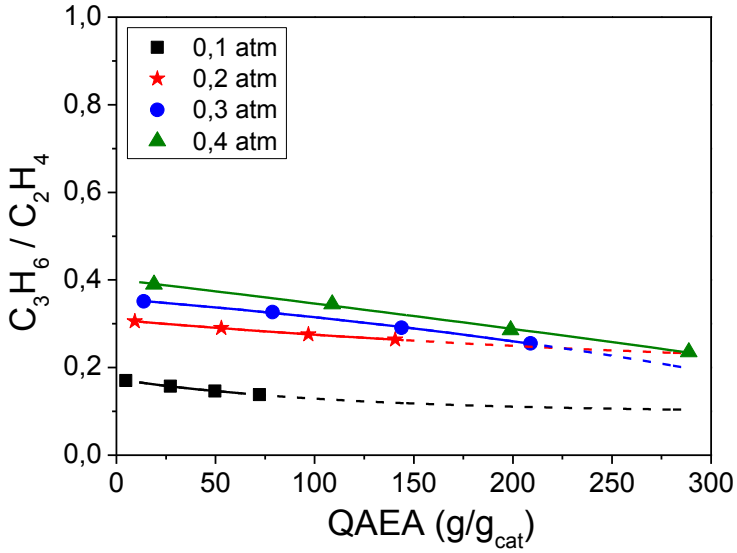


Figura 5.27: Razão das produtividades acumuladas de propeno/eteno versus quantidade acumulada de etanol alimentado para 0,8PHZSM-5

A Figura 5.27 mostra que o aumento da pressão de etanol favoreceu a razão propeno/eteno para o catalisador 0,8PHZSM-5 e que a diminuição da razão em função da QAEA foi linear.

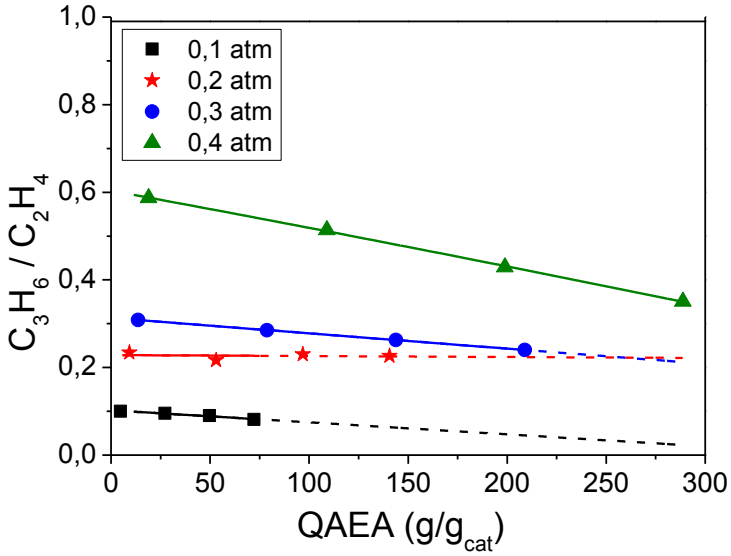


Figura 5.28: Razão das produtividades acumuladas de propeno/eteno versus quantidade acumulada de etanol alimentado para 1,2PHZSM-5

A amostra 1,2PHZSM-5 apresentou o mesmo comportamento já observado para o 0,8PHZSM-5, indicando uma menor desativação desses catalisadores. O aumento da pressão parcial de etanol favoreceu a razão propeno/eteno. Porém verifica-se para a pressão de 0,4 atm há uma a maior variação da razão em relação às demais pressões. Os resultados mostram que a adição de 1,2% (m/m) de P favoreceu a maior razão de produtividades acumuladas de propeno/eteno para o maior valor de QAEA avaliado. O comportamento observado corrobora a existência de um teor ótimo de P para a formação de propeno e olefinas em geral, já que a adição de 3,2% m/m de P produziu uma razão propeno/eteno desprezível.

As Tabelas 5.12 a 5.14 mostram os valores das quantidades acumuladas de propeno, eteno e C_6^+ formadas para uma quantidade acumulada de etanol alimentado de 288,8g/g_{cat} para cada catalisador em função da pressão parcial de etanol.

Tabela 5.12: QAC3F para cada catalisador estudado e para uma QAEA de 288,8 g/g_{cat}

Catalisador	QAC3F (gC_3H_6/g_{cat})			
	0,1 atm	**0,2 atm**	**0,3 atm**	**0,4 atm**
HZSM-5	33,5	21,6	32,5	23,6
0,8PHZSM-5	12,7	25,7	26,9	27,3
1,2PHZSM-5	6,4	22,1	26,0	33,1
3,2PHZSM-5	0,35	0,79	0,59	0,97

Tabela 5.13: QAC2F para cada catalisador estudado e para uma QAEA de 288,8 g/g_{cat}

Catalisador	QAC2F			
	0,1 atm	**0,2 atm**	**0,3 atm**	**0,4 atm**
HZSM-5	113,4	158,5	113,4	117,2
0,8PHZSM-5	161,7	119,0	117,6	115,9
1,2PHZSM-5	167,9	123,5	120,7	94,0
3,2PHZSM-5	174,4	174,5	174,1	173,2

Tabela 5.14: QAC_6^+F para cada catalisador estudado e para uma QAEA de 288,8 g/g_{cat}

Catalisador	QAC_6^+F			
	0,1 atm	**0,2 atm**	**0,3 atm**	**0,4 atm**
HZSM-5	9,4	5,9	7,8	7,4
0,8PHZSM-5	10,8	6,4	7,5	7,0
1,2PHZSM-5	3,3	1,9	5,9	11,5
3,2PHZSM-5	0,07	0,07	0,07	0,10

O catalisador 1,2PHZSM-5 apresentou uma grande QAC3F apesar de também ter formado a maior QAC_6^+F. Isso sugere que mesmo produzindo muito C_6^+ o catalisador 1,2PHZSM-5 foi capaz de manter a alta a produção de propeno sem desativar. Lu e Liu (2011) e Ramesh *et al.* (2009) mencionaram que a adição de fósforo a HZSM-5 não somente diminui sua acidez superficial, mas também aumenta a resistência ao coque formado, tornando um catalisador mais estável.

O catalisador 3,2PHZSM-5 apresentou os maiores valores de QAC2F e não foi observado nenhum efeito da pressão parcial de etanol. Os resultados sugerem que a quantidade de fósforo incorporado a esse catalisador diminuiu significativamente a acidez superficial e que os sítios ácidos existentes somente promovem a reação de desidratação intramolecular de etanol a eteno.

5.2.2 Efeitos da temperatura

As Figuras 5.29 a 5.32 ilustram a distribuição de produtos em função da temperatura para o catalisador 1,2PHZSM-5 após 15 e 228 min para as pressões parciais de 0,1 a 0,4 atm, respectivamente.

