PROGRAMA EQ-ANP

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

Efeitos da adição de promotores à zeólita ZSM-5 na conversão de metanol a olefinas leves

Pedro Maia Araújo

Dissertação de Mestrado

Orientadora

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

Março de 2016

Pedro Maia Araújo

EFEITOS DA ADIÇÃO DE PROMOTORES À ZEÓLITA ZSM-5 NA CONVERSÃO DE METANOL A OLEFINAS LEVES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.

Rio de Janeiro
2016

Araújo, Pedro Maia.

Efeitos da adição de promotores à zeólita ZSM-5 na conversão de metanol a olefinas leves / Pedro Maia Araújo - 2016

135 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2016.

Orientadora: Mônica Antunes Pereira da Silva

1. MTO. 2. ZSM-5 3. Promotores 4. Dissertação. (Mestrado – UFRJ/EQ). I. Silva, Mônica Antunes Pereira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Efeitos da adição de promotores à zeólita ZSM-5 na conversão de metanol a olefinas leves.

Efeitos da adição de promotores à zeólita ZSM-5 na conversão de metanol a olefinas leves

Pedro Maia Araújo

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Aprovada em 08 de março de 2016

Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.
(orientadora – presidente da banca)

Alexandre Barros Gaspar, D. Sc.

Leonardo Travalloni, D. Sc.

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Março de 2016

Dedico este trabalho à minha mãe Valéria,
à minha namorada Jessica,
e a todos que me apoiaram durante o mestrado.

AGRADECIMENTOS

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

À minha mãe pelo apoio constante durante a minha vida e pelo incentivo na minha decisão de fazer o mestrado.

À minha namorada Jessica por aturar minhas rabugentices e minha falta de tempo livre.

Aos meus colegas de laboratório, Anna, Bruno, Flávia, Jessica, Matheus, Raquel, Roberta e William pela ajuda fornecida e pelos bons momentos que passamos.

À minha orientadora Mônica Antunes Pereira da Silva pela paciência e pela dedicação ao longo deste trabalho.

Ao Laboratório de Tecnologia de Hidrogênio (LABTECH), pelas análises de difração de raios X e dessorção de amônia à temperatura programada, e à professora Mariana de Mattos, que permitiu a realização das mesmas.

Ao Laboratório de Tecnologias Verdes (GreenTec) pela análise de adsorção física de nitrogênio e ao professor Donato Aranda, que permitiu a realização da mesma.

Ao NUCAT pela análise de fluorescência de raios X.

Ao Laboratório Multiusuário de RMN de Sólidos pelas análises de ressonância magnética nuclear e à professora Rosane San Gil, por permitir a realização das mesmas.

Ao CENPES pela realização da análise de decomposição de propilamina à temperatura programada.

ARAÚJO, Pedro Maia. **Efeitos da adição de promotores à zéolita ZSM-5 na conversão de metanol a olefinas leves**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

O propileno é um dos insumos químicos mais importantes da atualidade. O aumento na sua demanda, associado à falta de processos com foco na sua produção, pode provocar um desabastecimento no mercado. Nos últimos anos, diversas pesquisas vêm sendo realizadas tentando encontrar novas formas de produção. Um dos processos mais estudados é o processo metanol para olefinas (MTO), que utiliza ZSM-5 como catalisador. Este catalisador, no entanto, é suscetível à desativação por deposição de coque. Diversas modificações no catalisador foram propostas para aumentar a estabilidade da ZSM-5. Nesse contexto, o objetivo do trabalho foi avaliar os efeitos da adição de promotores à HZSM-5 na conversão do metanol visando a formação de olefinas leves, em especial propileno, em uma ampla faixa de condições operacionais. Três catalisadores foram preparados com 2% m/m de tungstênio, fósforo e cério e avaliados em um reator de leito fixo. Também foram analisados os efeitos da temperatura e da velocidade espacial horária mássica de metanol em diferentes condições. As análises de caracterização mostraram que a adição de promotores diminuiu a densidade e a força dos sítios ácidos dos catalisadores, principalmente dos impregnados com cério e com fósforo. O catalisador contendo fósforo se mostrou o mais estável e com maior produtividade acumulada de propileno. O catalisador promovido com tungstênio apresentou desempenho similar à HZSM-5, o que foi associado à semelhança entre suas forças ácidas. O catalisador com cério apresentou comportamento distinto dos outros, apresentando menor conversão de metanol. Esse efeito foi relacionado às graves obstruções estéricas apresentadas por este catalisador. O aumento da temperatura favoreceu a desativação do catalisador e reduziu a produtividade acumulada de propileno. A condição que maximizou a produtividade acumulada de propileno foi 450 °C, 20 h^{-1} e 18 kPa. O planejamento fatorial do tipo Box-Behnken mostrou que as três variáveis analisadas (temperatura, pressão parcial de metanol na alimentação e velocidade espacial horária mássica de metanol) foram significativas estatisticamente para o rendimento e para a produtividade acumulada de propileno e etileno.

Palavras chave: MTO, ZSM-5, promotores.

ARAÚJO, Pedro Maia. **Effects of adding promoters to ZSM-5 on the conversion of methanol to light olefins**. Rio de Janeiro, 2016. Dissertation (Master's degree in Technology of Chemical and Biochemical Processes) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

Nowadays, propylene is one of the most important base chemical intermediates. Its rising demand, associated with the absence of processes with propylene as a main product, might cause a shortage in the market. Recently, many researches have been made trying to find out new routes to produce propylene. One of the most studied processes is the methanol to olefins conversion (MTO), which uses ZSM-5 as a catalyst. This catalyst, however, suffers strong deactivation from coke deposition. There were many attempts to improve the stability of ZMS-5. In this context, the objective of this work was to evaluate the effects of adding promoters to ZSM-5 on the conversion of methanol to light olefins, especially to propylene, in a wide range of conditions. Three catalysts were prepared to contain tungsten, phosphorus and cerium (2 wt %) and were evaluated in a fixed bed reactor. The effects of temperature, methanol partial pressure and methanol weight hourly space velocity on products distribution related to the methanol conversion were also analyzed. The characterization analysis showed that the impregnation reduced the density and the strength of the acid sites, especially from PZSM-5 and CeZSM-5. PZSM-5 was the most stable catalyst and had highest propylene production. The results of WZSM-5 were similar to HZSM-5, due to their close acid strengths. The CeZSM-5 catalyst had a distinct behavior, showing the lowest methanol conversion. That effect was associated to the severe steric obstructions presented by this catalyst. Higher temperatures increased the catalyst deactivation and reduced propylene production. The condition with highest propylene productivity was 450 °C, 20 h^{-1} and 18 kPa. A statistical analysis showed that the three parameters analyzed (temperature, methanol partial pressure and methanol weight hourly space velocity) were significant for the yield and productivity of ethylene and propylene.

Keywords: MTO, promoters, ZSM-5.

SUMÁRIO

I. Introdução.....16
II. Objetivos.....18
II.1 Objetivo Geral.....18
II.2 Objetivos Específicos.....18
III. Revisão Bibliográfica.....19
III.1 Propileno.....19
III.1.1 Mercado do propileno.....19
III.1.2 Rotas de obtenção de propileno.....20
III.1.3 Derivados de propileno.....22
III.2 Metanol.....23
III.3 MTO.....25
III.3.1 Origem do processo MTO.....25
III.3.2 Mecanismos do processo MTO.....26
III.3.3 Efeitos dos parâmetros operacionais.....28
III.4.ZSM-5 31
III.4.1 Desativação da ZSM-5.....31
III.4.2 Influência das propriedades da zeólita no processo MTO..... 32
III.4.3 Promoção da ZSM-5.....35
IV. Materiais e Métodos.....40
IV.1 Preparação dos Catalisadores.....40
IV.2 Caracterização dos Catalisadores.....41
IV.2.1 Composição química e estrutura cristalina.....41
IV.2.2 Propriedades texturais e ácidas.....44
IV.3 Testes catalíticos.....45
V. Resultados e Discussão.....49
V.1 Caracterização dos Catalisadores.....49
V.1.1 Fluorescência de raios X (FRX) 49
V.1.2 Ressonância magnética nuclear (RMN) 49
V.1.3 Difração de raios X (DRX) 53
V.1.4 Adsorção física de nitrogênio.....55
V.1.5 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH_3) 56
V.1.6 Decomposição de n-propilamina à temperatura programada (TPD-$C_3H_7NH_2$).....57
V.2 Testes Catalíticos.....58

V.2.1 Efeito da temperatura.....58
V.2.2 Efeito da MWHSV.....77
V.2.3 Análise estatística dos testes com a HZ.....97
VI. Conclusões.....109
VII. Sugestões para trabalhos futuros.....112
VIII. Referências Bibliográficas.....113

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III.1 Consumo mundial de propileno em 2014.....19

Figura III.2 Consumo mundial de metanol em 2013.....24

Figura III.3 Modelo proposto por Chang e Silvestri.....26

Figura III.4 Reações envolvidas no processo MTO.....27

Figura III.5 Efeito da temperatura na distribuição de produtos.....28

Figura V.1 Espectros de RMN-MAS^{29}Si dos catalisadores calcinados: (a) HZ; (b) WZ; (c) PZ; (d) CeZ.....50

Figura V.2 Espectros de RMN-MAS^{27}Al dos catalisadores calcinados: (a) HZ; (b) WZ; (c) PZ; (d) CeZ.....51

Figura V.3 Espectro de RMN-MAS^{31}P para o catalisador PZ.....53

Figura V.4 Difratogramas dos catalisadores calcinados.....54

Figura V.5 Perfis de dessorção de NH_3 dos catalisadores: (a) HZ; (b) WZ; (c) PZ; (d) CeZ.....56

Figura V.6 Relação entre acidez e a configuração do alumínio na rede: (a) alumínio tetraédrico clássico; (b) alumínio tetraédrico clássico e distorcido.....58

Figura V.7 Conversão de metanol em função do tempo de reação a 12 kPa e 35 h^{-1}: (a) 450 °C; (b) 550 °C.....59

Figura V.8 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 12 kPa e 35 h^{-1}.....61

Figura V.9 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita HZ a 12 kPa e 35 h^{-1}.....63

Figura V.10 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita WZ a 12 kPa e 35 h^{-1}.....63

Figura V.11 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita PZ a 12 kPa e 35 h^{-1}.....64

Figura V.12 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 12 kPa e 35 h^{-1}.....64

Figura V.13 Conversão de metanol em função do tempo de reação a 24 kPa e 35 h^{-1}: (a) 450 °C; (b) 550 °C.....66

Figura V.14 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 24 kPa e 35 h^{-1}.....66

Figura V.15 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita HZ a 24 kPa e 35 h^{-1}.....67

Figura V.16 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita WZ a 24 kPa e 35 h^{-1}.....67

Figura V.17 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita PZ a 24 kPa e 35 h^{-1}.....68

Figura V.18 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 24 kPa e 35 h^{-1}.....68

Figura V.19 Conversão de metanol em função do tempo de reação a 18 kPa e 20 h^{-1}: (a) 450 °C; (b) 550 °C.....70

Figura V.20 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 18 kPa e 20 h^{-1}.....70

Figura V.21 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita HZ a 18 kPa e 20 h^{-1}.....71

Figura V.22 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita WZ a 18 kPa e 20 h^{-1}.....71

Figura V.23 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita PZ a 18 kPa e 20 h^{-1}.....72

Figura V.24 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 18 kPa e 20 h^{-1}.....72

Figura V.25 Conversão de metanol em função do tempo de reação a 18 kPa e 50 h^{-1}: (a) 450 °C; (b) 550 °C.....73

Figura V.26 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 18 kPa e 50 h^{-1}.....74

Figura V.27 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita HZ a 18 kPa e 50 h^{-1}.....75

Figura V.28 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita WZ a 18 kPa e 50 h^{-1}.....75

Figura V.29 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita PZ a 18 kPa e 50 h^{-1}.....76

Figura V.30 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 18 kPa e 50 h^{-1}.....76

Figura V.31 Comparação entre as maiores produtividades acumuladas de etileno e propileno nas condições testadas.....77

Figura V.32 Conversão de metanol em função da quantidade acumulada de metanol por massa de catalisador a 450 °C e 18 kPa: (a) 20 h^{-1}; (b) 50 h^{-1}.....78

Figura V.33 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 450 °C e 18 kPa....79

Figura V.34 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita HZ a 450 °C e 18 kPa.....81

Figura V.35 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita WZ a 450 °C e 18 kPa.....81

Figura V.36 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita PZ a 450 °C e 18 kPa.....82

Figura V.37 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 450 °C e 18 kPa.....82

Figura V.38 Conversão de metanol em função da quantidade acumulada de metanol por massa de catalisador a 550 °C e 18 kPa: (a) 20 h^{-1} e (b) 50 h^{-1}.....83

Figura V.39 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 550 °C e 18 kPa....84

Figura V.40 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita HZ a 550 °C e 18 kPa.....86

Figura V.41 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita WZ a 550 °C e 18 kPa.....86

Figura V.42. Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita PZ a 550 °C e 18 kPa.....87

Figura V.43 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 550 °C e 18 kPa.....87

Figura V.44 Conversão de metanol em função da quantidade acumulada de metanol por massa de catalisador a 500 °C e 12 kPa: (a) 20 h^{-1}; (b) 50 h^{-1}.....88

Figura V.45 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 500 °C e 12 kPa....89

Figura V.46 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita HZ a 500 °C e 12 kPa.....90

Figura V.47 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita WZ a 500 °C e 12 kPa.....91

Figura V.48 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita PZ a 500 °C e 12 kPa.....91

Figura V.49 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 500 °C e 12 kPa.....92

Figura V.50 Conversão de metanol em função da quantidade acumulada de metanol por massa de catalisador a 500 °C e 24 kPa: (a) 20 h-1; (b) 50 h^{-1}.....93

Figura V.51 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 500 °C e 24 kPa....93

Figura V.52 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita HZ a 500 °C e 24 kPa.....94

Figura V.53 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita WZ a 500 °C e 24 kPa.....95

Figura V.54 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita PZ a 500 °C e 24 kPa.....95

Figura V.55 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 500 °C e 24 kPa.....96

Figura V.56 Comparação entre as maiores produtividades acumuladas de etileno e propileno nas condições testadas.....97

Figura V.57 Valores observados de rendimento inicial em etileno versus previstos.....99

Figura V.58 Perfis médios do rendimento inicial em etileno.....100

Figura V.59 Valores observados de rendimento inicial em propileno versus previstos.....102

Figura V.60 Perfis médios do rendimento inicial em propileno.....102

Figura V.61 Valores de produtividade acumulada de etileno observados versus previstos.....104

Figura V.62 Perfis médios da produtividade acumulada de etileno.....105

Figura V.63 Valores de produtividade acumulada de propileno observados versus previstos.....106

Figura V.64 Perfis médios da produtividade acumulada de propileno.....107

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III.1 Efeito da velocidade espacial horária do metanol na distribuição de produtos.....30

Tabela IV.1 Condições de RMN empregadas.....41

Tabela IV.2 Identificação das espécies de Si pelo deslocamento.....42

Tabela IV.3 Identificação das espécies de Al pelo deslocamento.....42

Tabela IV.4 Identificação das espécies de P pelo deslocamento.....42

Tabela IV.5 Condições empregadas nas análises cromatográficas.....46

Tabela IV.6 Identificação dos compostos pelo tempo de retenção.....46

Tabela IV.7 Condições experimentais empregadas.....47

Tabela V.1 Composição química em percentagem mássica dos catalisadores.....49

Tabela V.2 Porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{29}Si, relação Si/Al e SARrede.....51

Tabela V.3 Porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{27}Al.....52

Tabela V.4 Porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{31}P.....53

Tabela V.5 Cristalinidade relativa e tamanho de cristalito dos catalisadores.....54

Tabela V.6 Propriedades texturais dos catalisadores.....55

Tabela V.7 Propriedades ácidas dos catalisadores.....57

Tabela V.8 Densidade de sítios de Brønsted dos catalisadores.....58

Tabela V.9 Efeitos estimados a partir do planejamento fatorial 33 para rendimento inicial de etileno.....98

Tabela V.10 Efeitos estimados a partir do planejamento fatorial 33 para rendimento inicial de propileno.....101

Tabela V.11 Efeitos estimados a partir do planejamento fatorial 33 para a produtividade acumulada de etileno.....103

Tabela V.12 Efeitos estimados a partir do planejamento fatorial 33 para a produtividade acumulada de propileno.....106

NOMENCLATURA

C1-C3 – parafinas leves com até três carbonos

C2= – etileno

C3= – propileno

C4 – compostos com quatro carbonos

C5 – compostos com cinco carbonos

C6+s – compostos com seis ou mais carbonos

CeZ – CeZSM-5

DME – dimetil éter

DRX – difração de raios X

FCC – craqueamento catalítico fluidizado

f_i – razão molar estequiométrica do produto para metanol

FID – detector de ionização de chama

FRX – fluorescência de raios X

HZ – HZSM-5

LHSV – velocidade espacial horária líquida

MeOH – metanol

MTG – metanol para gasolina

MTH – metanol para hidrocarbonetos

MTP – metanol para propileno

MTO – metanol para olefinas

MWHSV – velocidade espacial horária mássica de metanol

NaZ – NaZSM-5

PA_i – produtividade acumulada do produto i

PI_i – produtividade instantânea do produto i

PZ – PZSM-5

QAMA – quantidade acumulada de metanol alimentada

R_i – rendimento do produto i

RMN – ressonância magnética nuclear

SAR – razão molar sílica-alumina

TCD – detector de condutividade térmica

TPD-NH_3 – dessorção de amônia à temperatura programada

TPD-$C_3H_7NH_2$ – decomposição de propilamina à temperatura programada

WZ – WZSM-5

U.P. – ultra puro

I. Introdução

O propileno é um dos insumos químicos mais importante da atualidade. Assim como etileno, é uma das matérias-primas mais importantes para a indústria petroquímica. Por este motivo, seu consumo está associado a demanda de seus derivados: polipropileno, óxido de propileno e acrilonitrila. Os principais consumidores de propileno são a China, os Estados Unidos e a Europa Ocidental.