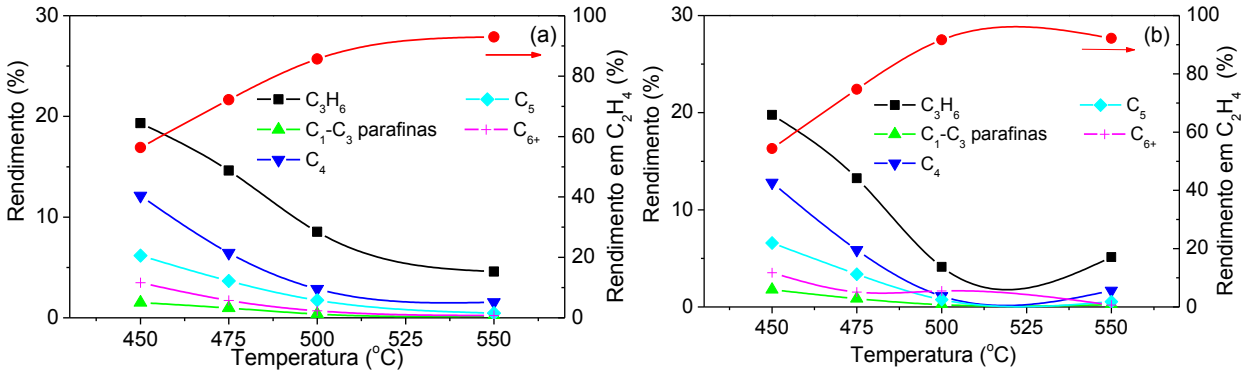


Figura 5.29: Distribuição de produtos em função da temperatura a uma pressão parcial de etanol de 0,1 atm, para 1,2PHZSM-5 após (a) 15 min e (b) 228 min de reação.

Para a pressão parcial de 0,1 atm, pode-se verificar que não houve variações significativas na distribuição de produtos ao longo do tempo nas temperaturas avaliadas. O rendimento em eteno aumentou com a elevação da temperatura de reação enquanto houve uma diminuição para os demais produtos. A temperatura ótima para a formação de propeno foi 450ºC.

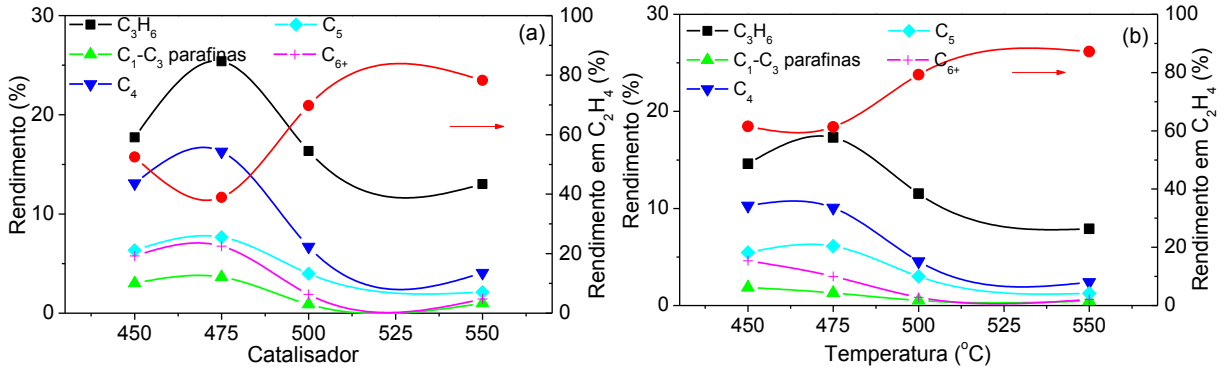


Figura 5.30: Distribuição de produtos em função da temperatura a uma pressão parcial de etanol de 0,2 atm, para 1,2PHZSM-5 após (a) 5 min e (b) 228 min de reação.

Para a pressão parcial de 0,2 atm, pode-se verificar que houve maiores variações na distribuição de produtos ao longo do tempo nas temperaturas avaliadas. Com o aumento da temperatura de 450ºC para 475ºC verificou-se uma diminuição do rendimento em eteno e um aumento no rendimento em propeno. A partir de 475ºC o rendimento de eteno aumentou com a elevação da temperatura enquanto para os

demais produtos houve uma diminuição. A temperatura ótima para a formação de propeno foi 475ºC.

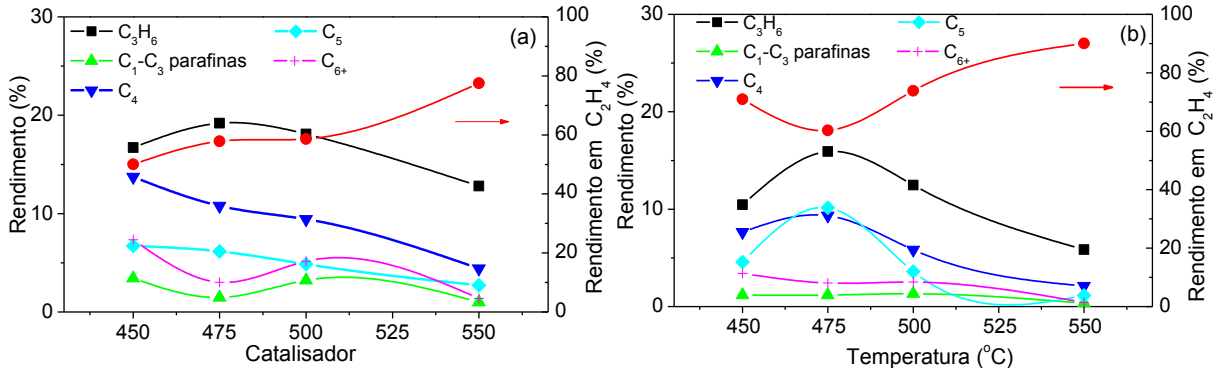


Figura 5.31: Distribuição de produtos em função da temperatura a uma pressão parcial de etanol de 0,3 atm, para 1,2PHZSM-5 após (a) 15 min e (b) 228 min de reação.

Para a pressão parcial de 0,3 atm, em 15 minutos de reação verifica-se que entre 450ºC e 500ºC os rendimentos em eteno e propeno se mantiveram praticamente constantes e para 550ºC verifica-se um aumento do rendimento em eteno. Ao longo do tempo de reação observa-se uma maior estabilidade na distribuição de produtos para a 475ºC.

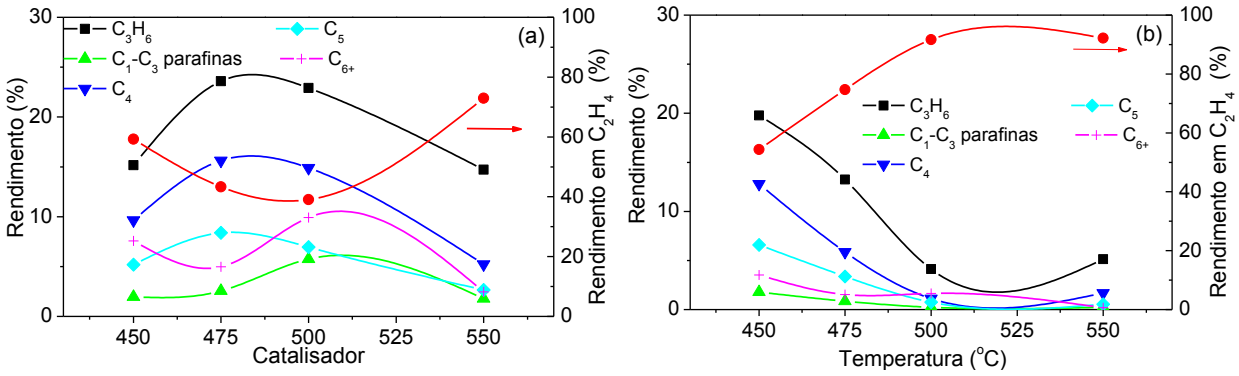


Figura 5.32: Distribuição de produtos em função da temperatura a uma pressão parcial de etanol de 0,4 atm, para 1,2PHZSM-5 após (a) 15 min e (b) 228 min de reação.

Na Figura 5.32 verifica-se que para 15 minutos de reação o rendimento em propeno aumentou ligeiramente com o aumento de temperatura até 500ºC e depois diminuiu. No entanto, o rendimento em eteno diminuiu com o aumento da temperatura até 500ºC e depois aumentou atingindo um máximo em 550ºC. Pode-se observar a 228 minutos de reação que o produto majoritário foi o eteno e os demais produtos diminuíram ao longo do tempo. A maior variação na distribuição de produtos ao longo do tempo foi observada a 550ºC, sugerindo que nessa temperatura ocorreu a maior desativação.

Segundo Song *et al.* (2010), a conversão de etanol a propeno é promovida pelas reações de oligomerizações, transferência de hidrogênio, isomerização e aromatização, sendo que o aumento da temperatura favorece a formação de produtos de cadeias maiores a partir do propeno e por isso a concentração de propeno diminui.

O eteno é praticamente o único produto observado a 400ºC, pois de acordo com Inaba *et al.* (2006) nessa temperatura o eteno é formado via desidratação intramolecular do etanol. Porém o aumento do rendimento em eteno a 550ºC se deve a reações de craqueamentos secundários que são favorecidas a essa temperatura onde os compostos de cadeias longas dão origem a compostos mais leves. Esse comportamento também foi observado por Duan *et al.* (2012).

A Figura 5.33 apresenta os perfis da quantidade acumulada de propeno formada (QAC3F) em função da quantidade acumulada de etanol alimentado (QAEA) para o catalisador 1,2PHZSM-5 para diferentes pressões de etanol nas temperaturas de 450ºC a 550ºC.

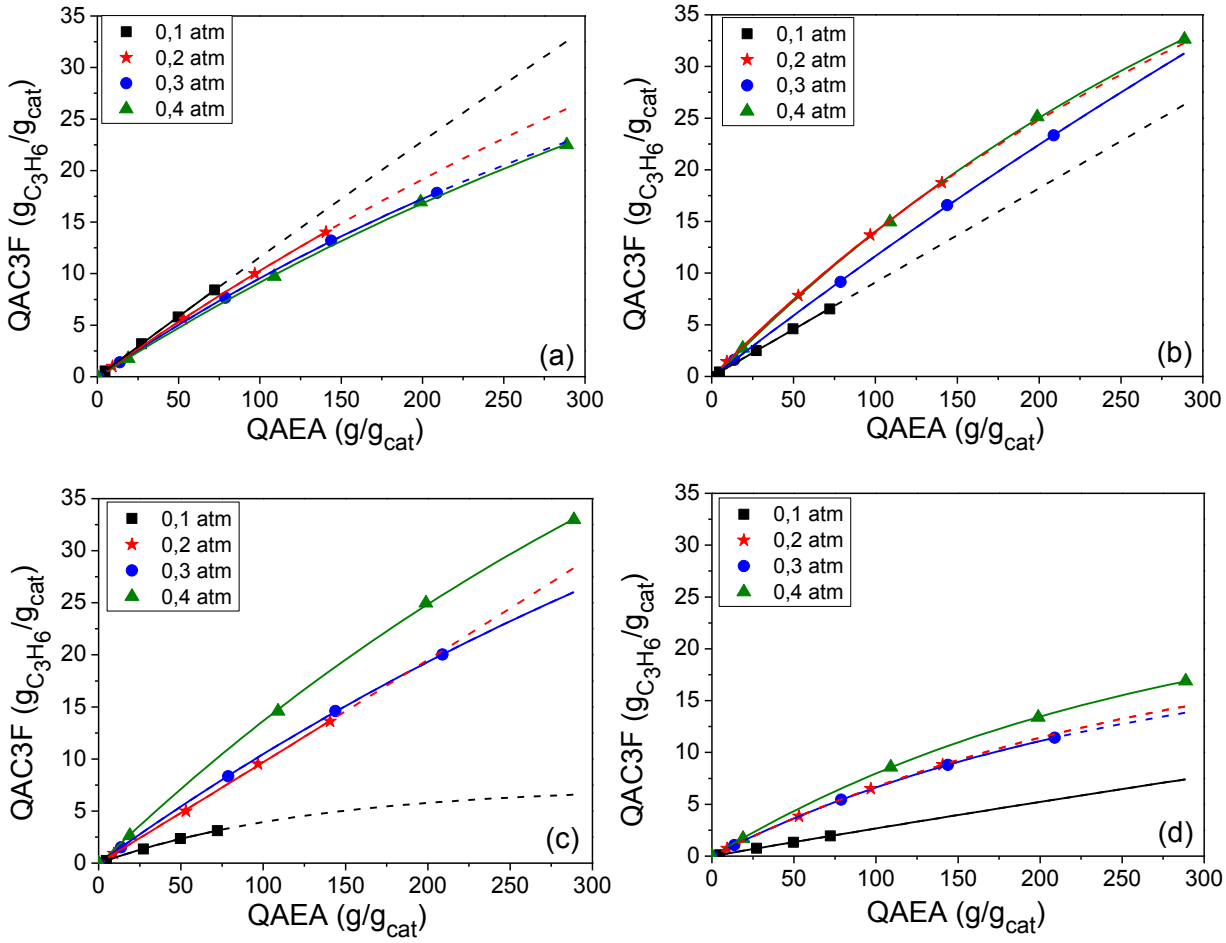


Figura 5.33: Quantidade acumulada de C_3H_6 formada versus quantidade acumulada de etanol alimentado para 1,2PHZSM-5 (a) 450ºC, (b) 475ºC, (c) 500ºC e (d) 550ºC.

Para 450ºC a pressão parcial de etanol a 0,1 atm apresentou a maior produção de propeno, porém para as demais temperaturas a pressão parcial de etanol de 0,4 atm favoreceu a maior produção de propeno. A quantidade acumulada de propeno formada foi semelhante nas temperaturas de 475 e 500ºC na pressão parcial de 0,4 atm.

A Figura 5.34 apresenta os perfis da quantidade acumulada de eteno formada (QAC2F) em função da quantidade acumulada de etanol alimentado (QAEA) para o catalisador 1,2PHZSM-5 para diferentes pressões de etanol nas temperaturas de 450ºC a 550°C.