Devido ao aumento na demanda desses derivados, a perspectiva é que o consumo mundial de propileno também aumente nos próximos anos. Estima-se um crescimento de 5% ao ano deste consumo, sendo maior que o aumento na demanda por etileno.

Atualmente, o propileno é produzido como subproduto do refino de petróleo e da produção de etileno via craqueamento a vapor de hidrocarbonetos e craqueamento catalítico fluidizado (FCC) da nafta. Esses processos, no entanto, possuem desvantagens. O craqueamento a vapor produz duas vezes mais etileno que propileno, além de exigir um investimento inicial alto e de usar uma matéria-prima (nafta) cara, enquanto o processo FCC gera pouco propileno mesmo com o uso da zeólita ZSM-5 como catalisador. Como nenhum desses processos tem como foco a produção de propileno, é provável que o crescimento na demanda de propileno provoque uma crise de desabastecimento.

Para suprir essa deficiência em propileno, estão sendo realizadas diversas pesquisas tentando encontrar rotas alternativas para obtenção de olefinas leves. Entre as rotas desenvolvidas estão a desidrogenação do propano e a metátese. Essas rotas, no entanto, ainda não apresentam viabilidade econômica.

Além do alto custo com energia e/ou com matéria-prima, essas rotas apresentam forte dependência do petróleo e de seus derivados, um mercado que apresenta forte instabilidade de disponibilidade e de preços. Uma rota alternativa desenvolvida no final da década de 70 é o processo metanol para olefinas (*metanol to olefins*, MTO).

A tecnologia de conversão de gás natural e carvão em metanol já está madura e é amplamente empregada. Por ser líquido a temperatura ambiente, o metanol é mais fácil de transportar que o gás natural. Além disso, a possibilidade de agregar valor ao gás

natural através da conversão em propileno pode diminuir o *flaring* (as queimas do gás natural nas refinarias) que são realizadas por motivos técnicos ou por falta de mercado.

O processo MTO foi descoberto na tentativa de síntese de gasolina a partir do metanol (processo MTG, *methanol to gasoline*) e atualmente pode ser utilizado em duas condições diferentes, de acordo com o produto de interesse. Ele pode tanto utilizar condições para maximizar a produção de olefinas leves (etileno e propileno), quanto apresentar maior foco na produção de propileno em detrimento da produção de etileno. Quando o objetivo é a produção de propileno, o processo é denominado MTP.

O catalisador mais utilizado no processo MTP é a zeólita HZSM-5. Esse catalisador, no entanto, sofre severa desativação. Essa desativação é provocada principalmente pela deposição de coque nos poros da zeólita.

Diversos estudos foram realizados na tentativa de otimizar esse processo e aumentar a estabilidade do catalisador. Uma das abordagens mais utilizadas pelos pesquisadores foi a otimização dos parâmetros de reação. Entre os parâmetros mais analisados estão a temperatura, a velocidade espacial/tempo de contato e a pressão parcial de metanol.

A outra abordagem envolveu modificar os catalisadores utilizados no processo MTO. Essas modificações visam ajustar determinadas propriedades do catalisador como acidez, área específica e arquitetura dos poros e podem ser realizadas antes ou depois de sua síntese. Como a atividade dos catalisadores está fortemente relacionada às suas propriedades, as modificações visam aumentar a seletividade no produto desejado e tornar o catalisador mais estável.

Uma das modificações pós-síntese mais utilizadas é a adição de promotores à HZSM-5. O aditivo mais avaliado é o fósforo, no entanto, estudos também revelaram resultados promissores em relação ao cério e tungstênio.

Na literatura é muito comum a avaliação dos promotores em uma condição experimental. Desta forma, a principal motivação deste trabalho foi avaliar os efeitos de adição de promotores à HZSM-5 na conversão de metanol em olefinas leves, em especial propileno, em uma ampla faixa de condições reacionais.

II. Objetivos

II.1 Objetivo Geral

Avaliar os efeitos da adição de promotores à HZSM-5 na conversão do metanol visando a formação de olefinas leves, em especial propileno, em uma ampla faixa de condições operacionais.

II.2 Objetivos Específicos

- Preparar e caracterizar HZSM-5 (comercial) modificada com fósforo, tungstênio e cério.
- Avaliar o desempenho dos catalisadores preparados na conversão do metanol em olefinas leves.
- Avaliar os efeitos da variação da temperatura, da velocidade espacial horária mássica de metanol e da pressão parcial de metanol na conversão de metanol e na distribuição de produtos.
- Realizar uma análise estatística sobre os efeitos dos parâmetros no processo MTO utilizando a HZSM-5 comercial.

III. Revisão Bibliográfica

III.1 Propileno

III.1.1 Mercado do propileno

O propileno é a segunda matéria-prima mais importante na fabricação de produtos químicos orgânicos, só perdendo para o etileno (IHS, 2015; WEI *et al.*, 2011). O propileno não apresenta nenhuma aplicação direta, por isso sua demanda está atrelada à necessidade de seus derivados imposta pelo mercado.

Seus principais derivados são o polipropileno, o óxido de propileno, a acrilonitrila, o cumeno, os oxo-álcoois, a poliacrilonitrila, a acroleína, o butiraldeído e o ácido acrílico (IHS, 2015; AHMADPOUR e TAGHIZADEH, 2015; CERESANA, 2014; LIN *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2009; MEI *et al.*, 2008; KOEMPEL e LIEBNER, 2007).

A Figura III.1 apresenta os principais países consumidores de propileno em 2014. A China, os Estados Unidos e a Europa Ocidental destacam-se como os maiores consumidores, sendo os dois primeiros responsáveis por 79% do aumento na sua demanda. Por outro lado, a Europa Ocidental, deve reduzir o seu consumo, mas sem alterar sua posição no ranking de maiores consumidores (IHS, 2015).

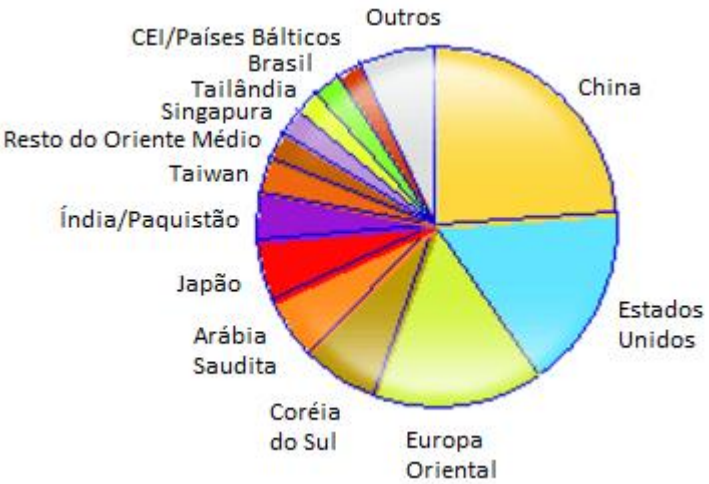

Figura III.1 Consumo mundial de propileno em 2014. Adaptado de IHS (2015).

A perspectiva para os próximos anos é que a demanda de propileno aumente. A CERESANA (2014) prevê um crescimento de 5,3% ao ano, enquanto a IHS (2015) acredita que ele fique em torno de 4,6%. Este aumento é maior do que o estimado para o etileno e pode gerar um problema de abastecimento, pois os processos de obtenção convencionais, o craqueamento catalítico fluidizado (FCC) e o craqueamento a vapor da nafta, não serão capazes de suprir as demandas do mercado. A ausência de processos com elevado rendimento em propileno, associado ao aumento de sua demanda, foi um incentivo na busca por rotas alternativas de produção (HU *et al.*, 2012; WEI *et al.*, 2011; LIN *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2009; MEI *et al.*, 2008; KOEMPEL e LIEBNER, 2007; ZHAO *et al.*, 2007; CHEN *et al.*, 2005; DATH *et al.*, 1999).

III.1.2 Rotas de obtenção de propileno

Craqueamento a vapor

O craqueamento a vapor da nafta produz a maior parte do propileno utilizado mundialmente. Este processo tem como objetivo a produção de etileno, sendo as demais olefinas leves produzidas, em geral propileno e butileno, apenas subprodutos (TSUNOJI *et al.*, 2014; FURUMOTO *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2009; MEI *et al.*, 2008).

As plantas de craqueamento a vapor são relativamente grandes e complexas. Uma planta típica que emprega nafta na alimentação produz em média de 1 a 2 milhões de toneladas por ano, enquanto unidades maiores e mais modernas podem gerar até 3 milhões de toneladas anualmente enquanto suas construções podem custar até um bilhão de dólares (CIEC, 2015; REN *et al.*, 2006).

A distribuição de produtos de uma planta de craqueamento a vapor depende de dois fatores: composição da carga e severidade das condições operacionais. As duas cargas mais utilizadas são etano e nafta. O craqueamento de etano apresenta um rendimento próximo a 80% de etileno e 1% de propileno, por outro lado, o craqueamento de nafta gera 30% e 15%, respectivamente. Variações nas condições operacionais (como aumento da temperatura e redução do tempo de residência) podem causar um aumento do rendimento em etileno e uma redução do rendimento em propileno (CIEC, 2015; REN *et al.*, 2006).

Além do rendimento em propileno ser a metade do rendimento em etileno, esse processo ainda apresenta duas outras desvantagens: a demanda energética e o preço da nafta. O craqueamento a vapor é o processo que mais consome energia na indústria química, devido a condições operacionais que variam entre -173 °C e 727 °C e entre vácuo e 100 atm. A nafta também é utilizada como matéria-prima na produção de gasolina, o que contribui para a elevação de seu preço (CIEC, 2015; LIN *et al.*, 2009; REN *et al.*, 2006; DATH *et al.*, 1999).

Craqueamento Catalítico Fluidizado (FCC)

O FCC é um processo de craqueamento de hidrocarbonetos pesados, como nafta, gasóleo e gás liquefeito de petróleo, para produzir gasolina de alta octanagem. Esse processo é o segundo maior responsável pela produção mundial de propileno, um dos muitos subprodutos obtidos nessa unidade (LINDE, 2015; EIA, 2015; WEI *et al.*, 2011; RAMESH *et al.*, 2010; FIROOZI *et al.*, 2009).

O processo FCC típico tem rendimento de 3,5% em propileno. Utilizando uma zeólita ZSM-5 como catalisador, esse rendimento atinge cerca de até 8%. No entanto, como essa zeólita não é muito estável nas condições operacionais do FCC, seu uso se torna caro e limitado (DATH *et al.*, 1999).

Desidrogenação de propano e metátese

Outros dois possíveis métodos de obtenção de propileno são a desidrogenação de propano e a metátese (ou desproporcionamento). A desidrogenação é um processo catalítico que ocorre a elevadas temperaturas e baixa pressão parcial de propano. Apresenta um bom rendimento em propileno, no entanto, seu custo energético e capital inicial relativamente altos restringem sua viabilidade econômica (HERAUVILLE, 2012; LIN *et al.*, 2009; DATH *et al.*, 1999).

No processo de metátese obtém-se o propileno a partir de etileno e do β-butileno em proporção estequiométrica. Essa rota normalmente é usada associada ao craqueamento a vapor. No entanto, ela é pouco empregada devido à similaridade dos custos do etileno e do propileno (LIN *et al.*, 2009; MOL, 2004; DATH *et al.*, 1999).

Metanol para olefinas (MTO)

Todos os processos previamente apresentados se baseiam na obtenção de propileno a partir de derivados de petróleo. Como, historicamente, a disponibilidade e o

preço do petróleo oscilaram muito, houve diversas tentativas de produzir propileno por outras rotas, principalmente utilizando gás natural ou carvão. Uma das rotas alternativas desenvolvida com esta finalidade foi o processo *methanol to olefins*, MTO (YARIPOUR *et al.*, 2015; SONG *et al.*, 2010; CHEN *et al.*, 2005).

Uma das maiores vantagens do processo MTO está na sua matéria-prima: o metanol. Como o metanol pode ser obtido a partir de gás natural e de carvão (via gás de síntese), o processo MTO é bem menos dependente do petróleo do que os demais (ROSTAMIZADEH e TAEB, 2015; MEI *et al.*, 2008; WEI *et al.*, 2011, LI *et al.*; 2011). A combinação de aumento na demanda por olefinas leves e na demanda e no preço do petróleo, associado à diminuição das reservas petrolíferas, resultou em um considerável esforço em pesquisas sobre o processo MTO (ROSTAMIZADEH e TAEB, 2015; HU *et al.*, 2014; GUO *et al.*, 2013; CHEN *et al.*, 2005). Esse processo será apresentado com mais detalhes a seguir.

III.1.3 Derivados de propileno

Polipropileno

O polipropileno é o principal derivado do propileno, sendo responsável pelo consumo de mais de 60% do propileno produzido mundialmente (IHS, 2015; KOEMPEL e LIEBNER, 2007). Entre suas propriedades pode-se destacar sua elevada resistência a solventes, suas boas resistências a fratura e ao impacto e sua estabilidade térmica, além de seu baixo custo. É largamente usado na fabricação de brinquedos, copos plásticos, recipientes, fibras, seringas, material hospitalar e peças de automóveis (INDUPROPIL, 2015). Estima-se que o consumo deste plástico aumente 5,8% ao ano até 2021(CERESANA, 2014).

Óxido de propileno

O óxido de propileno é o segundo principal derivado de propileno, consumindo 7% da produção mundial. Ele é utilizado nas indústrias químicas na produção de outros produtos químicos e como solvente. A maior parte do óxido de propileno produzido (66%) é utilizada na produção de polióis poliéteres, empregados na síntese de uretano. A produção de propilenoglicóis é responsável por 18% do consumo de óxido de

propileno. Outros produtos fabricados a partir do óxido de propileno são éter glicóis e polialquileno glicóis (IHS, 2015; METROHM, 2015; IHS, 2012).

Acrilonitrila

A acrilonitrila utiliza 6% do propileno produzido, sendo a terceira maior consumidora. Uma de suas maiores vantagens é a versatilidade, sendo empregada como intermediário químico. A maior parte da acrilonitrila produzida é usada na síntese de fibras acrílicas, enquanto o restante é utilizado na fabricação de ABS (acrilonitrila butadieno estireno), SAN (estireno acrilonitrila), NBR (borracha nitrílica), acrilamida e adiponitrila (IHS, 2015; PETROCHEMICALS EUROPE, 2014).

III.2 Metanol

O metanol é o álcool mais simples existente e possui diversas aplicações industriais (IHS, 2014). Além disso, por ser líquido nas condições atmosféricas normais, o metanol é muito mais fácil de ser transportado para áreas desenvolvidas e mercados consumidores do que o gás natural (YARIPOUR *et al.*, 2015).

Entre suas aplicações, destaca-se o uso como anticongelante, solvente e combustível. O metanol pode ser utilizado como combustível, misturado com a gasolina ou puro. Entretanto, são necessários muitos investimentos para superar os problemas técnicos que seu uso como combustível provoca. Além dessas aplicações, o metanol também é empregado na produção de biodiesel (IHS, 2014; STÖCKER, 2009).

Outro importante uso do metanol é como ingrediente chave na síntese de diversas moléculas orgânicas (HAJIMIRZAEE *et al.*, 2015). O metanol pode ser usado na fabricação de gasolina ou de olefinas leves, como etileno e propileno, dependendo do catalisador e das condições reacionais (BJØRGEN *et al.*, 2009).

Diariamente, mais de 100.000 toneladas de metanol são utilizadas como matéria-prima ou como combustível e as projeções de mercado indicam que esse valor aumente nos próximos anos. Como é possível observar na Figura III.2, a China é o maior consumidor mundial sendo responsável pelo consumo de praticamente metade do metanol produzido mundialmente. A Europa Ocidental e os Estados Unidos são os

outros grandes consumidores de metanol. Assim como o consumo, a produção mundial de metanol também está aumentando. Entre 2006 e 2012, a produção anual aumentou em 30 milhões de toneladas e espera-se que sejam produzidas 94 milhões de toneladas em 2016.

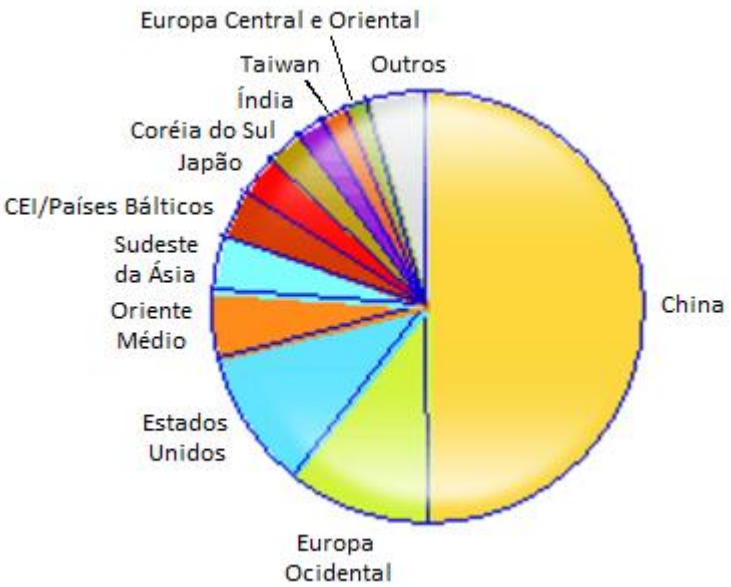

Figura III.2 Consumo mundial de metanol em 2013. Adaptada de IHS (2014).

O metanol é produzido principalmente via conversão catalítica de gás de síntese (uma mistura de CO, CO_2 e H_2). O gás de síntese, por sua vez, pode ser obtido, principalmente, a partir de qualquer fonte de hidrocarbonetos, desde gás natural até resíduos pesados ou carvão (ROSTAMIZADEH e TAEB, 2015; IHS, 2014; BJØRGEN, 2009; SVELLE *et al.*, 2007; CHEN *et al.*, 2005; STÖCKER, 1999).

Até hoje, mais de 100 bilhões de metros cúbicos de gás natural (associado e não-associado) já foram queimados por motivos técnicos ou pela falta de mercado. Um desperdício intolerável de recursos, além de promover o aumento do efeito estufa (KOEMPEL e LIEBNER, 2007). Considerando que as reservas mundiais de gás natural conhecidas aumentaram na última década (YARIPOUR *et al.*, 2015), a tendência é que haja ainda mais queima de gás natural. Como a tecnologia de conversão de gás natural em metanol já está madura e é amplamente empregada, é possível aproveitar esse excesso para produzir o metanol necessário para a produção de gasolina e olefinas leves.

III.3 MTO

III.3.1 Origem do processo MTO

O processo MTO (metanol para olefinas), assim como o processo MTG (metanol para gasolina), faz parte da tecnologia MTH (metanol para hidrocarbonetos). Apesar dessa tecnologia ter sido desenvolvida com a intenção de transformar carvão em gasolina de alta octanagem, ela também permite que carvão e gás natural sejam convertidos em parafinas, olefinas e aromáticos através do uso de zeólitas ácidas (MENTZEL *et al.*, 2012; STÖCKER, 1999).

A reação MTG foi descoberta de forma acidental quando pesquisadores da Mobil, na tentativa de converter metanol em outros compostos oxigenados usando ZSM-5, obtiveram hidrocarbonetos. Após algum tempo, cientistas tentaram alquilar o isobutano com metanol usando ZSM-5 e identificaram uma mistura de parafinas e aromáticos, com ponto de ebulição na faixa da gasolina, proveniente do metanol. O processo MTO foi desenvolvido a partir de tentativas de interromper o processo MTG para remoção das olefinas leves formadas (STÖCKER, 1999).

Almejando aumentar a seletividade em olefinas leves, pesquisadores da Union Carbide avaliaram o uso de peneiras moleculares com poros menores, como silicoaluminofosfato (SAPO-34), na década de 80 (STÖCKER, 1999; KAISER, 1982). A UOP/Hydro desenvolveu a primeira versão do processo MTO utilizando catalisadores de silicoaluminofosfato (SAPO-34). Este processo era capaz de converter entre 75 e 80% do metanol alimentado em etileno e propileno, com a razão entre eles variando entre 0,5 e 1,5 de acordo com as condições operacionais empregadas (CHEN *et al.*, 2005).

Enquanto a UOP comercializava o processo MTO, a Lurgi desenvolveu um processo mais focado em propileno, o processo MTP (metanol para propileno). Ao contrário do processo MTO, que tem como principal produto o etileno, o processo MTP tem alta razão propileno/etileno. Juntos, esses dois processos são as únicas alternativas de produção de olefinas leves a partir do metanol (BJØRGEN, 2009; MEI *et al.*, 2008).

O processo MTP desenvolvido pela Lurgi utiliza um reator de leito fixo e a zeólita ZSM-5 como catalisador. A combinação de um reator de leito fixo, com sua

maior facilidade de *scale-up* e seu menor custo de capital inicial do que o reator de leito fluidizado, com a ZSM-5, um catalisador mais estável e seletivo a propileno, permitiu que o processo MTP da Lurgi produzisse predominantemente propileno, tendo como subproduto uma pequena quantidade de gasolina (KOEMPEL e LIEBNER, 2007).

A tecnologia utilizada por esse processo continua evoluindo e diversas pesquisas vêm sendo realizadas, tanto visando desenvolver catalisadores mais eficientes (HEREIJGERS *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2007; BJØRJEN *et al.*, 2007), quanto para a melhoria do processo (HADI *et al.*, 2014; GUO *et al.*, 2013; WU, 2011).

III.3.2 Mecanismos do processo MTO

Ainda não há um consenso sobre o mecanismo do processo MTO. O primeiro modelo de mecanismo foi proposto por Chang e Silvestri (1977) está representado na Figura III.3. Esse mecanismo admite que o metanol é desidratado a DME (dimetil-éter), que, por sua vez, e desidratado formando olefinas leves. As olefinas leves, por fim, são convertidas em parafinas, aromáticos, cicloparafinas e olefinas pesadas.

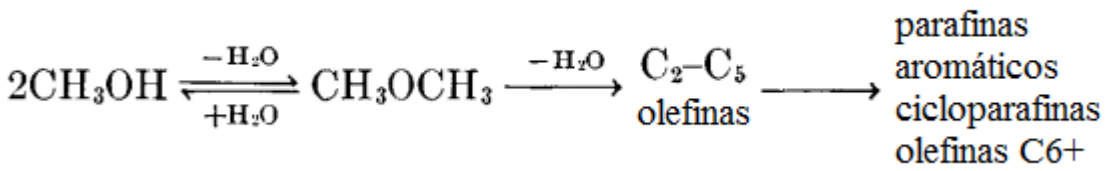

Figura III.3 Modelo proposto por Chang e Silvestri. Adaptado de CHANG e SILVESTRI (1977).

Desde então, mais de 20 mecanismos foram propostos tentando explicar a formação da ligação C-C inicial. Entre esses mecanismos, pode-se citar o *oxoniumylide*, o carbeno, o radical livre e o *hydrocarbon pool* (piscina de hidrocarbonetos). Atualmente, este último mecanismo é o mais aceito para explicar a formação de hidrocarbonetos a partir de metanol utilizando zeólitas ácidas (BJØRGEN *et al.*, 2009; BJØRJEN *et al.*, 2007; STÖCKER, 1999).

Segundo o mecanismo *hydrocarbon pool*, o metanol é desidratado a DME e a mistura em equilíbrio, contendo metanol, DME e água, reage para formar as olefinas leves (HAJIMIRZAEE *et al.*, 2015; FIROOZI *et al.*, 2009; BARROS *et al.*, 2007;

STÖCKER, 1999; CAMPBELL *et al.*, 1999). Após a formação das primeiras olefinas, o processo se torna autocatalítico (PATCAS, 2005).

Por fim, as olefinas leves formadas reagem dando origem a parafinas, aromáticos, naftenos e olefinas maiores. Essas transformações ocorrem devido as reações de transferência de hidrogênio, alquilação, ciclização, oligomerização, policondensação e polialquilação (HAJIMIRZAEE *et al.*, 2015; ABDILLAHI *et al.*, 1992; DEHERTOG e FROMENT, 1991; CHANG e SILVESTRI, 1977). A Figura III.4 apresenta um esquema das reações paralelas e em série envolvidas.

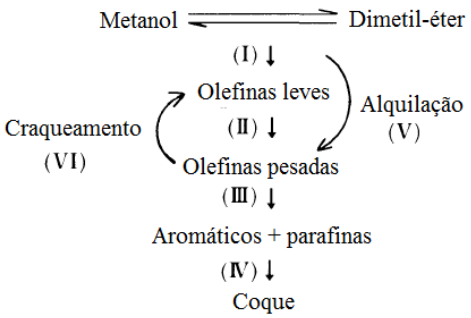

Figura III.4 Reações envolvidas no processo MTO. Adaptado de SANO *et al.* (1992).

Nos primeiros estudos cinéticos realizados, o DME e o metanol eram tratados como uma espécie única e as taxas eram calculadas para o catalisador fresco, desconsiderando a desativação (KAARSHOLM *et al.*, 2007; KEIL, 1999; CHANG, 1983). Mihail *et al.* (1983) propuseram um novo modelo cinético que considerava todas as reações elementares. Esse modelo era composto por 27 reações para a fração C1-C5 e 26 para os hidrocarbonetos maiores. Mais recentemente, Aguayo *et al.* (2005) desenvolveram um modelo considerando tanto a desativação por deposição de coque quanto a perda de atividade a cada ciclo regenerativo. Esse modelo, no entanto, admite as olefinas leves como um único componente, o que é inadequado pois impossibilita distinguir os rendimentos em propileno e etileno (KAARSHOLM *et al.*, 2007).

III.3.3 Efeitos dos parâmetros operacionais

A distribuição de produtos no processo MTO é significativamente influenciada pelas condições operacionais empregadas. Segundo Stöcker (1999), a adoção de temperatura próxima a 400°C e pressão parcial de metanol de alguns bars no processo MTG catalisado por ZSM-5 maximiza a conversão das olefinas formadas em parafinas e aromáticos. No entanto, ao elevar a temperatura para 500°C é possível obter um aumento significativo no rendimento em olefinas. A maior dificuldade é encontrar as condições operacionais que minimizem a aromatização favorecendo a produção de olefinas e diminuindo a formação de coque no catalisador (CHANG *et al.*, 1984).

Um dos parâmetros de operação mais importantes no processo MTO é a temperatura. A Figura III.5 mostra a variação da distribuição de produtos em função da temperatura. É possível observar que a conversão de metanol é total em temperaturas acima de 400°C e que o rendimento em olefinas também é favorecido pelo aumento da temperatura.

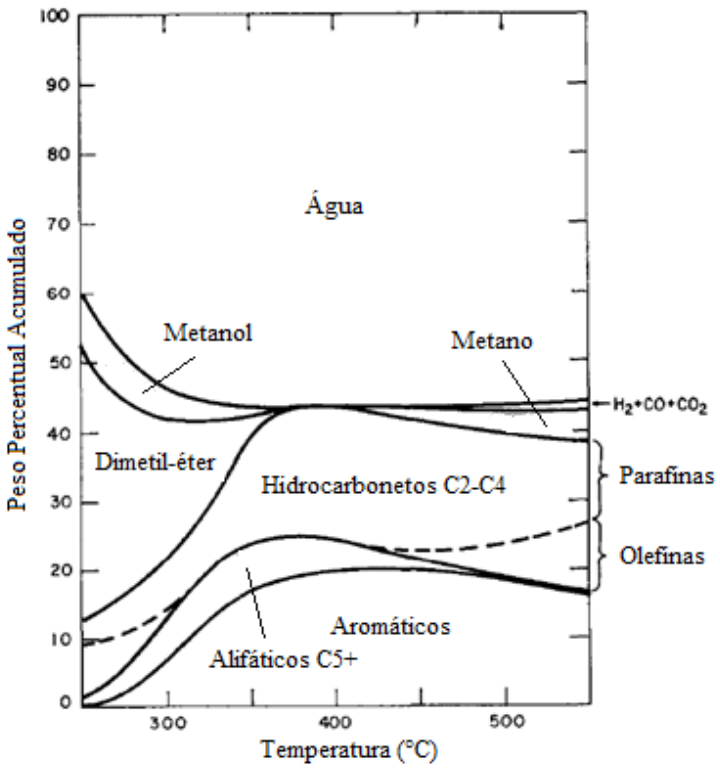

Figura III.5 Efeito da temperatura na distribuição de produtos. Adaptado de CHANG e SILVESTRI (1977).

Essa distribuição de produtos está de acordo com o resultado obtido por Chang *et al.* (1984), que observaram que o aumento da temperatura suprimiu as reações de aromatização e aumentou a seletividade em olefinas leves. Dehertog e Froment (1991) também avaliaram os efeitos da temperatura constatando que o etileno era o produto mais abundante a baixa temperatura, enquanto temperaturas maiores favoreciam a produção de propileno e butileno. Esse resultado vai de encontro ao resultado obtido por Chen *et al.* (2005) que indica que maiores temperaturas aumentam o rendimento em etileno, embora temperaturas muito elevadas reduzam a produção de olefinas devido à formação excessiva de coque. Dughaither (2014) e Aguayo *et al.* (2002) também constataram que a formação de coque é favorecida em altas temperaturas, assim como Hajirmizaee *et al.* (2015) e Ghavipour *et al*. (2013) notaram uma diminuição da estabilidade dos catalisadores com o aumento da temperatura.

Outro parâmetro importante é a velocidade espacial horária mássica do metanol. A Tabela III.1 foi extraída do trabalho de Chang e Silvestri (1977) e mostra como a variação da velocidade espacial de metanol influenciou o processo. Como esperado a diminuição da velocidade espacial aumentou a conversão de metanol, mas desfavoreceu a produção de olefinas leves e aumentou o rendimento em aromáticos, principais responsáveis pela desativação do catalisador. Isso também foi verificado por Ono *et al.* (1988).

Os resultados de Espinoza (1986) e Stöcker (1999) corroboram os de Chang e Silvestri (1977). Ambos concluíram que o aumento do tempo espacial (e, consequentemente, diminuição da velocidade espacial) aumentou a conversão de metanol e de olefinas leves até atingir um máximo. Espinoza (1986) relacionou esse aumento a concentração necessária de DME para dar prosseguimento a reação. Froment *et al.* (1992) deduziram que novos aumentos no tempo espacial mudam a distribuição de hidrocarbonetos, mesmo que a conversão já seja completa. Tavan *et al.* (2014), Losch *et al.* (2014), Freiding e Czarnetzki (2011) e Benito *et al.* (1996) também verificaram que o aumento do tempo espacial aumenta a conversão. Por outro lado, Wu *et al.* (2004) constataram que a diminuição do MWHSV aumentou a estabilidade do catalisador, embora valores muito pequenos também provoquem a desativação do catalisador.

Tabela III.1 Efeito da velocidade espacial horária do metanol na distribuição de produtos para a zeólita ZSM-5. Fonte: CHANG e SILVESTRI (1977).

LHSV [volume de metanol/(volume de catalisador/h)]	1080	108	1
Distribuição de produtos	(% mássica)		
Água	8,9	33,0	56,0
Metanol	67,4	21,4	0,0
DME	23,5	31,0	0,0
Hidrocarbonetos	0,2	14,6	44,0
Conversão (MeOH + DME)(% mássica)	9,1	47,5	100,0
Distribuição de hidrocarbonetos	(% mássica)		
Metano	1,5	1,1	1,1
Etano	----	0,1	0,6
Etileno	18,1	12,4	0,5
Propano	2	2,5	16,2
Propileno	48,2	26,7	1
i-Butano	13,8	6,5	18,7
n-Butano	----	1,3	5,6
Butenos	11,9	15,8	1,3
Alifáticos C5+	4,4	27	14
Aromáticos	----	6,6	41,1

O terceiro parâmetro de operação com forte influência na distribuição dos produtos é a pressão parcial do reagente (CHANG, 1977). Segundo Harjimizaee (2015) e Chang *et al.* (1979), as reações de aromatização podem ser suprimidas em favor da formação de olefinas através da diminuição da pressão parcial de metanol. Chang *et al.* (1984) afirmam que esse processo pode gerar elevados rendimentos em olefinas para conversão completa se for utilizada uma pressão parcial suficientemente baixa (menor que a atmosférica).

Esse resultado foi corroborado por Chen *et al.* (2005), que verificaram que pressões parciais de metanol menores aumentam a seletividade em olefinas leves

(principalmente etileno), e ainda sugeriram a utilização de metanol cru, que contém aproximadamente 10% em massa de água, no processo.

Mei *et al.* (2008) observaram que altas razões propileno/etileno podem ser obtidas diminuindo a pressão parcial de metanol, através do aumento da vazão do gás de arraste ou diluição do metanol em água. No entanto, pressões parciais muito baixas não são economicamente viáveis.

A conversão de metanol, embora não seja um parâmetro de operação também influencia a distribuição de produtos (PRINZ e RIEKERT, 1988). Segundo Chang *et al.* (1976), a máxima seletividade em olefinas só pode ser obtida para conversão parcial, sendo necessário separar e fazer um reciclo do metanol não reagido.

III.4 ZSM-5

A ZSM-5 foi descoberta pela Mobil Oil Corporation em 1972 (WEI *et al.*, 2011). É uma zeólita com elevado teor de sílica, alta atividade catalítica, excelentes estabilidades térmica e hidrotérmica e possui resistência a formação de coque superior à da faujasita e mordenita (XU *et al.*, 2013; ZHAO *et al.*, 2007; BIBBY *et al.*, 1992).

Esta zeólita é usada em diferentes processos industriais, como o MTG, o MTO, o MTP e o FCC (WEI *et al.*, 2011). A ZSM-5 é o catalisador mais utilizado no processo MTP, devido a sua melhor performance, tempo de vida e seletividade em propileno (ROSTAMIZADEH e TAEB, 2015; XU *et al.*, 2013; CHAE *et al.*, 2010). Seu emprego favorece o rendimento em propileno e butadieno, no entanto o rendimento total em olefinas é baixo (CHAE *et al.*, 2010). Apesar disso, ela ainda é um dos catalisadores mais utilizados do processo MTO, juntamente com a SAPO-34 (YARIPOUR *et al.*, 2015).

III.4.1 Desativação da ZSM-5

Segundo Rollman (1977), a estrutura porosa do catalisador influencia a sua susceptibilidade à formação de coque e, consequentemente, a desativação. Para Dehertog e Froment (1991), o catalisador ZSM-5, com sua estrutura típica

tridimensional de poros medianos, é altamente resistente a desativação por deposição de coque.