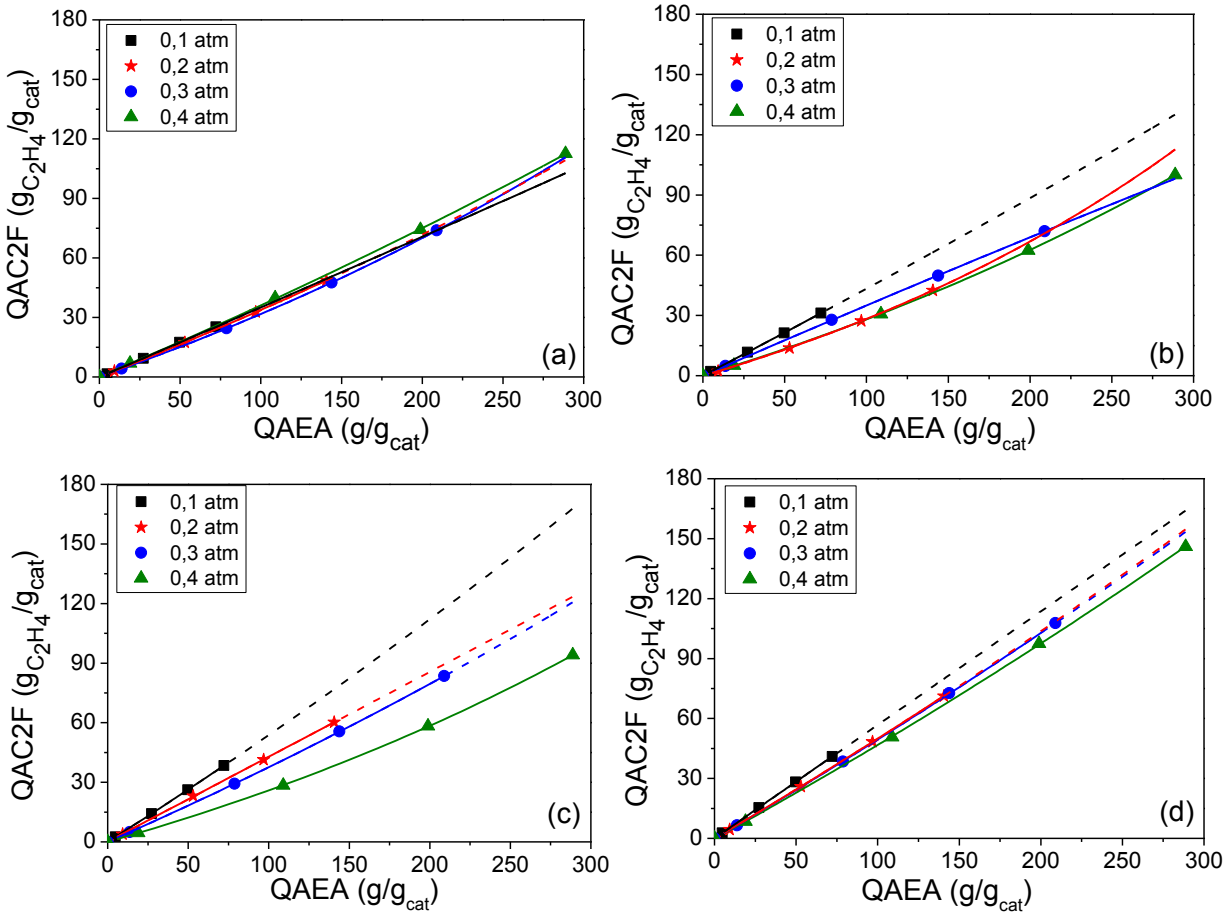


Figura 5.34: Quantidade acumulada de C_2H_4 formado versus quantidade acumulada de etanol alimentado para 1,2PHZSM-5 (a) 450ºC, (b) 475ºC, (c) 500ºC e (d) 550ºC .

Não se observou praticamente nenhum efeito da pressão parcial de etanol na formação de eteno a 450ºC. Nessa temperatura a reação de desidratação do etanol a eteno é favorecida. Porém para as demais temperaturas o aumento da pressão parcial acarretou na diminuição da quantidade de eteno formado devido ao favorecimento das

reações de oligomerização e transferência de hidrogênio a partir do eteno com o aumento da temperatura e da concentração do reagente (INABA *et al.,* 2006).

A Figura 5.35 apresenta os perfis da quantidade acumulada de C_6^+ formada (QAC_6^+F) em função da quantidade acumulada de etanol alimentado (QAEA) para o catalisador 1,2PHZSM-5 para diferentes pressões de etanol nas temperaturas de 450ºC a 550ºC.

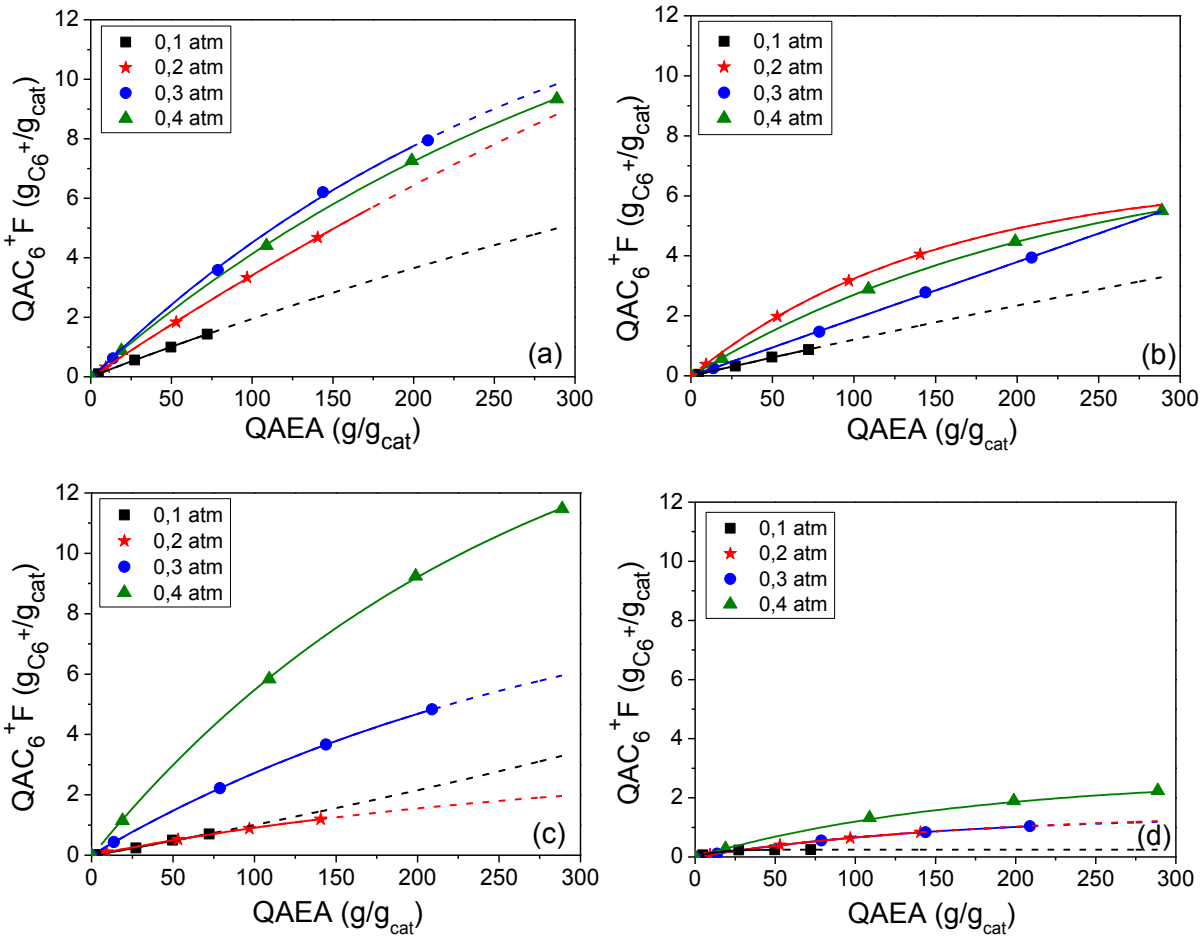


Figura 5.35: Quantidade acumulada de C_6^+ formado versus quantidade acumulada de etanol alimentado para 1,2PHZSM-5 (a) 450ºC, (b) 475ºC, (c) 500ºC e (d) 550ºC.