No entanto, essa afirmação vai de encontro ao resultado obtido por Dejaifve *et al.* (1981). Os autores admitem que a deposição de resíduos carbonáceos ocorre principalmente na superfície externa da ZSM-5 e que os sítios ativos não são cobertos pelo coque. Uma conclusão similar foi obtida por Schulz (2010). De acordo com o referido autor, a zeólita ZSM-5 sofre severa desativação associada à deposição de coque, que resulta na cobertura dos sítios ativos ou bloqueio dos canais microporosos do catalisador, especialmente na superfície externa. Bibby *et al.* (1992) também afirmaram que catalisadores zeolíticos podem sofrer rápida desativação pela deposição de resíduos carbonáceos nos seus poros, impedindo o acesso dos reagentes aos sítios ácidos ativos.

Segundo Stöcker (1999), existem 3 formas de desativação da ZMS-5: deposição de resíduos carbonáceos sobre e dentro da zeólita, perda de atividade irreversível devido ao efeito do vapor na estrutura zeolítica e as altas temperaturas às quais o catalisador é submetido durante sua regeneração.

A desativação dos catalisadores é causada por poliolefinas, aromáticos e depósitos de carbono formados no processo MTO (MORES *et al.*, 2011). A transformação das olefinas leves em aromáticos é um processo catalisado por sítios ácidos e envolve reações de oligomerização, craqueamento, ciclização e de transferência de hidrogênio (SONG *et al.*, 2004). Os resíduos orgânicos na HZSM-5 incluem uma ampla distribuição de produtos alifáticos e uma região aromática-olefínica com uma mistura de benzeno tolueno e xileno (STÖCKER, 1999).

III.4.2 Influência das propriedades da zeólita no processo MTO

A performance catalítica, o tempo de vida e a seletividade dos produtos do processo MTO são altamente dependentes das propriedades físico-químicas da zeólita. Dependendo do catalisador utilizado, a seletividade pode ser deslocada no sentido de produção de olefinas (processo MTO) ou de compostos pesados (processo MTG). As propriedades mais significativas do catalisador são a acidez (densidade, força e natureza dos sítios ácidos) e a topologia (a estrutura zeolítica, a arquitetura dos poros, o tamanho

de cristal) (YARIPOUR *et al.*, 2015; MENTZEL *et al.*, 2012; OLSBYE *et al.*, 2012; WEI *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2008; ZHAO *et al.*, 2006).

Diversas estratégias foram desenvolvidas visando o aumento da seletividade em olefinas leves, incluindo obstruções estéricas para aumentar a seletividade de forma (MÖLLER *et al.*, 1999) e manipulações na acidez de Brønsted (BLEKEN *et al.*, 2012; IVANOVA *et al.*, 2007; GAYUBO *et al.*, 1996).

Influência da acidez

O controle da acidez na etapa de formação de olefinas leves é a chave para que a conversão de metanol em propileno seja bem-sucedida (XU *et al.*, 2013). A acidez da zeólita é induzida pela natureza dos heteroátomos trivalentes e suas localizações na rede (ZHU *et al.*, 2008). A ZSM-5 com menor densidade ácida apresenta a maior capacidade anticoque (YANG *et al.*, 2012).

Para aumentar a seletividade em olefinas leves a partir de metanol, devem-se minimizar as reações de polimerização das olefinas e a desidrociclização através de mudanças na acidez total e na distribuição dos sítios ácidos (HAJIMIRZAEE *et al.*, 2015; DEHERTOG e FROMENT, 1991).

Um dos procedimentos mais utilizados para manipulação da acidez da zeólita é a variação da razão molar de sílica e alumina (SAR) de rede, utilizando métodos pré ou pós-síntese (LEE *et al.*, 2010). Através da diminuição do valor da SAR é possível aumentar a densidade de sítios ácidos do catalisador (WEI *et al.*, 2011). Segundo Takahashi *et al.* (2013), o mecanismo de conversão de metanol em propileno varia com a SAR do catalisador. Quando o catalisador possui uma SAR elevada, o metanol é convertido em propileno pelo mecanismo *hydrocarbon pool*, enquanto em catalisadores com baixa SAR, o metanol é convertido em DME, que é desidratado a etileno e, só então, convertido em propileno.

Os resultados sobre a influência da SAR no processo são contraditórios. Chang *et al.* (1984) concluíram que o aumento da SAR aumenta a seletividade em propileno e diminui a do etileno. Esse resultado difere do obtido por Prinz e Riekert (1988), que constataram aumento da seletividade em olefinas leves e da razão propileno/etileno com a diminuição da SAR para conversões inferiores a 70%. Para Liu *et al.* (2009), a diminuição da SAR reduziu a seletividade em propileno, no entanto, Wei *et al.* (2011) verificaram o comportamento oposto. Dehertog e Froment (1991) e Chang *et al.* (1984)

reportaram que o aumento da SAR aumentou a conversão de metanol em olefinas leves. Xia *et al.* (2010), por outro lado, afirmam que a atividade catalítica não depende da SAR, mas é proporcional ao número de sítios ácidos.

No entanto há um consenso na literatura a respeito do aumento da SAR (e a consequente diminuição da densidade de sítios ácidos) diminuir a formação de coque (ABUBAKAR *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2009; MORES *et al.*, 2011). Uma SAR muito elevada, porém, apresenta poucos sítios ativos, de forma que mesmo que o coque gerado seja pouco, ele é capaz de desativar significativamente o catalisador (LIU *et al.*, 2009). Esse resultado é confirmado por Hu *et al.* (2012) que constataram que para o catalisador ser eficiente no processo MTP, sua SAR deve ser inferior a 400.

Além da densidade de sítios ácidos, o desempenho do catalisador também depende da natureza desses sítios. Segundo Sen *et al.* (2006), a atividade catalítica da ZSM-5 depende da presença de prótons que criam sítios ácidos de Brønsted na presença do Al na rede. Para Baba *et al.* (1998), os grupos hidroxila que servem como ponte para o Si e o Al, Si-OH-Al, na rede da zeólita atuam como sítios ácidos de Brønsted e são responsáveis pela catálise de reações como craqueamento, isomerização e alquilação.

Uma elevada densidade de sítios ácidos de Brønsted permite a formação de espécies de coque maiores e aumenta sua taxa de formação (MORES *et al.*, 2011). Por outro lado, sua diminuição aumenta a seletividade em propileno e a estabilidade do catalisador (YANG *et al.*, 2012; CHANG *et al.*, 1984).

Por fim, a força dos sítios também tem forte influência na conversão de metanol em olefinas. Sítios ácidos fortes catalisam as reações de oligomerização, ciclização e de transferência de hidrogênio, que são responsáveis pela formação de coque e pela conversão das olefinas em parafinas (SONG *et al.*, 2010; GONZÁLES *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2008; SALLA *et al.*, 2005). A disposição desses sítios é controlada pela localização dos átomos de alumínio na rede da zeólita (SAZAMA *et al.*, 2008). Os sítios ácidos fracos, por sua vez, catalisam a alquilação e a metilação de etileno em propileno (ZHU *et al.*, 2008; TARAMASSO, 1980 *apud* YANG *et al.*, 2012).

Influência da topologia

Uma outra forma de aumentar a seletividade em olefinas leves do processo MTO é através da seletividade de forma (DEHERTOG e FROMENT, 1991). Deste modo a dimensão e a arquitetura dos poros afetam a distribuição de produtos (SAZAMA *et al.*,

2008). Por ter poros maiores que a SAPO-34 (5,5 Å, contra 4 Å da SAPO-34), a ZSM-5 não consegue restringir tanto a difusão de hidrocarbonetos pesados ou ramificados, o que causa uma diminuição no seu rendimento em olefinas leves (CHEN *et al.*, 2005). Segundo Rodewald (1975), uma troca iônica parcial com cátions volumosos pode gerar uma dificuldade estérica extra ao catalisador, aumentando assim a seletividade de forma.

Diversos estudos foram realizados visando obter a estrutura ideal de catalisador. Mei *et al.* (2008) consideram a criação de cavidades e túneis mesoporosos, para facilitar o acesso aos sítios ativos, tão importante quanto o ajuste da acidez. Firoozi *et al.* (2009) sintetizaram uma ZSM-5 nanoporosa e verificaram que ela apresenta uma melhor seletividade a propileno e maior conversão de metanol do que a ZSM-5 microporosa tradicional. Sun *et al.* (2010) perceberam que uma ZMS-5 altamente mesoporosa exibe elevado rendimento em propileno e longa estabilidade catalítica durante a conversão do metanol devido às melhores propriedades de transferência de massa e reduzindo a formação de coque. Chae *et al.* (2010) testaram um catalisador compósito de ZSM-5/SAPO-34, mas ele não apresentou bom desempenho para o processo MTO devido ao tamanho das moléculas envolvidas no processo.

III.4.3 Promoção da ZSM-5

Uma das formas de alterar as propriedades do catalisador mais utilizadas é a promoção. A adição de promotores pode causar mudanças na acidez e na estrutura do catalisador ou simplesmente agir como um bloqueio estérico. A maior parte dos estudos avaliaram os efeitos da adição de fósforo, mas há trabalhos que analisaram o uso de outros aditivos.

Fósforo

Segundo Liu *et al.* (2009), a adição de fósforo à ZSM-5 modifica principalmente sua acidez. A promoção diminuiu levemente ou não alterou os tamanhos de poros da ZSM-5. Há um consenso na literatura de que a impregnação com fósforo influencia principalmente os sítios ácidos fortes, reduzindo significativamente sua densidade (LEE *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2009; NUNAN *et al.*, 1984). Vinek *et al.* (1989) testaram adicionar ácido fosfórico à HZSM-5 e constataram uma variação nos sítios ácidos de

Brønsted: o tratamento diminuiu a densidade de sítios ácidos fortes e aumentou a densidade de sítios ácidos fracos.

De acordo com a literatura, a redução da acidez provocada pela promoção está diretamente associada à quantidade de alumínio presente na rede. Kaeding e Butter (1980), Caro *et al.* (1990), Seo e Ryoo (1990) e Blasco *et al.* (2006) justificaram essa redução da acidez com interação entre o alumínio e o fósforo, provocando a desaluminização da rede e a formação de fosfato de alumínio. Seo e Ryoo (1990) e Menezes *et al.* (2006) afirmaram ainda que a adição de fósforo também modifica a configuração do alumínio da rede de tetraédrico para octaédrico, tetraédrico distorcido ou octaédrico coordenado com fosfato de alumínio.

A promoção com fósforo também modifica a zeólita através da seletividade de forma (BLASCO *et al.*, 2006). Védrine *et al.* (1982) concluíram que a adição de fósforo diminuiu o tamanho dos canais da zeólita. Abubakar *et al.* (2006) compararam uma zeólita modificada com outra não modificada de SAR de rede semelhante e percebeu que redução da densidade de sítios ácidos só foi responsável por metade do decréscimo na seletividade a aromáticos. A outra metade foi atribuída a supressão das reações estericamente dependentes, como oligomerização de propileno e aromatização, devido a formação de complexos fosfatados volumosos próximos aos sítios de Brønsted nas condições reacionais. Desta forma, o fósforo impregnado é responsável pelo desfavorecimento das reações com exigências estéricas na conversão do metanol.

Como resultado dessas mudanças estruturais, a zeólita modificada apresentou desempenho superior ao da zeólita original. Liu *et al.* (2009) e Lee *et al.* (2010) verificaram que a promoção aumentou a seletividade em propileno. Butter e Kaeding (1976) e Seo e Ryoo (1990) notaram que a modificação aumentou a seletividade em olefinas leves. Dehertog e Froment (1991) concluíram que a adição de fósforo aumentou o rendimento em olefinas leves a 320 °C. Por outro lado, a 480°C o efeito do fósforo não foi significativo. Kaarsholm *et al.* (2010) concluíram que a promoção aumentou a seletividade em olefinas na conversão completa do metanol devido ao craqueamento das espécies C6+s. Abubakar *et al.* (2006) e Liu *et al.* (2009) constataram que a promoção com fósforo foi a menos seletiva para aromáticos. Dias (2014) concluiu que a adição de 3,2% m/m de fósforo aumenta a estabilidade do catalisador. No entanto, Barros (2007) notou o efeito oposto em um catalisador contendo 2% m/m em fósforo.

Outros promotores

Diversas pesquisas foram realizadas utilizando vários aditivos à ZSM-5. No entanto, poucos destes catalisadores foram testados nos processos MTO e MTP. Algumas destas pesquisas compararam os efeitos de diversos promotores enquanto outros focaram em apenas um.

Inui *et al.* (1986a) e Inui *et al.* (1986b) testaram catalisadores contendo silicatos de diversos metais na conversão de metanol em hidrocarbonetos. Eles constataram que promotores mais seletivos a olefinas foram a platina, o cobalto e o ferro, sendo este último o que apresentou menor seletividade em aromáticos. Os catalisadores com gálio, vanádio e cromo foram mais seletivos para a formação de gasolina e aromáticos. Eles verificaram que a adição de ferro aumentou a acidez fraca e forte do catalisador de acordo com o teor do promotor empregado.

Fujisawa *et al.* (1987) avaliaram os efeitos da adição de magnésio, cálcio, estrôncio e bário à ZSM-5 e constataram que tanto a área específica quanto a SAR diminuíram quando comparados aos obtidos com a ZSM-5 original. No caso da CaZSM-5 essa diferença foi menos perceptível.

Liu *et al.* (2009) avaliaram o desempenho de diversos promotores na conversão de metanol em propileno e verificaram que os catalisadores impregnados com fósforo, cério e tungstênio exibiram maior seletividade a propileno. Destes, a WZSM-5 foi o catalisador que apresentou maior razão propileno/etileno.

Abramova (2010) avaliou os efeitos da adição de lantânio, magnésio, zinco e fósforo à ZSM-5. Ele constatou que a acidez aumenta a cada troca iônica realizada na preparação da HZMS-5, devido à troca de íons Na^+ por NH_4^+, e que a mesma diminui com a adição de todos os promotores testados. Os sítios ácidos fracos e moderados foram os mais afetados pela promoção. O autor observou que a adição de cátions metálicos aumenta a seletividade e o rendimento em propileno e etileno. Também foi verificado que o aumento da SAR reduziu a taxa de desativação do catalisador aumentando o seu tempo de campanha.

Hadi *et al.* (2014) compararam catalisadores modificados com cálcio, manganês, cromo, ferro, níquel, prata, cério e fósforo no processo MTP. Os catalisadores mais seletivos em propileno foram MnZSM-5, PZSM-5 e CeZSM-5, sendo que a PZSM-5, ainda, apresentou a maior seletividade em etileno.

Hajimirzaee *et al.* (2015) examinaram os efeitos da adição de ferro, cálcio, césio e fósforo à ZSM-5. Foi constatado que a adição de ferro aumentou a área BET, enquanto os outros promotores causaram o efeito contrário. A promoção causou aumento na densidade de sítios ácidos, principalmente dos fracos, e no volume de microporos. O tamanho de cristal e a cristalinidade relativa não foram modificados significativamente. Todos os promotores avaliados aumentaram a seletividade para propileno, no entanto, esse efeito foi mais perceptível para a CsZSM-5.

Segundo Qi e Yang (2005), quanto maior a concentração de ferro adicionada à ZSM-5 menor a intensidade de sinal na análise de difração de raios X. Eles atribuíram este fato a absorção da radiação X pelo ferro. Para Behbahani e Mehr (2014), a adição de estrôncio à ZSM-5 provocou um aumento na produção de propileno e de aromáticos e na conversão, no entanto, houve uma redução na seletividade em etileno.

De acordo com Song *et al.* (2004), a adição de potássio à ZSM-5 não alterou a área específica, indicando que não houve bloqueio dos poros do catalisador. Também foi constatado que o aumento da concentração de potássio reduz a densidade total de sítios ácidos do catalisador, principalmente a dos sítios fortes.

Segundo Yang *et al.* (2012) e Xu *et al.* (2013), a promoção com boro diminuiu a cristalinidade do catalisador e essa diminuição foi atribuída à desaluminização do catalisador. Outra consequência da adição foi a diminuição da área específica, do volume total e de microporos e o aumento da acidez fraca e do tamanho de poros do catalisador. O catalisador impregnado com boro exibiu menor conversão que a HZSM-5, no entanto, foi significativamente mais seletivo para propileno e estável.

Silva (2004) estudou zeólitas promovidas com ferro e com cobalto e constatou que a adição dos promotores diminuiu a área específica. Essa redução foi associada ao bloqueio dos poros pelos promotores e pela diminuição na quantidade de zeólita na amostra. Também foi relatado um aumento na acidez, atribuído a formação de complexos de cobalto e ferro.

Li *et al.* (2006) verificaram que a adição de molibdênio à HZSM-5 não provocou nenhuma mudança significativa na configuração do alumínio da rede e na estrutura cristalina do material. No entanto, houve um decréscimo na intensidade de sinal a baixo ângulo que foi atribuído a entrada de óxido de molibdênio nos canais do catalisador.

Também foi constatado que a área específica, o volume de microporos e a acidez foram reduzidos com o aumento da concentração de Mo no catalisador.

Para Furumoto *et al.* (2012), a adição de lantânio regenerou os sítios de Brønsted destruídos pela adição de fósforo. A impregnação com La também reduziu a área específica do catalisador. Zhao *et al.* (2006) constataram que a adição de zircônio diminuiu a densidade e a força dos sítios ácidos do catalisador, enquanto a adição simultânea de Zr e P apresentou o efeito inverso. A maior densidade de sítios ácidos fracos do catalisador com dois promotores contribuiu para o aumento da seletividade em propileno.

Anggoro e Amin (2006) impregnaram a ZSM-5 com tungstênio e com tungstênio e cobre. A promoção causou uma redução na área específica, que foi justificada como resultado da forte interação entre superfície e promotor, o que permite uma boa dispersão dos metais. Outra consequência constatada foi a diminuição do volume de poros do catalisador atribuída ao bloqueio parcial dos canais da zeólita pelos promotores. A adição de tungstênio reduziu a densidade de sítios ácidos na superfície da zeólita, enquanto a utilização dos dois promotores exibiu o efeito contrário.