A 450ºC a maior produção de C_6^+ foi para a pressão parcial de 0,3 atm. Para a temperatura de 475 ºC não foi observada uma tendência clara entre a formação de C_6^+ e a pressão parcial de etanol. Já para 500 e 550ºC a maior produção de C_6^+ foi para a pressão parcial de 0,4 atm, sendo que a 550ºC a quantidade de C_6^+ diminuiu consideravelmente. Este comportamento pode ser atribuído ao favorecimento das reações de craqueamento dos compostos pesados a compostos mais leves em temperaturas mais elevadas. (DUAN *et al.,* 2012).

As Tabelas 5.15 a 5.17 mostram os valores das quantidades acumuladas de propeno, eteno e C_6^+ formadas para uma quantidade acumulada de etanol alimentado de 288,8g/g_{cat} para o catalisador 1,2PHZSM-5 para cada temperatura empregada.

Tabela 5.15: QAC3F em função da temperatura, para o catalisador 1,2PHZSM-5 para uma QAEA de 288,8 g/g_{cat}

Temperatura (°C)	QAC3F			
	0,1 atm	**0,2 atm**	**0,3 atm**	**0,4 atm**
450	32,5	26,0	22,8	22,6
475	26,3	31,2	32,2	32,7
500	6,4	22,1	26,0	33,1
550	7,4	13,8	14,5	16,9

Tabela 5.16: QAC2F em função da temperatura, para o catalisador 1,2PHZSM-5 para uma QAEA de 288,8 g/g_{cat}

Temperatura (°C)	QAC2F			
	0,1 atm	**0,2 atm**	**0,3 atm**	**0,4 atm**
450	102,7	109,3	110,7	112,4
475	130,1	112,7	98,1	100,0
500	167,9	123,5	120,6	94,0
550	164,1	154,7	153,5	146,1

Tabela 5.17: QAC_6^+F em função da temperatura, para o catalisador 1,2PHZSM-5 para uma QAEA de 288,8 g/g_{cat}

Temperatura (°C)	QAC_6^+F			
	0,1 atm	**0,2 atm**	**0,3 atm**	**0,4 atm**
450	5,0	8,8	9,7	9,3
475	3,3	5,7	5,5	5,5
500	3,3	1,9	5,9	11,5
550	0,24	1,21	1,18	2,20

A maior QAC3F foi obtida a 500ºC, sendo que a maior quantidade acumulada de olefinas totais (132,7g/g_{cat}) foi formada a 475ºC. Observa-se ainda que QAC_6^+F a 500ºC foi o dobro da obtida a 475ºC a pressão parcial de etanol de 0,4 atm.

6 CONCLUSÕES

De acordo com os difratogramas, a adição de fósforo à HZSM-5 não causou geração de fases adicionais indesejáveis, porém provocou uma pequena redução na cristalinidade.

As análises de fisissorção de nitrogênio mostraram que a adição de fósforo causou uma diminuição da área específica e do volume de microporos. Essa redução pode ser associada à formação de espécies fosfatadas responsáveis pelo entupimento dos poros.

As análises de RMN^{29}Si mostraram a existência de espécies Si(0Al) e Si(1Al). No entanto, o cálculo do SAR_{rede} das zeólitas não foi considerado confiável devido às espécies $(SiO)_3SiOH$ que mascararam a quantificação de espécies Si(1Al). A técnica de CP-MAS contribuiu para identificar o aumento das espécies $(SiO)_3SiOH$ com o aumento da concentração de fósforo incorporado à HZSM-5.

As análises de RMN^{27}Al permitiram identificar espécies de $Al_{tet\text{-}rede}$, $Al_{tet\text{-}dist}$ e Al_{oct} extrarrede e foi constatado o aumento da concentração de Al_{oct} e $Al_{tet\text{-}dist}$ em função da adição de fósforo à HZSM-5.

As análises de RMN^{31}P constataram a existência de monofosfatos, pirofosfatos e polifosfatos em todos catalisadores modificados com fósforo. Observou-se que a concentração de pirofosfatos aumentou com o aumento do teor de fósforo enquanto a concentração de polifosfatos diminuiu.

A acidez dos catalisadores avaliada por TPD-NH_3 indicou que a adição de fósforo diminui a densidade e a força ácida. Houve uma maior redução dos sítios ácidos fortes em relação aos fracos.

As análises de TPD-n-propilamina mostraram que a adição de fósforo diminuiu a densidade dos sítios ácidos de Brönsted.

Foi observada uma relação linear entre a acidez de Brönsted e a quantidade de $Al_{tet\text{-}rede}$ em função do teor de fósforo.

A taxa de craqueamento de n-hexano diminuiu com o teor de fósforo de forma linear.

Na conversão catalítica do etanol a adição de fósforo à HZSM-5 conferiu uma maior estabilidade ao catalisador não provocando grandes variações na distribuição de produtos.

O catalisador 1,2PHZSM-5 apresentou a maior quantidade acumulada de propeno formada para uma quantidade acumulada de etanol alimentada de 288,8 g/g_{cat} a 500ºC e pressão parcial de etanol de 0,4 atm.

A elevada acidez da HZSM-5 favoreceu as reações de oligomerização e transferência de hidrogênio causando o depósito de coque sobre os sítios ácidos mais fortes. A adição de fósforo à HZSM-5 tornou os catalisadores mais resistentes ao coque.

A maior razão propeno/eteno (0,61) foi obtida para HZSM-5, no entanto essa razão variou significativamente em função da quantidade acumulada de etanol alimentada. Dentre os catalisadores com fósforo o catalisador com 1,2% P apresentou a maior razão propeno/eteno em função da quantidade acumulada de etanol alimentada.

O catalisador 3,2PHZSM-5 favoreceu somente a produção de eteno para todas as condições empregadas. A adição de 3,2% de fósforo reduziu significativamente os sítios ácidos fortes de Brönsted responsáveis pelas reações de oligomerização sugerindo que uma acidez superficial moderada é primordial para a produção de propeno.

Em linhas gerais observa-se que para baixas temperaturas foi favorecida a formação de eteno através da desidratação intramolecular de etanol. O aumento da temperatura promoveu a formação de compostos de cadeias maiores via reações de oligomerização.

A produção de eteno foi novamente favorecida acima de 500ºC. Elevadas temperaturas favorecem as reações de craqueamento de compostos mais pesados formando primordialmente eteno.

Com base no conjunto dos resultados podemos concluir que a produção de propeno (33,1g/g_{cat}) foi maximizada a 500ºC e pressão parcial de etanol 0,4 atm empregando o catalisador 1,2PHZSM-5. No entanto, a 475ºC a produção de propeno (32,7g/g_{cat}) foi semelhante à obtida a 500ºC além de produzir a maior quantidade de eteno+propeno e a metade da quantidade de C_6^+. Face ao exposto a temperatura de 475ºC pode ser considerada a mais adequada para a conversão de etanol em olefinas leves nas condições avaliadas.

7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Realização da técnica de espectroscopia de infravermelho com adsorção de piridina visando à identificação dos sítios ácidos de Lewis e Brönsted.

- Avaliação do efeito da variação SAR da HZSM-5.

- Avaliação do teor e da natureza do coque nas amostras.

- Estudo da regeneração e reutilização dos catalisadores.