Vários estudos foram realizados sobre o efeito do cério na ZSM-5. Kladis *et al.* (2001), Bhagiyalakshmi *et al.* (2013), Hemalatha *et al.* (2013) e Dou *et al.* (2015) constataram que a área específica, o volume de poros e a intensidade do sinal de difração diminuem com o aumento da concentração de cério no catalisador. Esses resultados foram associados a entrada de cério nos poros, a cobertura da superfície externa e, consequentemente, ao bloqueio dos canais do catalisador. A menor resposta da difração foi justificada pela capacidade dos metais de absorver radiação.

Varzaneh *et al.* (2014) constataram que a adição simultânea de cério e zircônio à ZSM-5 provocou uma redução na área específica e nos volumes de microporos e mesoporos e um aumento na densidade de sítios do catalisador. Por outro lado, de acordo com Sugi *et al.* (2006), a adição de cério e lantânio não influenciou a área específica e o volume de poros. A força dos sítios ácidos não foi alterada pela adição dos promotores. No entanto, a densidade dos sítios ácidos diminuiu com o aumento da concentração de cério e, principalmente, de lantânio.

IV. Materiais e Métodos

IV.1 Preparação dos Catalisadores

Inicialmente, foi realizada uma troca iônica na zeólita NaZSM-5 (SAR 24) fornecida pelo CENPES/Petrobras. Na troca, adicionou-se, em um balão, a zeólita NaZSM-5 e uma solução 2M de NH_4Cl em uma razão 1 g : 50 mL. Esse balão foi acoplado a um rotaevaporador e mantido sob agitação a 80 °C por 2 h. Após esse tempo, a mistura foi filtrada a vácuo e lavada com água a 100 °C. Esse procedimento foi realizado duas vezes. Por fim, o catalisador foi seco em uma estufa a 120 °C por 12 h.

A calcinação foi realizada em um reator de vidro empregando nitrogênio U.P. na vazão de 200 mL/min e taxa de aquecimento de 5 ^{o}C/min. A programação de temperatura foi realizada da seguinte forma: aquecimento da temperatura ambiente até 150 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 hora, em seguida a temperatura foi elevada a 500 °C, mantendo-se esta temperatura por 5 horas. Esse catalisador foi denominado HZ.

Após a troca iônica foi realizada a impregnação úmida da HZ com os promotores fósforo, tungstênio e cério. Foram utilizados como precursores ácido fosfórico, tungstato de amônio e nitrato de cério, respectivamente. As soluções aquosas dos precursores foram preparadas, de modo a se obter catalisadores com 2% m/m de promotor. Adicionou-se, em um balão, a HZ e a solução contendo o promotor. Em seguida, o pH da mistura foi fixado em 5,0 através do uso de hidróxido de amônia e ácido nítrico. Após o ajuste do pH, o balão foi acoplado a um rotaevaporador e mantido sob agitação por 12 h. Após esse período, ele foi agitado a 80 °C por mais 5 h e, por fim, o catalisador foi seco com auxílio de vácuo. O catalisador passou 12 h em uma estufa a 120°C para secar completamente.

Após a secagem o catalisador foi submetido a uma etapa de calcinação. Este processo ocorreu em um calcinador empregando uma vazão de ar sintético de 200 mL/min e a programação utilizada foi: aquecimento de 5° C/min até 550 °C e patamar de 550 °C por 5 h. Os catalisadores foram nomeados como PZ, WZ e CeZ, de acordo com o promotor utilizado.

IV.2 Caracterização dos Catalisadores

IV.2.1 Composição química e estrutura cristalina

Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química dos catalisadores foi determinada por FRX através de um espectrômetro Rigaku, modelo Rix 3100, dotado de tubo de ródio (4 kW).

Ressonância magnética nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear foi utilizada para a determinação da razão Si/Al na rede e para a verificação das espécies químicas presentes no catalisador. As análises foram realizadas em um equipamento Bruker Avance 400 (9,4 Tesla) e as condições empregadas estão descritas na Tabela IV.1. Já as Tabelas IV.2, IV.3 e IV.4 mostram como as espécies de Si, Al e P foram identificadas de acordo com o deslocamento químico (MAFRA, 2012; SAZAMA *et al.*, 2011; CAEIRO *et al.*, 2006; MENEZES *et al.*, 2006).

Tabela IV.1 Condições de RMN empregadas.

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; 3,2mm, com tampa de vespel	ZrO_2; 3,2mm, 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)

Tabela IV.2 Identificação das espécies de Si pelo deslocamento.

Espécies de Si	Deslocamento químico (ppm)
Si(0Al)	-118 a -104
Si(1Al)	-109 a -98
Si(2Al)	-102 a -92
Si(3Al)	-95 a -85
Si(4Al)	-90 a -80

Tabela IV.3 Identificação das espécies de Al pelo deslocamento.

Espécies de Al	Deslocamento químico (ppm)
Alumínio octaédrico ligado a fósforo (AlO8P)	-14
Alumínio octaédrico (AlO8)	0
Alumínio pentaédrico (AlO5)	13 a 35
Alumínio tetraédrico distorcido (AlO4d)	36 a 50
Alumínio tetraédrico (AlO4)	50 a 65

Tabela IV.4 Identificação das espécies de P pelo deslocamento.

Espécies de P	Deslocamento químico (ppm)
Grupos fosfatos intermediários altamente condensados ligados ou não a Al	-32 a -40
Grupos fosfatos intermediários ligados ou não a Al	-24 a -30
Grupos fosfatos terminais ligados a Al	-12 a -19
Ácido pirofosfórico ou grupos polifosfatos terminais não ligados a Al	-6 a -8
Ácido fosfórico livre	0

A determinação da SAR de rede através do RMN-MAS^{29}Si foi obtida a partir das seguintes equações:

$$\left(\frac{\mathrm{Si}}{\mathrm{Al}}\right)_{\mathrm{rede}} = \frac{\sum_{n=0}^{4} \mathrm{In}}{\sum_{n=0}^{4} 0{,}25 \times n \times \mathrm{In}} \qquad \text{(IV.1)}$$

$$\mathrm{SAR}_{\mathrm{rede}} = 2 \times \left(\frac{\mathrm{Si}}{\mathrm{Al}}\right)_{\mathrm{rede}} \qquad \text{(IV.2)}$$

No caso da HZ somente existem espécies Si(1Al) e Si(0Al), sendo que a Si(1Al) é identificada no mesmo deslocamento químico que as espécies $(SiO)_3SiOH$ que também estão presentes nas estruturas da HZ. Desta forma pode haver um mascaramento dos valores de $(Si/Al)_{rede}$ obtidos a partir das análises de RMN^{29}Si.

Para o cálculo da SAR de rede a partir do RMN de Al foi usada a equação:

$$\left(\frac{\mathrm{Si}}{\mathrm{Al}}\right)_{\mathrm{rede}} = \left(\frac{\mathrm{Si}}{\mathrm{Al}}\right)_{\mathrm{total}} \times \frac{\mathrm{I\ total}}{\mathrm{I\ AlO\ 4}} \qquad \text{(IV.3)}$$

onde a razão $(Si/Al)_{total}$ foi obtida a partir do resultado do FRX.

É possível que o valor de SAR de rede obtido a partir do RMN-MAS^{29}Si não coincida com o resultado do RMN-MAS^{27}Al. Uma das razões para essa diferença é atribuída a existência de alumínio "invisível" na rede que só pode ser detectado por outros métodos (DENG *et al.*, 1998).

Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas foram obtidos utilizando-se um aparelho Rigaku Miniflex, utilizando radiação CuKα (λ = 1,5417 Å), operando a 30 kV e 15 mA. A varredura foi realizada de 2,0 a 60° (2θ) com passo de 0,05 °/s.

A cristalinidade foi calculada através do somatório das intensidades dos picos entre 22° e 25° (2θ). A cristalinidade relativa foi obtida através da razão da cristalinidade da zeólita impregnada pela cristalinidade da HZ.

O tamanho de cristalito foi determinado através da equação de Scherrer:

$$\tau = \frac{\mathrm{k} \times \lambda}{\beta \times \cos\theta} \qquad \text{(IV.4)}$$

onde k é o fator de forma, λ é o comprimento de onda utilizado, β é a largura a meia altura do pico mais intenso e θ é metade do ângulo que forneceu o maior sinal. Neste cálculo, o fator de forma (k) foi considerado 0,9 (WOLD e DWIGHT, 2012)

IV.2.2 Propriedades texturais e ácidas

Adsorção física de nitrogênio

As propriedades texturais foram determinadas em um equipamento TriStar 3000 da Micromeritics operando com N_2 a - 196°C. Antes da adsorção as amostras foram pré-tratadas durante 18h sob vácuo a 300°C. A área específica e o tamanho de poros foram determinados pelo método BET, a área e o volume de microporos foram quantificados pelo método *t*-plot enquanto a área, o volume e o tamanho dos mesoporos foram avaliados pelo método BJH.

Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH_3)

A dessorção de amônia à temperatura programada é utilizada na quantificação dos sítios ácidos do catalisador. Dependendo da temperatura em que os sítios ácidos liberam a amônia previamente adsorvida, é possível avaliar a sua força ácida. Neste trabalho foram considerados como fracos os sítios que liberavam amônia até 300 °C, como médios, os que liberavam entre 300 e 400 °C, e como fortes, os que liberavam amônia entre 400 °C e 550 °C.

As análises foram realizadas em uma unidade multipropósito, com a adsorção de uma mistura 4% NH_3/He (60 mL/min) durante 30 min pela amostra a 100 °C. A dessorção de NH_3 ocorreu entre 100 °C e 550 °C (10 °C/min), com uma vazão de He de 60 mL/min, sendo analisado o fragmento m/e=15 por um espectrômetro de massas. Previamente, os catalisadores foram submetidos a um tratamento *in situ* a 500 °C (10 °C/min) por 1 h com He (30 mL/min).

A dessorção de amônia à temperatura programada é uma técnica simples e barata. No entanto, uma análise detalhada é complicada, pois a forma e a posição dos picos variam de acordo com as condições experimentais usadas, dificultando a comparação entre os resultados existentes na literatura (GONZÁLEZ *et al.*, 2007; GORTE, 1999). Além disso, a técnica não permite diferenciar entre os sítios de Lewis e Brønsted.

Decomposição de n-propilamina à temperatura programada (TPD-$C_3H_7NH_2$)

A decomposição de propilamina à temperatura programada é um método utilizado para quantificar a ácidos de Brønsted dos catalisadores. Esta técnica se baseia na capacidade dos sítios de Brønsted decomporem a n-propilamina em propileno e amônia (KRESNAWAHJUESA *et al*., 2002). As análises foram realizadas em um equipamento TPD/TPR 2900 da Micromeritics acoplado a um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum, modelo OmniStar™.

As amostras (cerca de 200 mg de cada catalisador) foram pré-tratadas, sendo aquecidas até 500°C (10 °C/min) e permanecendo nesta temperatura por 1 h empregando-se uma vazão de He de 20 mL/min. Após o pré-tratamento, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente e, em seguida, saturadas por uma mistura de n-propilamina e hélio.

Após a saturação, a amostra ficou 30 min com vazão de He de 20 mL/min. Após esse tempo, a temperatura foi elevada até 200 °C (5 °C/min) para eliminar a n-propilamina fisissorvida. Em seguida, houve um novo aquecimento, utilizando a mesma taxa anterior, até 500 °C e permanecendo nessa temperatura por 2 h e analisando-se o fragmento m/e= 41 (propileno). Por fim, pulsos de propileno foram injetados para calibrar o sinal do espectrofotômetro de massas e permitir a quantificação da densidade dos sítios ácidos.

Segundo Menezes *et al*. (2006), existe uma relação linear entre os sítios ácidos quantificados pelo TPD de propilamina e os alumínios tetraédricos na rede. Por outro lado, em seu trabalho, Caiero *et al.* (2006) só observaram esta linearidade considerando a soma dos alumínios tetraédricos e dos alumínios tetraédricos distorcidos.

IV.3 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo acoplado a uma unidade multipropósito. Antes da reação, os catalisadores foram submetidos a um pré-tratamento *in situ* sob corrente de He de 30 mL/min, a 500 ºC (10 ºC/min) por 1 h e resfriamento à temperatura desejada para o início da reação.

Metanol era alimentado a unidade através de uma bomba seringa Bbraun e vaporizado a 180ºC, tendo hélio como gás de arraste (50 mL/min). Os produtos da reação foram analisados em linha por cromatografia em fase gasosa utilizando um equipamento Agilent 6890 Plus, dotado de uma coluna HP-PLOT Q e detectores de ionização de chama (FID) e condutividade térmica (TCD). As condições empregadas nas análises cromatográficas estão descritas na Tabela IV.5. Os produtos de reação foram identificados com base em seus tempos de retenção, previamente determinados a partir da análise de mistura padrão (LINDE GASES), e apresentados na Tabela IV.6.

Tabela IV.5 Condições empregadas nas análises cromatográficas.

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

Tabela IV.6 Identificação dos compostos pelo tempo de retenção.

Classificação	Composto	Tempo de retenção (min)
C1-C3	Metano	4,5
	Etano	8
	Propano	20
C2=	Etileno	6,5
C3=	Propileno	19
DME	DME	23,5
Metanol	Metanol	25,5
C4s	Butanos, butilenos e outros compostos	26 a 29
C5s	Propanos, propilenos e outros compostos	29 a 31
C6+s	Hexanos, benzenos e outros compostos	Acima de 31

Além do catalisador utilizado, também foram avaliados os efeitos de algumas condições operacionais. A temperatura de reação variou entre 450 °C e 550 °C, a velocidade espacial de metanol entre 20 h^{-1} e 50 h^{-1} e a pressão parcial de metanol na alimentação entre 12 kPa e 24 kPa. A condições empregadas estão descritas na Tabela IV.7.

Tabela IV.7 Condições experimentais empregadas.

Temperatura (°C)	Pressão Parcial (kPa)	MWHSV (h^{-1})	Massa (mg)
450	12	35	13,5
450	18	20	35,6
450	18	50	14,2
450	24	35	27,1
500	12	20	23,7
500	12	50	9,5
500	18	35	20,3
500	24	20	47,4
500	24	50	19
550	12	35	13,5
550	18	20	35,6
550	18	50	14,2
550	24	35	27,1

Os catalisadores foram comparados em função da conversão ao longo da reação, produtividade acumulada e rendimento nos produtos de interesse. A velocidade espacial horária mássica de metanol (MWHSV), a conversão de metanol ($X_{metanol}$), os rendimentos (R_i), e as produtividades instantânea (PI_i) e acumulada (PA_i) foram calculados de acordo com as seguintes equações:

$$X_{metanol} = \frac{\text{mols de metanol que reagem}}{\text{mols de metanol alimentados}} \quad \text{(IV.5)}$$

$$R_i = \frac{\text{massa de metanol consumida para formar produto}_i}{\text{massa de metanol alimentada}} \quad \text{(IV.6)}$$

$$MWHSV = \frac{\text{vazão mássica de metanol}}{\text{massa de catalisador}} \quad \text{(IV.7)}$$

$$PI_i = \frac{R_i \times WHSV \times f_i \times \text{massa molar do produto}_i}{\text{massa molar do metanol}} \quad \text{(IV.8)}$$

$$PA_i = \int_0^{\text{tempo final}} PI \, dt \qquad \text{(IV.9)}$$

onde f_i é a razão molar estequiométrica do produto para metanol.

Por fim, o rendimento e a produtividade acumulada de etileno e propileno da HZ foram analisados estatisticamente utilizando o *software* Statistica 7.0. Para esta análise, foi escolhido um planejamento Box-Behnken de três variáveis (temperatura, pressão parcial de metanol e velocidade espacial horária de metanol) e três níveis. Foram considerados os termos lineares e quadráticos dos parâmetros e a interação entre eles. Os resultados foram apresentados utilizando uma tabela de efeitos após a eliminação dos efeitos redundantes, ou seja, que são combinação linear de outros e não podem ser estimados. Os resultados também foram analisados através de perfis médios (*means plot*), que analisam a variação da resposta média para cada parâmetro e inclui o desvio padrão. Adicionalmente, a comparação dos valores observados *versus* os valores previstos foi realizada. A função desejabilidade (*desirability*) foi adotada para determinação das condições ótimas do processo.

V. Resultados e Discussão

V.1 Caracterização dos Catalisadores

V.1.1 Fluorescência de raios X (FRX)

A Tabela V.1 apresenta a composição química dos catalisadores obtida por FRX em percentagem mássica. É possível perceber que as sucessivas trocas iônicas foram capazes de remover mais de 99,9% do sódio presente na zeólita original, como esperado. A impregnação, no entanto, não foi tão bem-sucedida. Devido à alta higroscopicidade do tungstato de amônio e, principalmente do nitrato de cério, a massa que foi pesada desses promotores foi inferior a desejada. Como esperado, a razão molar sílica/alumina global (SAR) não foi alterada pela adição dos promotores.

Tabela V.1 Composição química em percentagem mássica dos catalisadores.

	NaZ	HZ	WZ	PZ	CeZ
S_iO_2 (%)	90,9	93,8	91,8	89,1	92,2
Al_2O_3 (%)	6,1	6,2	6,2	6,1	6,5
Na (%)	2,2	0,001	-	-	-
W (%)	-	-	1,6	-	-
P (%)	-	-	-	2,1	-
Ce (%)	-	-	-	-	1,0
SAR	25,2	25,3	25,1	24,8	24,2

V.1.2 Ressonância magnética nuclear (RMN)

RMN-MAS^{29}Si

A Figura V.1 apresenta os espectros obtidos na análise de RMN-MAS ^{29}Si dos catalisadores.

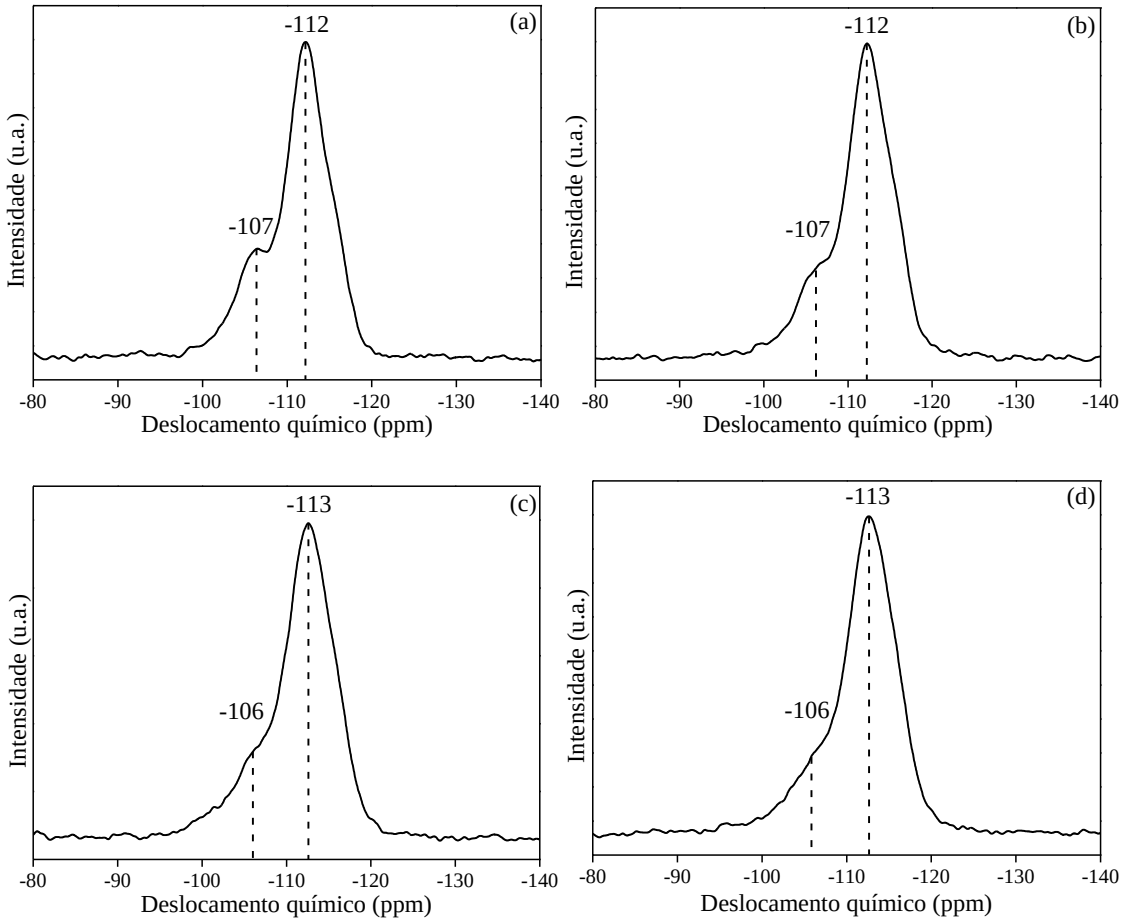

Figura V.1 Espectros de RMN-MAS^{29}Si dos catalisadores calcinados: (a) HZ; (b) WZ; (c) PZ; (d) CeZ.

A Tabela V.2 mostra a porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS ^{29}Si, a SAR_{rede} calculada a partir da Equação IV.2. As espécies foram identificadas de acordo com a Tabela IV.2. As únicas espécies de Si encontradas foram Si(0Al) e Si(1Al), ou seja, o silício estava ligado via oxigênio a, no máximo, um alumínio.

A adição de promotores aumentou a razão (Si/Al), principalmente no catalisador impregnado com cério. Zhao *et al.* (2007) associaram a diminuição do sinal relativo à espécie Si(1Al) a desaluminização e/ou a entrada de fósforo na rede que afastava o SiO_4 do AlO_4^-. Analogamente, é possível admitir que a promoção com cério ou tungstênio pode ter causado efeito semelhante.

Tabela V.2 Porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{29}Si, relação Si/Al e SAR_{rede}.

Catalisador	Deslocamento químico (ppm)	Intensidade relativa (%)	Espécies	$(Si/Al)_{rede}$	SAR_{rede}
HZ	-112	78,1	Si(0Al)	18,3	36,6
	-107	21,9	Si(1Al)		
WZ	-112	80,2	Si(0Al)	20,2	40,4
	-107	19,8	Si(1Al)		
PZ	-113	81,3	Si(0Al)	21,4	42,8
	-106	18,7	Si(1Al)		
CeZ	-113	82,7	Si(0Al)	23,1	46,2
	-106	17,3	Si(1Al)		

RMN-MAS^{27}Al

Os espectros obtidos na análise RMN-MAS^{27}Al dos catalisadores estão apresentados na Figura V.2.

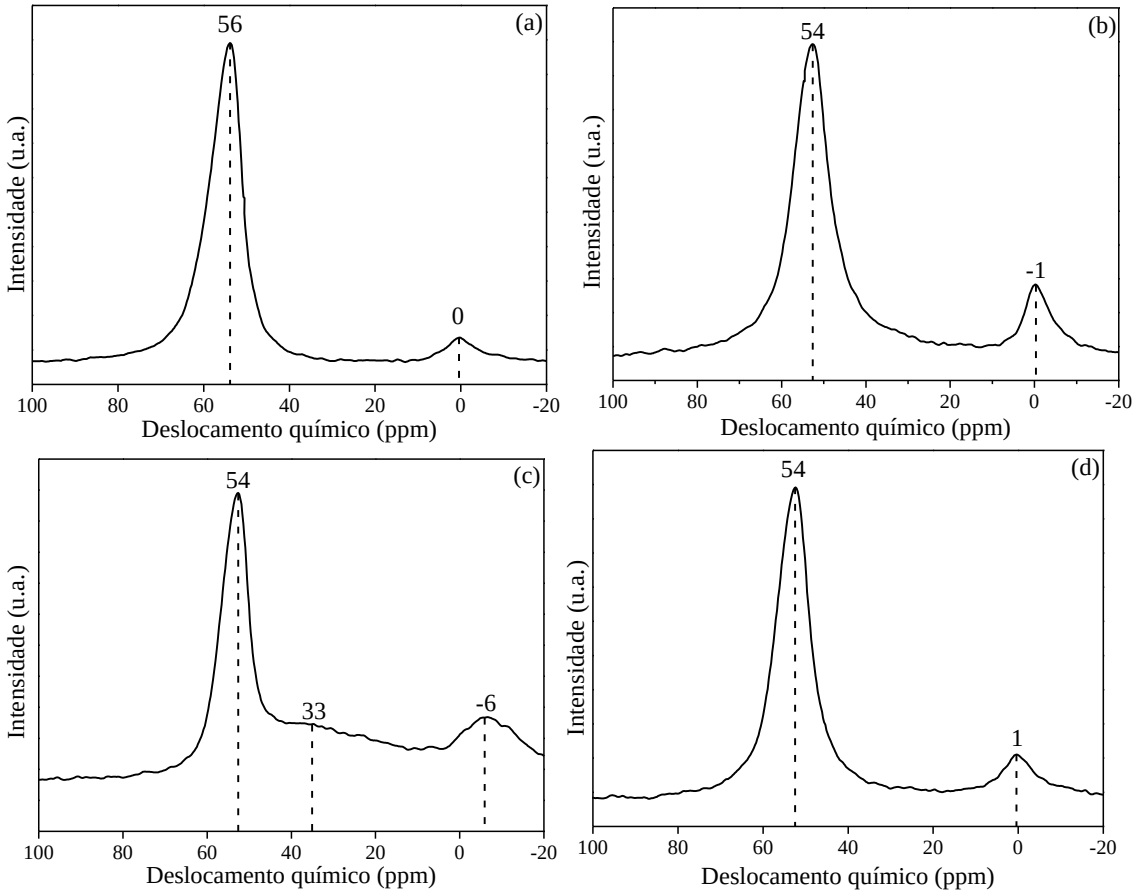

Figura V.2 Espectros de RMN-MAS^{27}Al dos catalisadores calcinados: (a) HZ; (b) WZ; (c) PZ; (d) CeZ.

A Tabela V.3 mostra a porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{27}Al com base na classificação exibida na Tabela IV.3. A impregnação com fósforo foi a que mais afetou a configuração de alumínio na rede, reduzindo significativamente a porcentagem de alumínios tetraédricos e criando alumínios que tanto podem ser pentacoordenados como tetraédricos distorcidos. A adição de cério e tungstênio não gerou novas configurações para o alumínio, no entanto, aumentou fração de alumínios octaédricos. Essas mudanças causam um aumento na SAR de rede e podem estar relacionadas a entrada das espécies na estrutura da zeólita.

Tabela V.3 Porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{27}Al.

Catalisador	Deslocamento químico (ppm)	Intensidade relativa (%)	Espécies	SAR rede
HZ	56	92,2	AlO4	27,7
	0	7,8	AlO8	
WZ	54	80,2	AlO4	31,9
	-1	19,8	AlO8	
PZ	54	48,9	AlO4	52,3
	33	28,1	AlO5 ou AlO4d	
	-6	23,0	AlO8	
CeZ	54	82,7	AlO4	30,9
	1	17,3	AlO8	

RMN-MAS^{31}P

O espectro de RMN-MAS^{31}P e as porcentagens relativas dos picos presentes estão apresentados na Figura V.3 e na Tabela V.4 realizadas para o catalisador PZ. O fósforo adicionado está predominantemente na forma de grupos fosfatos terminais ligados ao Al e grupos fosfatos intermediários ligados ou não ao Al.

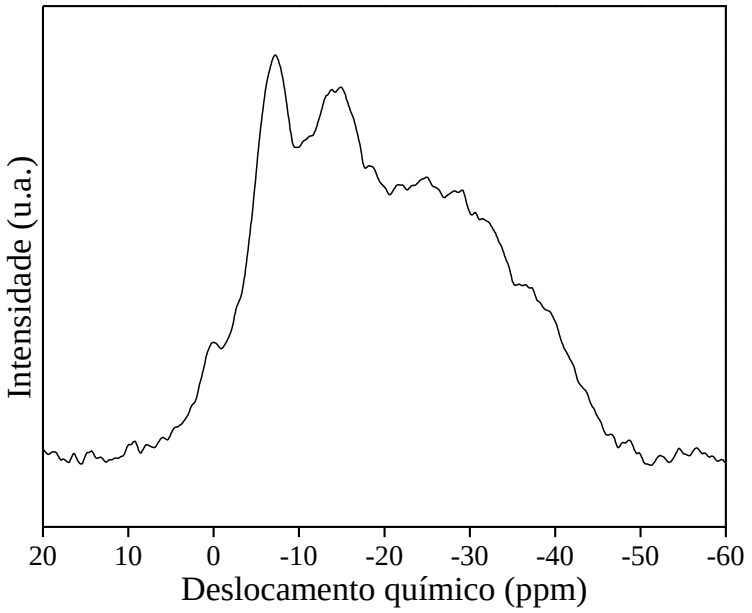

Figura V.3 Espectro de RMN-MAS^{31}P para o catalisador PZ.

Tabela V.4 Porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de RMN-MAS^{31}P.

Deslocamento químico (ppm)	Intensidade relativa (%)	Intensidade relativa por grupo (%)	Espécies
0	1,6	1,6	Ácido fosfórico livre
-7	23,5	23,5	Ácido pirofosfórico ou grupos polifosfatos terminais não ligados ao Al
-11	6,2	29,9	Grupos fosfatos terminais ligados ao Al
-13	7,1		
-15	11,3		
-19	5,3		
-22	7,1	25,9	Grupos fosfatos intermediários ligados ou não ao Al
-25	8,6		
-29	10,2		
-33	9,4	19,3	Grupos fosfatos intermediários altamente condensados ligados ou não ao Al
-37	5,4		
-41	4,5		

V.1.3. Difração de raios X (DRX)

Os picos característicos da HZSM-5 foram observados em todos os difratogramas apresentados na Figura V.4. É possível perceber que adição dos promotores não modificou a estrutura cristalina do catalisador, já que não houve o

surgimento de novos picos nas condições analisadas. No entanto, a intensidade dos picos presentes, diminuiu com a adição dos promotores. A promoção causou a diminuição da intensidade do sinal, sendo esse efeito mais perceptível na CeZ.

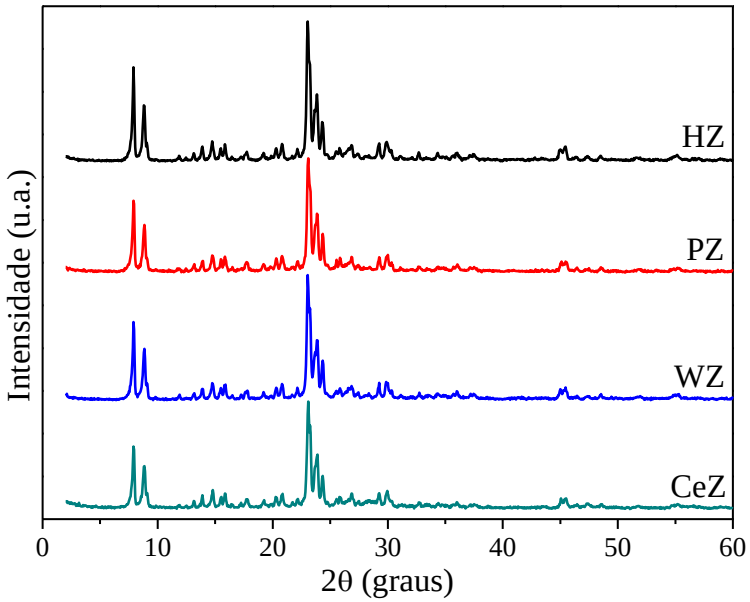

Figura V.4 Difratogramas dos catalisadores calcinados.

A Tabela V.5 apresenta a cristalinidade relativa dos catalisadores impregnados em relação à HZSM-5 e os respectivos tamanhos médios de cristalito. A cristalinidade relativa diminui com a promoção, o que está de acordo com a literatura. No caso da PZ, essa diminuição pode estar relacionada à desaluminização do catalisador (YANG *et al.*, 2012; XU *et al.*, 2013). Para as amostras WZ e CeZ, é possível que esteja ocorrendo uma absorção da radiação pelos promotores, como relatado por Qi e Yang (2005). Outro motivo para a perda da cristalinidade seria a entrada de cério nos poros do catalisador (BHAGYALAKSHMI *et al.*, 2013). O tamanho médio dos cristalitos foi avaliado a partir da largura a meia altura de pico situado em $2\theta = 23°$. O tamanho médio dos cristalitos não foi alterado pela promoção, o que está de acordo com o resultado obtido por Hajirmizaee *et al.* (2015).

Tabela V.5 Cristalinidade relativa e tamanho de cristalito dos catalisadores.

Amostra	HZ	WZ	PZ	CeZ
Cristalinidade relativa (%)	100	95	90	83
Tamanho do cristalito (nm)	38	38	38	39

V.1.4. Adsorção física de nitrogênio

As propriedades texturais dos catalisadores obtidas via adsorção física de nitrogênio estão apresentadas na Tabela V.6. A adição de tungstênio afetou principalmente os mesoporos do catalisador, aumentando a área e o volume mesoporosos. Esse efeito também ocorreu com a adição de fósforo e cério, mas não foi tão significativo. De acordo com a literatura, os mesoporos facilitam o acesso aos sítios ativos, melhorando as propriedades de transferência de massa e a tolerância ao coque (MEI *et al.*, 2008; SUN *et al.*, 2010), desta forma é possível esperar um desempenho melhor da WZ em relação à HZ.

Tabela V.6 Propriedades texturais dos catalisadores.

Amostra	HZ	WZ	PZ	CeZ
Área específica (m^2/g)	353	350	262	254
Área microporosa (m^2/g)	346	341	252	244
Área mesoporosa (m^2/g)	15	22	17	16
Volume total (cm^3/g)	0,18	0,18	0,13	0,13
Volume de microporos (cm^3/g)	0,16	0,16	0,12	0,12
Volume de mesoporos (cm^3/g)	0,015	0,023	0,019	0,019
Tamanho médio de poros (Å)	19,8	20,1	20,4	20,6

A promoção com fósforo e cério causou uma diminuição nas áreas específicas e microporosa do catalisador, assim como no volume total e de microporos. Essa redução é um forte indicativo que houve a entrada e/ou o bloqueio parcial dos poros e canais do catalisador pelos promotores, além de cobertura da superfície do catalisador, que impedem a passagem do N_2 (KLADIS *et al.*, 2001; SILVA, 2004; LI *et al.*, 2006; BHAGYALAKSHMI *et al.*, 2013; DOU *et al.*, 2015). Esse bloqueio pode suprimir reações mais estericamente dependentes como a oligomerização de propileno e a aromatização, aumentando a estabilidade do catalisador e o rendimento em propileno (ABUBAKAR *et al.*, 2006).

V.1.5 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH_3)

A Figura V.5 apresenta os perfis de dessorção de amônia à temperatura programada dos catalisadores. Pode-se perceber que a promoção provocou reduções severas na densidade de sítios ácidos fortes e na força desses sítios. Essa diminuição foi mais significativa nos catalisadores PZ e CeZ. Os sítios ácidos fracos também foram afetados, embora de forma mais branda que os sítios fortes.