- Obtenção de modelo cinético para conversão de etanol.

- Avaliar o efeito da presença de água na alimentação na formação de propeno.

8 REFERÊNCIAS

AGUAYO, A.T.; GAYUBO, A.G.; TARRÍO, A.M.; BILBAO J.; **Study of operating variables in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite.** J. Chem. Technol. Biotechnol, v. 77, p. 211–216, 2002.

ÁVILA NETO, C.N.; **Análise termodinâmica das reformas do metano (oxidativa e autotérmica), do etanol e da nafta**. 2009. 154 f., Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2009 (Dissertação de Mestrado).

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

BARTHOMEUF, D.; **Zeolite acidity dependence on structure and chemical environment. Correlations with catalysis**, Materials Chemistry and Physics, v.17, p.49-71, 1987.

BASTOS, V.D.; **Desafios da Petroquímica Brasileira no Cenário Global,** BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 29, p. 321-358, 2009.

BASTOS, V.D.; **Etanol, Alcoolquímica e Biorrefinarias.** BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 25, p. 5-38, 2007.

BENESI, H.A.; WINQUIST, B.H.C.; **Surface acidity of solid catalysts**, Advances in Catalysis, vol.27, p. 97-181, 1978.

BERAN, S.; KLINOWSKI, J.; **Comparison of factors influencing acidity of hydroxyl groups in zeolites. Quantum chemical study,** J. Phys. Chem., v. 94, p.335-337, 1990.

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

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.

BNDES, **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**, BNDES e CGEE, Rio de Janeiro, 2008.

BRAGA, A.; MORGON, N.H.; **Descrições estruturais cristalinas de zeólitos,** Quim. Nova, Tarragona, v. 30, n. 1, p.178-188, 2007.

BRASKEM, **Polietileno Verde I'm Green™ (PE Verde I'm Green™),** disponível em: http://www.braskem.com.br/site.aspx/PE-Verde-Produtos-e-Inovacao, acessado em: 25/03/14.

BRUICE, P. Y., **QUÍMICA ORGÂNICA**, 4ª Ed., São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2006.

CAEIRO, G.; MAAGNOUX, 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.

CGEE, **Química Verde no Brasil 2010-2030,** Brasília, 2010.

CHATTERJEE, A.; IWASAKI, T.; EBINA, T.; MIYAMOTO, A.; **Density functional study for estimating Brönsted acid site strength in isomorphously substituted ZSM5,** Microporous Materials, v.21, p. 421-428, 1998.

CHEN, G.; LI, S.; JIAO, F.; YUAN, Q.; **Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over $TiO_2/\gamma-Al_2O_3$ catalysts in microchannel reactors.** Catalysis Today, v. 125, p. 111-119, 2007.

CHU, C. T-W., CHANG, C. D., **Isomorphous substitution in zeólita frameworks. 1. Acidity of surface hydroxyls in [B]-, [Fe]-, [Ga] and [Al]ZSM5,** J. Phys. Chem., v. 89, p.1569-1571, 1985.

CLARK, J.; MACQUARRIE, D.; **Handbook of Green Chemistry and Technology,** Blackwell Science, 2002.

CORRÊA, M. L.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U.; **Zeólitas do tipo AlPO: Síntese, caracterização e propriedades catalíticas,** Química Nova, v. 19, p. 43-50, 1996.

DAMODARAN, K.; WIENCH, J.W.; MENEZES, S.M.C.; LAM, Y.L.; TREBOSC, J.; AMOUREUX, J.-P.; PRUSKI, M.; **Modification of 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.

DENG, F; YUE, Y; YE, C. **"NMR invisible" aluminum species in dealuminated mordenite zeolite: a ^{1}H/^{27}Al TRAPDOR NMR study.** Science in China (Series B), v. 41, n. 2, p. 149-155, 1998.

DIETZ, W.A.; **Response factors for gas chromatographic analyses.** Journal of Gas Chromatography, p. 68 – 71, 1967.

DUAN, C.; ZHANG, X.; ZHOU, R.; HUA, Y.; ZHANG, L.; CHEN J**. Comparative studies of ethanol to propylene over HZSM-5/SAPO-34 catalysts prepared by hydrothermal synthesis and physical mixture.** Fuel Proc. Tec., v. 108, p. 31-40, 2012.

FORNI, L., **Comparison of the methods for the determination of surface acidity of solid catalysts,** Catalysis Reviews, v. 8, n. 1, p.65-115, 1973.

FREITAS, J.C.C.; **Espectroscopia de alta resolução por ressonância magnética multinuclear aplicada ao estudo de zeólitas,** Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos, São Paulo, 1996 (Dissertação de Mestrado).

GAYUBO, A.G.; TARRIO, A.M.; AGUAYO, A. T.; OLAZAR, M.; BILBAO, J.; **Kinetic modelling of the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on a HZSM-5 zeolite.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 40, p. 3467-3474, 2001.

GIANNETO, P.; **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales,** Caracas, Inovación Tecnológica, 1990.

GIELEN, D.; BENNACEUR, K.; TAM, C.; **IEA Petrochemical Scenarios for 2030-2050: Energy Technology Perspectives,** International Energy Agency, Paris, 2007.

GUISNET, M. R. **Model reactions for characterizing the acidity of solid catalysts.** Accounts of Chemical Research, v. 23, p.392-398, 1990.

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

HALLACK, M.; VAZQUEZ, M.; **O carro do futuro I: alternativas e desafios,** Ambiente e Energia – Meio Ambiente, Sustentabilidade e Inovação, 2013, disponível em: https://www.ambienteenergia.com.br/index.php/2013/11/o-carro-do-futuro-i-alternativas-e-desafios/23534. Acessado em: 23/03/14.

INABA, M.; MURATA, K.; SAITO, M.; TAKAHARA, I.; **Ethanol conversion to aromatic hidrocarbons over severak zeolite catalysts,** React. Kinet. Catal. Lett., v.88, n. 1, p. 135-146, 2006.

KAEDING, W.W.; BUTTER, S.A.; **Production of chemicals from methanol,** Journal of Catalysis, v. 61, p. 155-164, 1980.

KLYACHKO, A.L.; KAPUSTIN, G.I.; BRUEVA, T.R.; RUBINSTEIN, A.M.; **Relationship between acidity and catalytic activity of high-silica zeólitas in cracking,** Zeolites, v. 7, p.119-122, 1987.

KRESNAWAHJUESA, O.; GORTE, R.J.; OLIVEIRA, D.; LAU, L.Y.; **A simple, inespensive, and reliable method for measuring Brönsted-acid site densities in solid acids,** Catalysis Letter, v. 82, p. 155-160, 2002.

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

LI, P.; ZHANG, W.; HAN, X.; BAO, X.; **Conversion of Methanol to Hydrocarbons over Phosphorus-modified ZSM-5/ZSM-11 Intergrowth Zeolites.** Catalysis Letters, vol. 134, p. 124-130, 2010.

LIMA, S. M.; SILVA, A. M.; GRAHAM, U. M.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B.; **Ethanol decomposition and steam reforming of ethanol over $CeZrO_2$ and $Pt/CeZrO_2$ catalyst: Reaction mechanism and deactivation.** Applied Catalysis A: General, v. 352, p. 95 - 113. 2009.