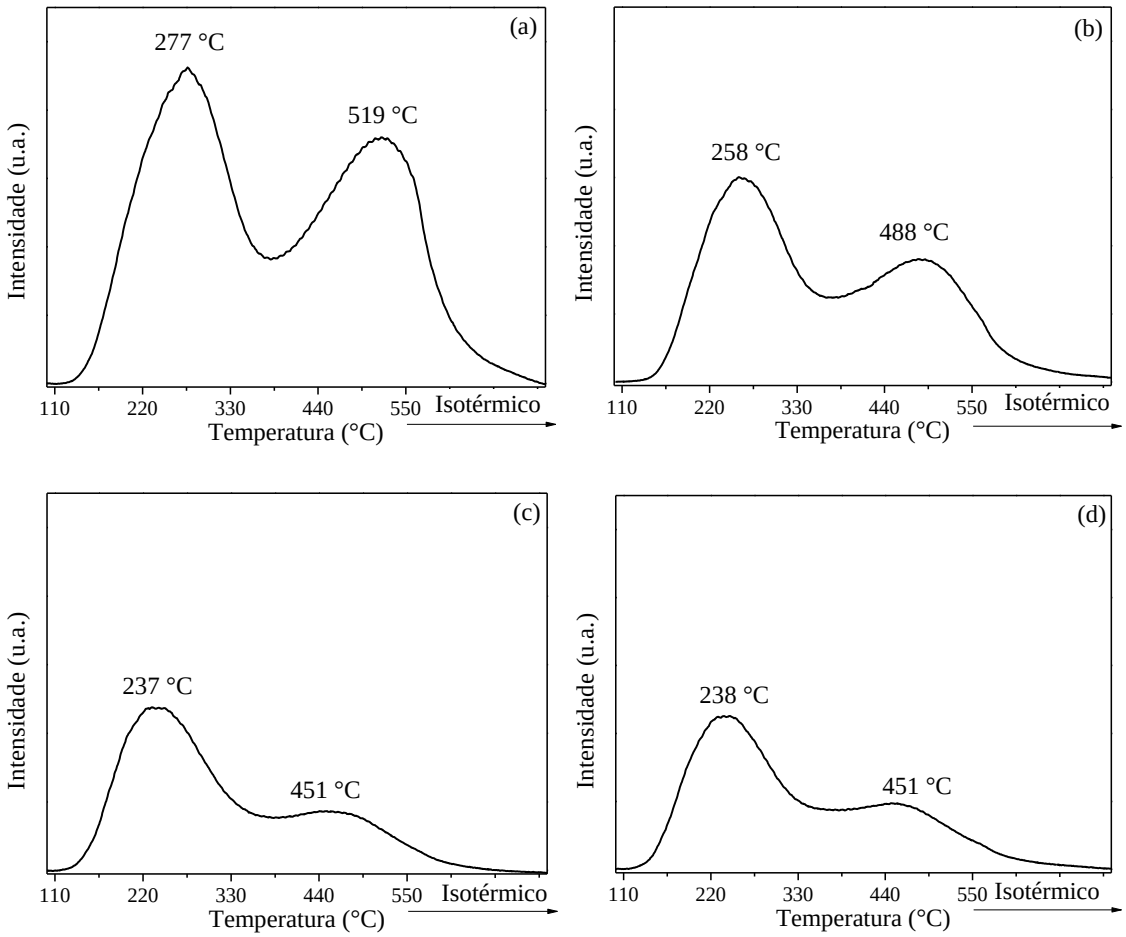

Figura V.5 Perfis de dessorção de NH_3 dos catalisadores: (a) HZ; (b) WZ; (c) PZ; (d) CeZ.

A Tabela V.7 mostra a distribuição da acidez do catalisador de acordo com a força dos sítios ácidos. A acidez total foi reduzida significativamente pela adição dos promotores. No caso da WZ, houve a redução da densidade total dos sítios ácidos, mas foi mantida a mesma proporção entre eles observada para a HZ. Nos catalisadores PZ e CeZ, essa razão não foi mantida e a densidade de sítios ácidos fracos foi maior que a

densidade dos sítios ácidos fortes. Hajimirzaee *et al*. (2015) também observaram que a adição de P promove um aumento da densidade de sítios ácidos fracos e uma diminuição dos sítios ácidos fortes em relação à HZSM-5 original.

Tabela V.7 Propriedades ácidas dos catalisadores.

Amostra	HZ	WZ	PZ	CeZ
Sítios ácidos fracos (µmol NH_3/g)	704 (34,3)	305 (31,0)	448 (53,6)	524 (49,2)
Sítios ácidos moderados (µmol NH_3/g)	378 (18,4)	154 (15,7)	163 (19,5)	174 (16,4)
Sítios ácidos fortes (µmol NH_3/g)	970 (47,3)	524 (53,3)	226 (27,0)	366 (34,4)
Sítios ácidos totais (µmol NH_3/g)	2052	983	836	1064

Entre parênteses estão as percentagens de cada tipo sítio.

Os sítios ácidos fracos promovem as reações de alquilação e metilação de etileno em propileno, sendo altamente desejados no catalisador (TARAMASSO, 1980 *apud* YANG *et al.*, 2012; ZHU *et al.*, 2008). Por outro lado, os sítios ácidos fortes catalisam as reações de transferência de hidrogênio, oligomerização, ciclização, que tem grande influência na desativação do catalisador (SALLA *et al.*, 2005; ZHU *et al.*, 2008; GONZÁLES *et al.*, 2009; SONG *et al.*, 2010).

V.1.6 Decomposição de n-propilamina à temperatura programada (TPD-$C_3H_7NH_2$)

O resultado da análise de decomposição de n-propilamina à temperatura programada estão descritos na Tabela V.8. É possível perceber a promoção com fósforo, cério e tungstênio provocou uma redução da densidade de sítios ácidos de Brønsted. Segundo Mores *et al.* (2011), os sítios ácidos de Brønsted favorecem a formação de espécies de coque maiores e aumentam sua taxa de formação. Nesse aspecto, as zeólitas PZ e WZ são superiores às HZ e CeZ.

Tabela V.8 Densidade de sítios de Brønsted dos catalisadores.

Catalisador	Densidade de sítios de Brønsted (µmol de propileno/g)	Densidade de sítios de Brønsted (µmol de propileno/m^2)
HZ	2011	5,70
WZ	1451	4,15
PZ	1460	5,57
CeZ	1851	7,29

A Figura V.6 mostra a relação entre a acidez de Brønsted, medida via TPD de n-propilamina, e a configuração do alumínio na rede (calculada a partir do resultado da FRX). Pode-se perceber que não há uma relação de linearidade quando se consideram apenas os alumínios tetraédricos clássicos, mas essa relação existe em relação a soma dos alumínios tetraédricos clássicos com os alumínios tetraédricos distorcidos. Esse resultado está de acordo com o obtido por Caiero *et al.* (2006).

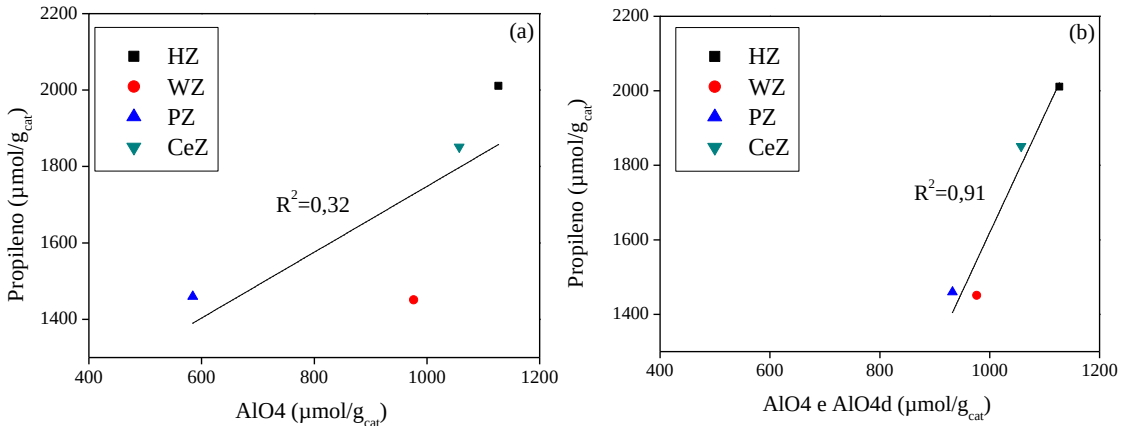

Figura V.6 Relação entre acidez e a configuração do alumínio na rede: (a) alumínio tetraédrico clássico; (b) alumínio tetraédrico clássico e distorcido.

V.2 Testes Catalíticos

V.2.1 Efeito da temperatura

a) Condição: P_{CH3OH} = 12 kPa e MWHSV = 35 h^{-1}

Os efeitos do tempo de reação na conversão de metanol são apresentados na Figura V.7. Verifica-se que o aumento da temperatura favoreceu a desativação dos

catalisadores. A perda de atividade catalítica foi atribuída à deposição de coque nos poros do catalisador que bloqueia o acesso do reagente nos sítios ativos (Hajirmizaee *et al.*, 2015; Mores *et al.*, 2011; Schulz, 2010; Stöcker, 1999; Bibby *et al.*, 1992). A formação de coque é favorecida em altas temperaturas (Dughaither, 2014; Mores *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2005; Aguayo *et al.*, 2002), corroborando os perfis de conversão obtidos. O resultado encontrado está de acordo com Hajirmizaee *et al.* (2015) e Ghavipour *et al.* (2013).

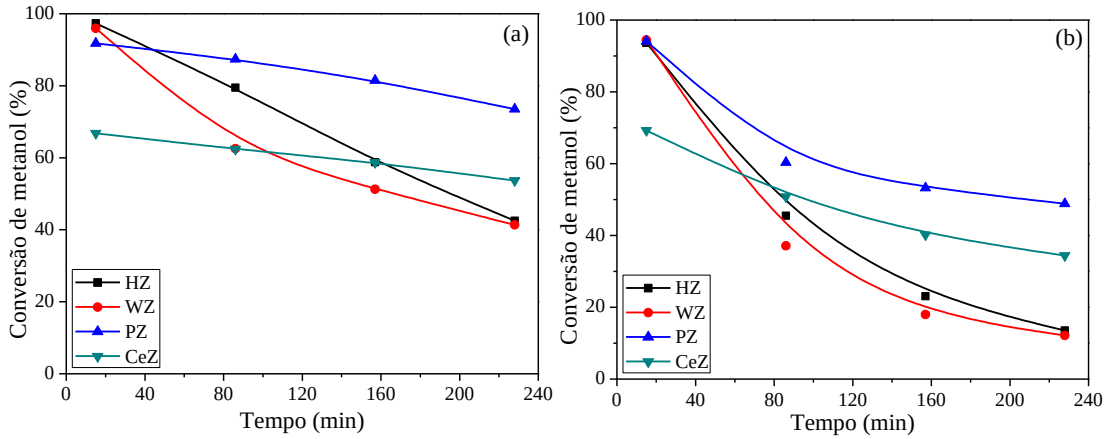

Figura V.7 Conversão de metanol em função do tempo de reação a 12 kPa e 35 h^{-1}: (a) 450 °C; (b) 550 °C.

Os catalisadores HZ e WZ apresentaram as maiores conversões de metanol após 15 minutos, mas desativam muito rapidamente nas condições avaliadas. Esse comportamento foi atribuído à elevada densidade de sítios ácidos fortes destes catalisadores que favorece as reações de oligomerização, ciclização e de transferência de hidrogênio, responsáveis pela formação de coque.

A adição de fósforo aumentou significativamente a estabilidade da zeólita original (Liu *et al.*, 2009). O catalisador PZ apresenta menor quantidade de sítios ácidos fortes por m² (Tabela V.7) e uma menor acidez de Brønsted (Tabela V.8), o que contribui para sua elevada estabilidade. Como mencionado anteriormente, esses sítios ácidos promovem as reações de oligomerização, ciclização e de transferência de hidrogênio, que são responsáveis pela formação de coque e pela conversão das olefinas em parafinas (SONG *et al.*, 2010; GONZÁLES *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2008; SALLA *et al.*, 2005). O resultado encontrado está de acordo com Dias (2014), que constatou que a promoção com fósforo aumentava a estabilidade catalítica.

A zeólita CeZ apresenta as menores conversões iniciais de metanol nas duas temperaturas avaliadas. No entanto, ela apresenta uma pequena desativação ao longo do tempo de reação, principalmente a 450 °C. Tanto a análise de DRX (Tabela V.5) quanto a adsorção física de N_2 (Tabela V.6) indicaram que a presença de Ce está obstruindo os poros e canais do catalisador. Segundo Abubakar *et al.* (2006), a dificuldade de acesso aos poros, causada pelo Ce, pode suprimir reações estericamente dependentes, reduzindo a formação de coque e também a conversão de metanol.

A Figura V.8 apresenta a distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 450 °C e 550 °C. A elevação da temperatura promove o aumento do rendimento de parafinas leves (C1-C3), etileno e de compostos C6+. Esse aumento é causado pela conversão de olefinas leves em produtos indesejados, provocando a redução no rendimento a etileno e propileno. No entanto, também ocorre o craqueamento de hidrocarbonetos pesados em etileno, justificando o aumento do seu rendimento, o que está de acordo com o esquema reacional proposto (Figura III.4) por Sano *et al*. (1992). Esse resultado vai de encontro ao obtido por Kaarsholm *et al.* (2010), que constataram um aumento no rendimento em propileno com o aumento da temperatura de 400 °C para 550 °C. Os autores, no entanto, utilizaram um tempo de contato dez vezes menor, o que justifica a diferença no resultado. Dehertog e Froment (1991) também observaram aumento no rendimento de propileno, mas a faixa de temperatura analisada foi de 320 °C a 400 °C e os catalisadores utilizados possuíam um SAR muito superior (100 e 200).

A HZ apresentou rendimento em propileno maior que em etileno a 450 °C, o que está de acordo com Mentzel *et al.* (2012). Ahmadpour e Taghizadeh (2015), Hadi *et al.* (2014), Liu *et al.* (2009), Bjørgen *et al*. (2007) e Abubakar *et al.* (2006) também obtiveram resultado similar, apesar de usarem HZSM-5 com SAR bem superior. Entretanto, está em desacordo com trabalho de Behbahani e Mehr (2015). Eles, usando uma zeólita com SAR 31,5, encontraram maior rendimento em etileno. Essa diferença foi atribuída a diluição do metanol utilizado em água, o que, segundo Ghavipour (2013), favorece o rendimento em olefinas leves, principalmente em etileno.

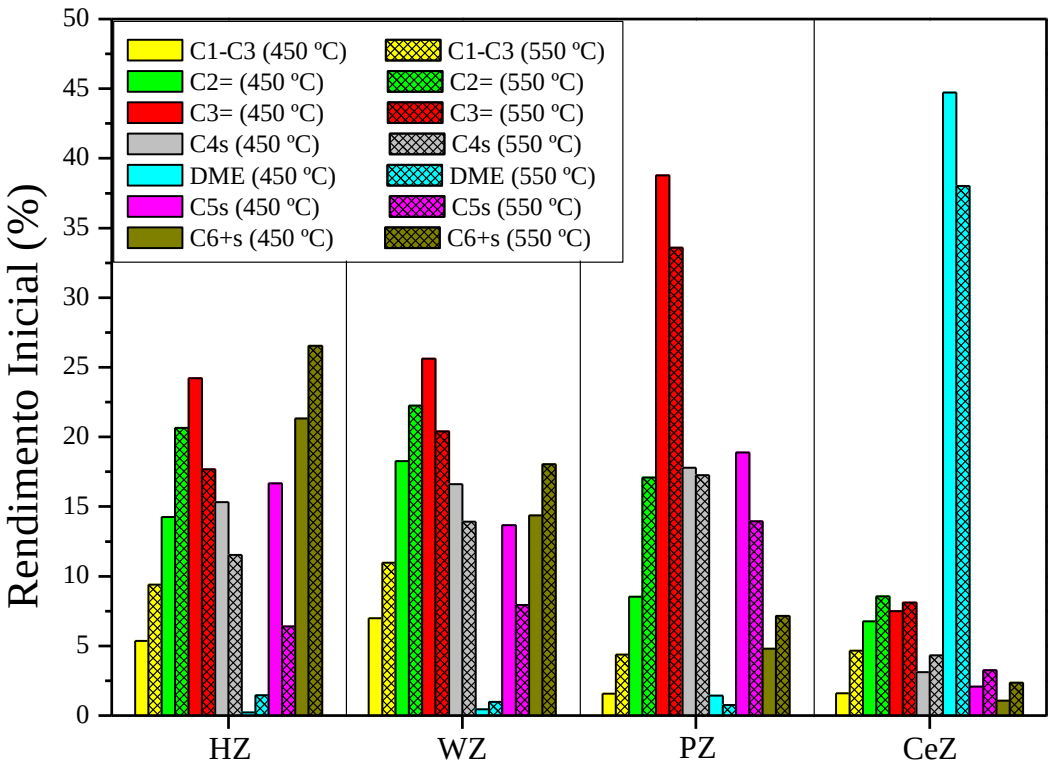

Figura V.8 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 12 kPa e 35 h^{-1}.