LISCHKE, G.; ECKELT, R.; JERSCHKEWITZ, H.-G.; PARLITZ, B.; SCHREIER, E.; STOREK,W.; ZIBROWIUS, B.; . OHLMANN, G.; **Spectroscopic and Physicochemical**

Characterization of P-Modified H-ZSM-5, Journal of Catalysis, v. 132, p. 229–243, 1991.

LIU, Y.; XU, Y.; LU, J.; **Conversion of ethanol to light olefins over ZSM-5 catalysts.** Progress in Chemistry, v. 22, p. 754-759, 2010.

LU, J.; LIU, Y.; **Effect of P content in a P/HZSM-5 catalyst on the conversion of ethanol to hydrocarbons,** Journal of Natural Gas Chemistry, v. 20, p. 162-166, 2011.

MENEZES, S.M.C, **Aplicação da ressonância magnética nuclear no estado sólido para caracterização de zeólitas industriais,** Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro, 2003 (Tese de Doutorado).

MENEZES, S.M.C.; LAM, Y.L.; DAMODARAM, K.; PRUSKI, M.; **Modification of H-ZSM-5 zeolites with phosphorous. 1. Identification of aluminum species by 27Al solid-state NMR and characterization of their catalytic properties,** Microporous and Mesoporous Materials, v. 95, p. 286-295, 2006.

NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I.; **Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous material.** DecaGen ltd, 1998.

PORTUGAL JUNIOR, U. L.; **Contribuição ao estudo cinético da desidratação catalítica do etanol sobre alumina comercial.** 1989. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Ciências e Tecnologia, Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1989.

RABO, J.; GAJDA, G. J.; **Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves,** NATO ASI Series B: Physics, v. 221, Plenum Press, New York, 1990.

RAMESH, K.; HUI, L.M.; HAN, Y.; BORGNA, A.; **Structure and reactivity of phosphorous modified H-ZSM-5 catalysts for ethanol dehydration,** Catalysis Communications, v. 10, p. 567-571, 2009.

SACHTLER, W.M.H.; ZHANG, Z.; **Zeolite-supported transition metal catalysts**, Advances in Catalysis, v. 39, p. 129-200, 1993.

SCHMAL, M.; **Catálise heterogênea,** Rio de Janeiro, Synergia, 2011.

SCHULZ, J.; BANDERMANN, F. **Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5.** Chem. Eng. Technol., v. 17, p. 179-186, 1994.

SILVA, A.L.; MALFATTI, C.F.; MÜLLER, I.L.; **Thermodynamic analysis of ethanol steam reforming using Gibbs energy minimization method: A detailed study of the conditions of carbon deposition.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 34, p. 4321-4330, 2009.

SILVESTRE, A.H.; VIEIRA, E.B.; BARRETO, L.S.; **Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (FCC),** Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IFF, v. 2, n. 1, p. 63-75, 2012.

SONG, Z.; TAKAHASHI, A.; NAKAMURA, I.; Tadahiro, F.; **Phosphorus modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene**, Applied Catalysis A: General, v. 384, p. 201-205, 2010.

SOUSA, Z. S. B.; **Conversão do etanol em produtos de interesse para a indústria petroquímica.** (Tese de doutorado), COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.

SRI CONSULTING; **Process Economics Program**, Chemicals from ethanol, n 235, p. 204, California, 2007.

TAKAHASHI, A.; XIA, W.; NAKAMURA, I.; SHIMADA, H.; FUJITANI, T.; **Effects of added phosphorus on conversion of ethanol to propylene over ZSM-5 catalysts**; Applied Catalysis A: General, v. 423– 424, p. 162– 167, 2012.

TYNJÄLÄ, P., PAKKANEN T.T., **Acidic properties of ZSM5 zeolite modified with Ba^{2+}, Al^{3+} and La^{3+} ion –exchange**, Journal of Catalysis A: Chemical , v.110, p,153-161 , 1996.

TYNJÄLÄ, P.; PAKKANEN T.T.; MUSTAMÄKI, S.; **Modification of ZSM-5 Zeolite with Trimethyl Phosphite. 2. Catalytic Properties in the Conversion of C_1-C_4 Alcohols**, J. Phys. Chem. B, v. 102, p. 5280-5286, 1998.

UOP – **Methanol to Olefins (MTO): Development of a Commercial Catalytic Process,** disponível em:

http://www.fhiberlin.mpg.de/acnew/department/pages/teaching/pages/teaching__winterssemester__2007_2008/bare_mto_301107.pdf. Acessado em: Setembro de 2013.

USDA, **Bioenergy, US Department of Agriculture, Office of Energy Policy and New Uses,** Apresentação feita na Renewable Resources and Biorefineries Conference, York, UK, 2006.

VARISLI, D.; DOGU, T.; DOGU, G.; **Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts.** Chemical Engineering Science, v.62, p. 5349-5352, 2007.

VEDRINE, J.C.; AUROX, A.; DEJAIFVE, P.; DUCARME, V.; HOSER, H.; ZHOU, S.; **Catalytic and Physical Properties of Phosphorus-Modified ZSM-5 Zeolite,** Journal of Catalysis, v. 73, p. 147-160, 1982.

VINEK, H.; RUMPLMAYR, G.; LERCHER, J. A. **Catalytic Properties of Postsynthesis Phosphorus-Modified H-ZSM5 Zeolites.** Journal of Catalysis, v. 115, p. 291-300, 1989.

VU, D.V.; HIROTA, Y.; NISHIYAMA, N.; EGASHIRA, Y.; UEYAMA, K.; **High propylene selectivity in methanol-to-olefin reaction over H-ZSM-5 catalyst treated with phosphoric acid h-zsm-5 catalyst treated with phosphoric acid,.**Journal of the Japan Petroleum Institute, v. 53, p. 232-238, 2010;

WANG, W.; WANG, Y.; **Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol.** International Journal of Hydrogen Energy, v. 33, p. 5035-5044, 2008.

ZHAO, G.; TENG, J.; XIE, Z.; JIN, W.; YANG, W.; CHEN, Q.; TANG, Y.; **Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C4-olefin cracking reactions to produce propylene**. Journal of Catalysis, v. 248, p. 29-37, 2007.

ZHUANG, J.; MA, D.; YANG, G.; YAN, Z.; LIU, X.L.; HAN, X.; BAO, X.; XIE, P.; LIU, Z. **Solid-state MAS NMR studies on the hydrothermal stability of the zeolite catalysts for residual oil selective catalytic cracking.** Journal of Catalysis, v. 228, p. 234-242, 2004.

9 APÊNDICE A – CROMATOGRAMAS TÍPICOS

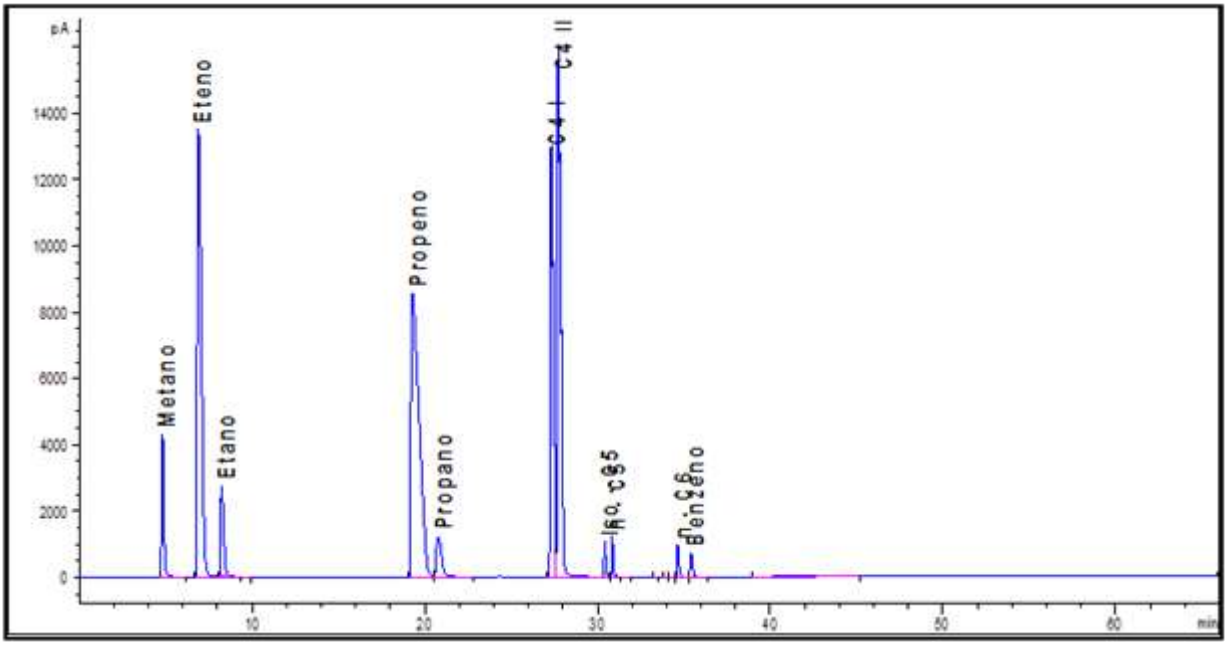


Figura 9.1: Cromatograma referente ao padrão de hidrocarbonetos.

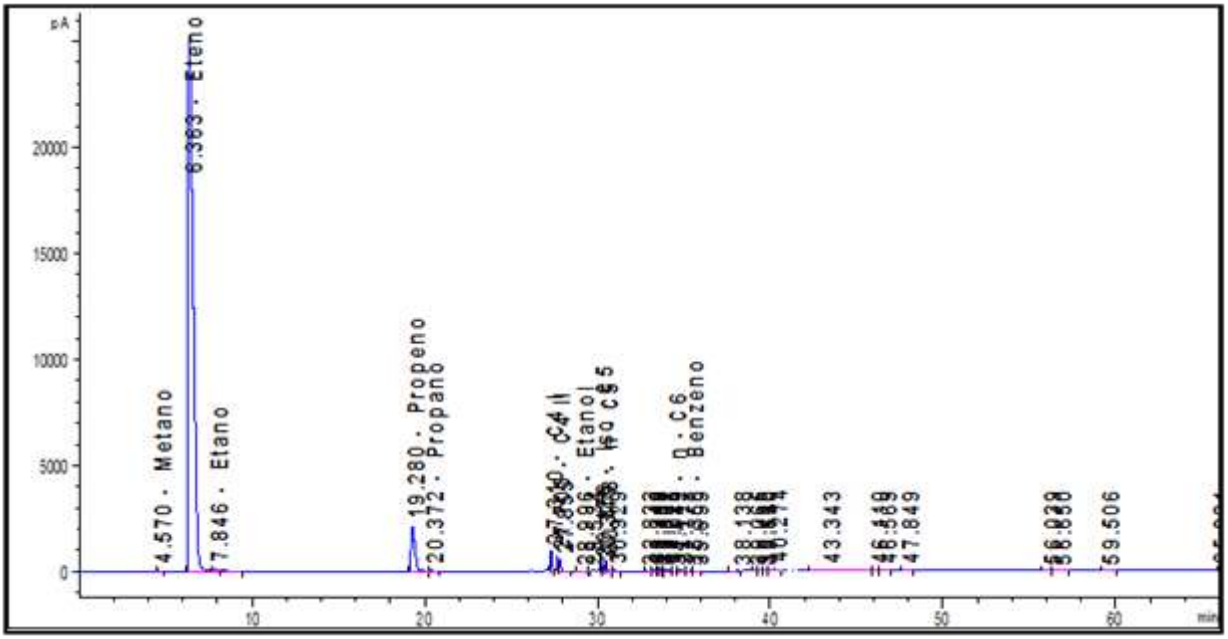


Figura 9.2: Cromatograma referente a uma reação de conversão de etanol típica.

10 APÊNDICE B – TRABALHOS PUBLICADOS

COSTA, Roberta de Souza ; Pereira da Silva, Mônica A. . **Conversão catalítica do etanol a propeno utilizando HZSM-5 modificada com fósforo**. In: XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2014, Florianópolis. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química**, 2014.

Resumo

Os efeitos da adição de fósforo (0,8, 1 e 3% m/m) à HZSM-5 na conversão de etanol a propeno, foram avaliados. Os catalisadores foram caracterizados por várias técnicas como dessorção de n-propilamina a temperatura programada e dessorção de amônia a temperatura programada. O aumento do teor de P diminuiu a força e a densidade total dos sítios ácidos. A conversão de etanol foi realizada a 500ºC em um reator de leito fixo operando à pressão atmosférica. O catalisador com 1% m/m de P apresentou o maior rendimento em propeno sendo utilizado para avaliar os efeitos da temperatura (450 – 550ºC) e da velocidade espacial (18 – 76 h-1) na distribuição de produtos da conversão de etanol. A maior produtividade acumulada de propeno foi obtida a 76 h-1. A formação de propeno foi favorecida entre 475 a 500ºC. Observa-se uma significativa variação na distribuição de produtos ao longo do tempo para as temperaturas mais elevadas.

COSTA, Roberta de Souza ; SILVA, M. A. P. . **Síntese de propeno a partir do etanol utilizando HZSM-5 modificada com fósforo.** In: 17 Congresso Brasileiro de Catálise, 2013, Gramado. 17 Congresso Brasileiro de Catálise, 2013.

Resumo

Os efeitos da adição de fósforo à HZSM-5 na conversão de etanol a olefinas leves, mais especificamente a propeno, foram avaliados. Os catalisadores foram caracterizados por fluorescência de raios-X, difração de raios-X, adsorção de nitrogênio e dessorção de amônia a temperatura programada. Os efeitos da velocidade espacial

de etanol foram avaliados no rendimento a propeno a 500 ºC. A distribuição de produtos e a estabilidade dos catalisadores dependeram fortemente do teor de fósforo. Os resultados indicam a existência de um teor ótimo de fósforo para maximizar o rendimento em propeno. O desempenho catalítico foi relacionado às propriedades ácidas.

COSTA, R. S. ; SILVA, M. A. P. . **Synthesis of propylene from ethanol using HZSM-5 modified by phosphorus.** In: 11 th European Congress on Catalysis, 2013, Lyon. Anais 11 th European Congress on Catalysis, 2013.

Abstract

In view of today's increasing prices of crude oil, shortage of natural resource and energy, ethanol conversion to light olefins has attracted considerable interest due to a growing demand for these products. The aim of this work was to investigate the effects of addition of phosphorus to HZSM-5, specifically regarding ethanol conversion to propylene. A series of PHZSM-5 catalysts was prepared by impregnation method. Phosphorus content ranged from 0.5% to 3.6 wt %. The addition of phosphorus up to 1 wt % increased significantly the ethylene and propylene yield. This behavior was attributed to a decrease in the density and strength of acid sites.