O catalisador PZ apresentou maior rendimento em propileno e menor rendimento em compostos C6+s, o que está de acordo com Lee *et al.* (2010), Liu *et al.* (2009) e Abubakar *et al.* (2006). No entanto, em condições similares, Barros (2007) constatou que a impregnação com fósforo (2%) diminuiu a seletividade em propileno e aumentou em etileno. A maior razão propileno/etileno obtida com a impregnação com fósforo corrobora o resultado obtido por Dias (2014). Hadi *et al.* (2014), Liu *et al.* (2009) e Abubakar *et al.* (2006) também obtiveram resultados similares, embora tenham utilizado zeólitas com SAR bem superiores. O resultado também está em desacordo com Kaarsholm *et al.* (2007) que verificaram que a elevação da temperatura de 450 °C para 500 °C resultou em um ligeiro aumento no rendimento em propileno.

Por outro lado, Hadi *et al.* (2014) também constataram que a adição de cério aumentou a seletividade em propileno, o que vai de encontro aos resultados obtidos neste trabalho. No entanto, cabe ressaltar que Hadi *et al*. (2014) empregaram ZSM-5 com razão Si/Al (200) e condições bem distintas das adotadas no presente trabalho. De acordo com a Figura V.8, para o CeZ o metanol foi convertido principalmente a DME e

só uma pequena fração foi transformada em olefinas leves. A distribuição de produtos observada não parece ser compatível com as suas propriedades ácidas. Esta zeólita apresentou a maior densidade de sítios ácidos totais (TPD de NH_3) e maior densidade de sítios de Brønsted (TPD de n-propilamina) dentre os catalisadores com promotores. Portanto, a formação majoritária de DME pode ser atribuída ao bloqueio parcial dos poros e canais pelo Ce dificultando até reações menos dependentes espacialmente como a conversão de DME em olefinas leves. Além disso, possivelmente a menor força ácida dos sítios também contribui para a formação de produtos observada.

A impregnação com tungstênio diminuiu a acidez total e a acidez de Brønsted do catalisador, reduzindo as reações formadoras de coque e diminuindo o rendimento a compostos pesados (C6+s). Houve também um aumento sutil no rendimento em etileno e propileno. O aumento no rendimento em propileno está de acordo com os resultados apresentados por Liu *et al.* (2009). No entanto, esses autores relataram uma diminuição no rendimento em etileno, que não ocorreu neste trabalho.

Os efeitos da temperatura na produtividade acumulada dos principais produtos em função da quantidade acumulada de metanol alimentada (QAMA) estão apresentados nas Figuras V.9 a V.12. Não existem na literatura muitos trabalhos avaliando a produtividade no processo MTO, o que dificulta a comparação dos resultados.

Para a HZ é bem evidente a redução da produtividade acumulada com o aumento da temperatura principalmente para as olefinas leves (Figura V.9). Esse comportamento foi atribuído à maior acidez desse catalisador e, portanto, à maior formação de coque. O aumento da temperatura promove ainda mais a formação de coque diminuindo a conversão de forma acentuada ao longo do tempo de reação (Figura V.7). Este efeito da temperatura na produtividade acumulada da HZ corrobora o resultado obtido por Dias (2014).

Para o catalisador WZ observa-se que a produtividade acumulada de etileno e de produtos C6+s são favorecidas com o aumento da temperatura. No entanto, o efeito inverso foi verificado em relação as produtividades do propileno e do DME. Esse resultado foi atribuído ao favorecimento das reações de crescimento de cadeias observado com o aumento da temperatura (Figura V.7).

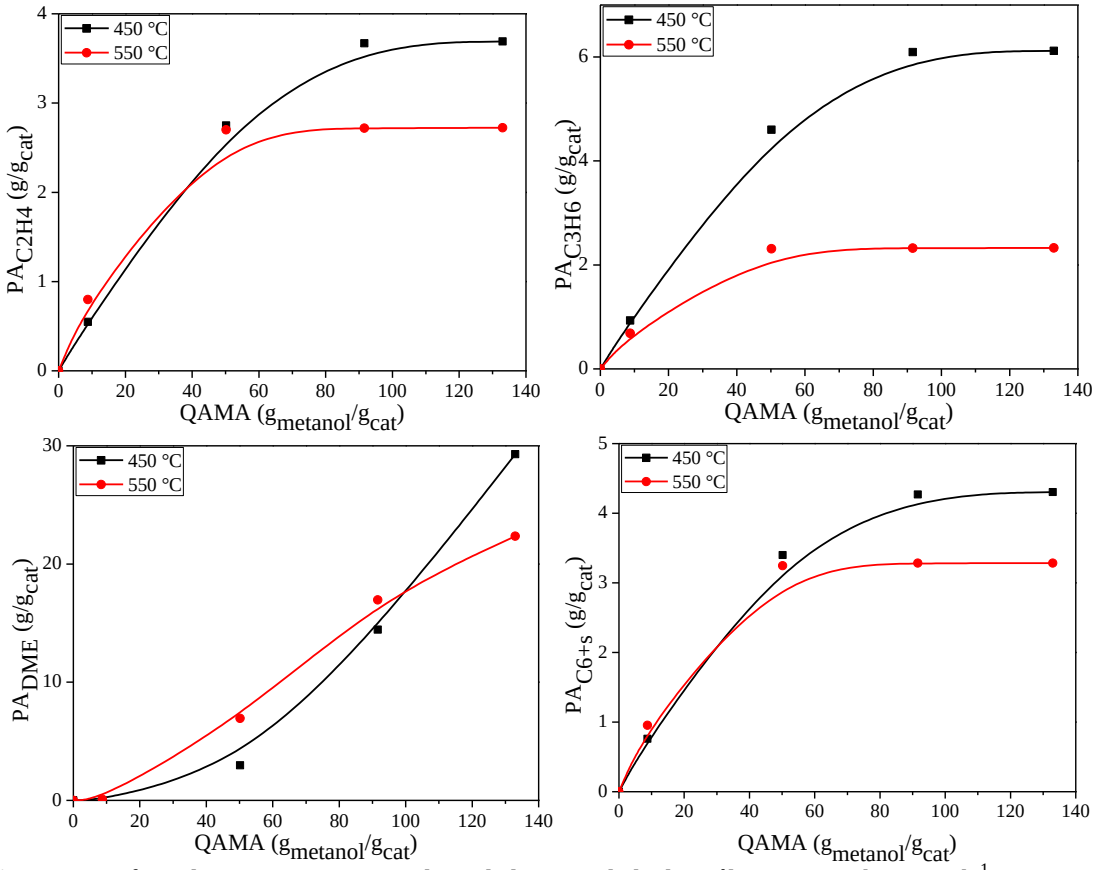

Figura V.9 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita HZ a 12 kPa e 35 h^{-1}.

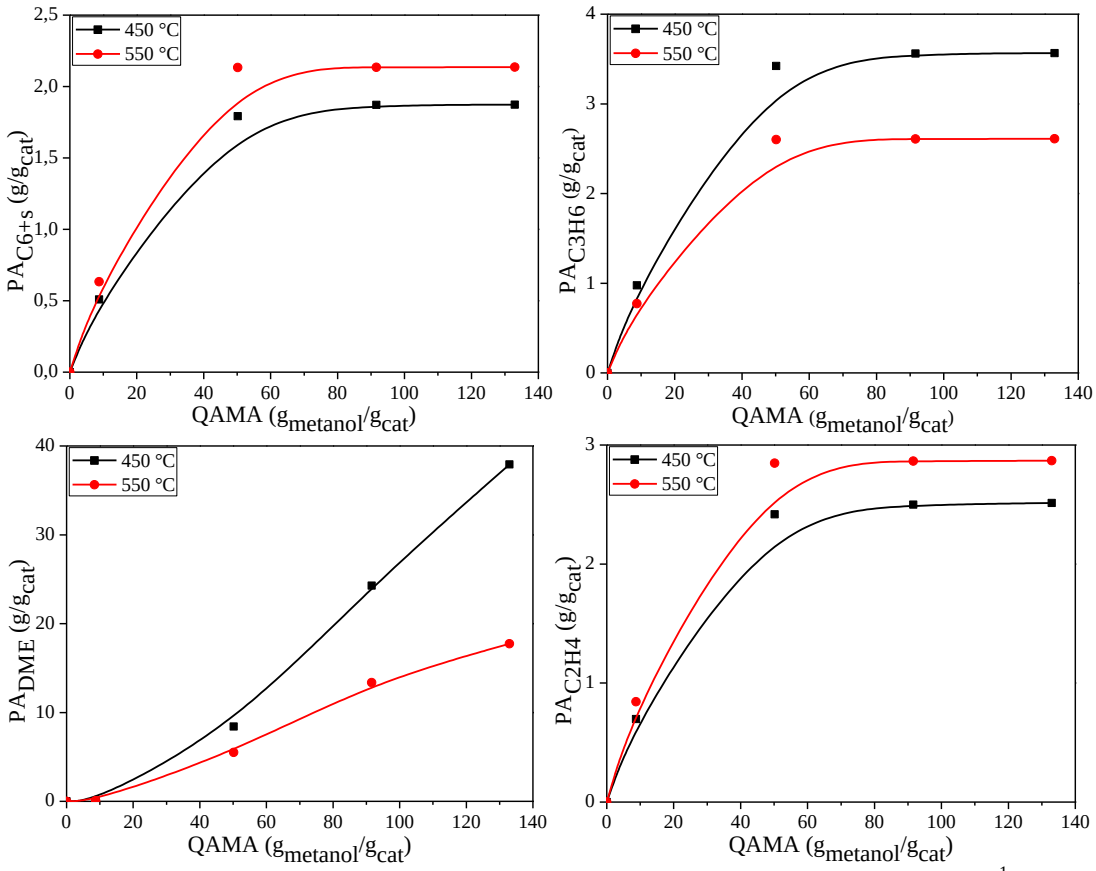

Figura V.10 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita WZ a 12 kPa e 35 h^{-1}.

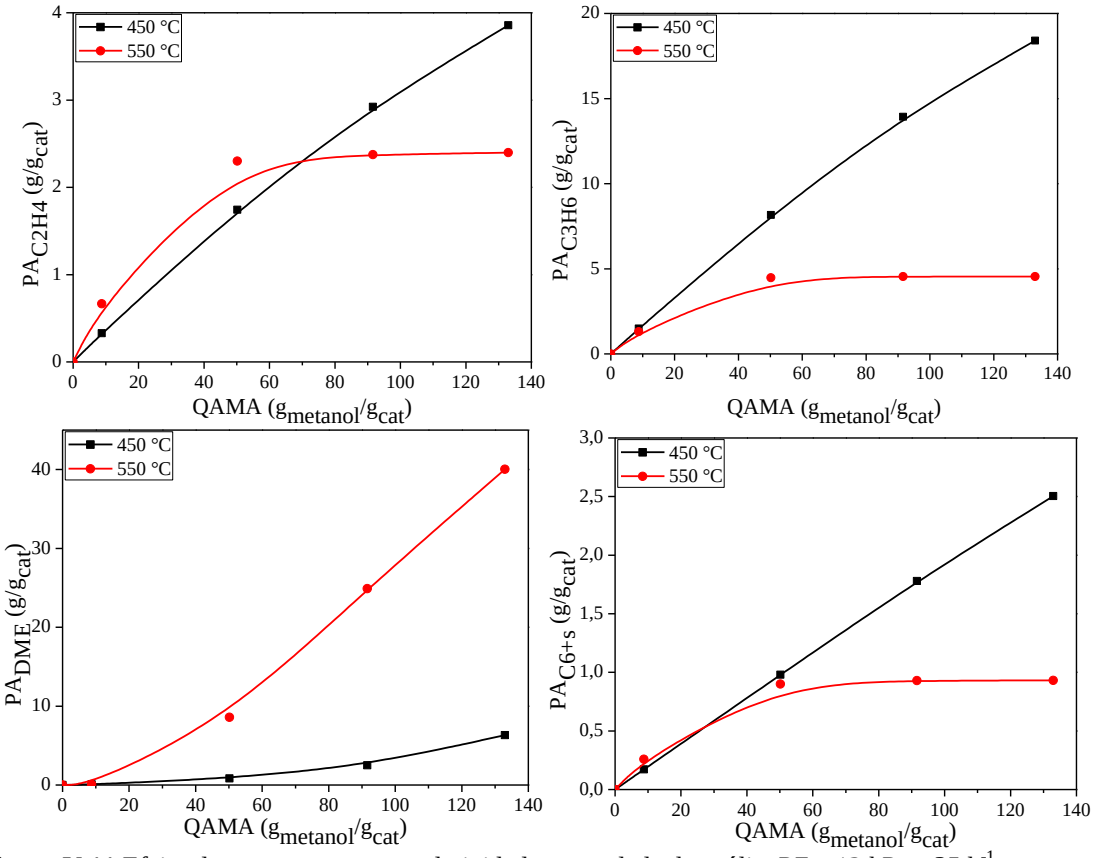

Figura V.11 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita PZ a 12 kPa e 35 h^{-1}.

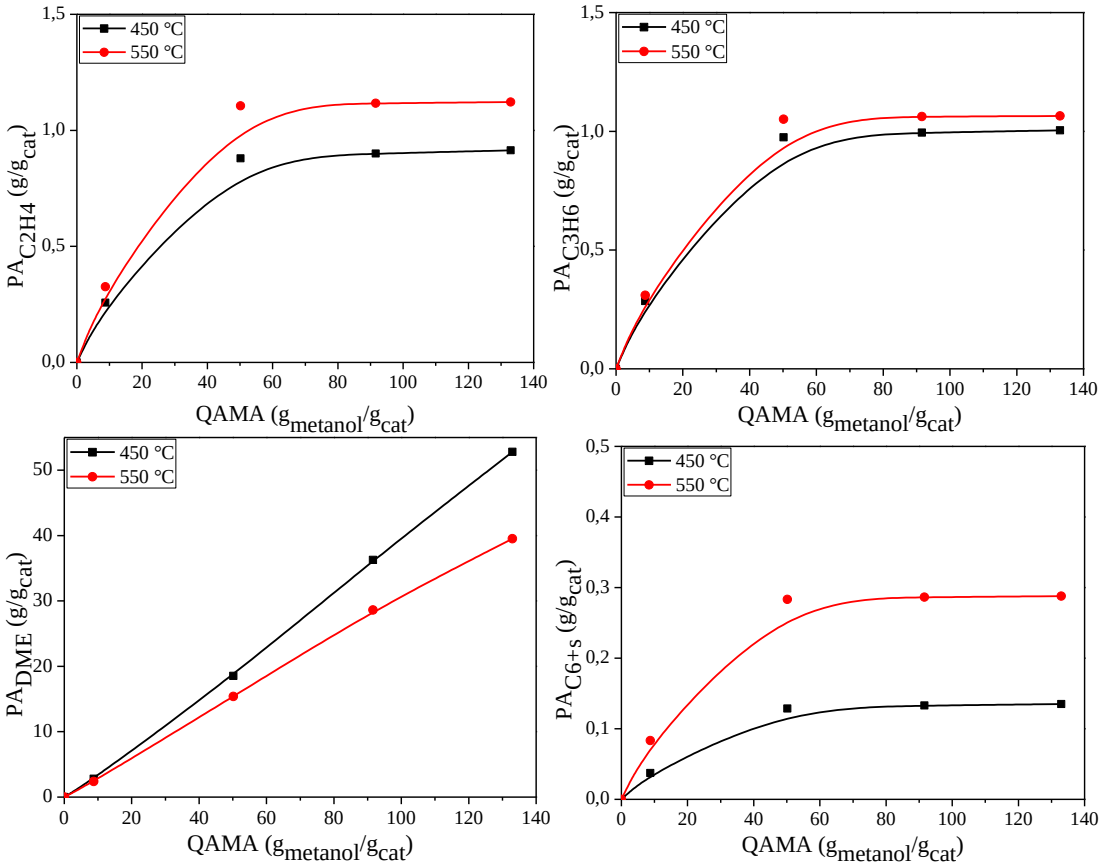

Figura V.12 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 12 kPa e 35 h^{-1}.

Como mencionado anteriormente, a CeZ é tão obstruída estericamente que as suas produtividades acumuladas de etileno e propileno são inferiores às observadas com os demais catalisadores. A elevação da temperatura aumentou ligeiramente a produtividade acumulada em olefinas leves e principalmente a produtos C6+s. Este resultado pode ser explicado pelo favorecimento das reações de oligomerização, ciclização e de transferência de hidrogênio, que são responsáveis pela formação de coque com o aumento da temperatura (SONG *et al.*, 2010; GONZÁLES *et al.*, 2009; ZHU *et al.*, 2008; SALLA *et al.*, 2005).

Considerando o conjunto de resultados pode-se constatar que, o catalisador PZ apresentou a maior produtividade em olefinas leves (3,8 g de C_2H_4/g_{cat} e 18,4 g de C_3H_6/g_{cat}) a 450°C. A zeólita HZ apresentou a maior produtividade em hidrocarbonetos pesados, com 4,3 g de C6+s/g_{cat} a 450 °C. Já o catalisador CeZ foi altamente seletivo a DME formando 52,8 g de DME/g_{cat} também a 450°C. O efeito da adição de W à HZ foi menos evidente que o observado com os demais promotores. A WZ apresentou uma maior produtividade a DME a 450 °C e uma menor produtividade acumulada a C6+s a 550°C em relação à HZ. Face ao exposto, nas condições avaliadas pressão de metanol de 12 kPa e 35 h^{-1} o aumento da temperatura foi prejudicial para a formação de olefinas, em especial, para a formação de propileno, sendo o P o promotor mais indicado.

b) Condição: P_{CH3OH} = 24 kPa e MWHSV = 35 h^{-1}

A Figura V.13 ilustra a variação da conversão ao longo da reação. O efeito da temperatura é similar ao observado na Figura V.7. O catalisador com comportamento mais distinto foi a CeZ, que apresentou uma significativa desativação a 550°C. A maior concentração de metanol na alimentação pode ter facilitado sua difusão pelos bloqueios estéricos, possibilitando que a reação forme coque e causando a desativação deste catalisador.

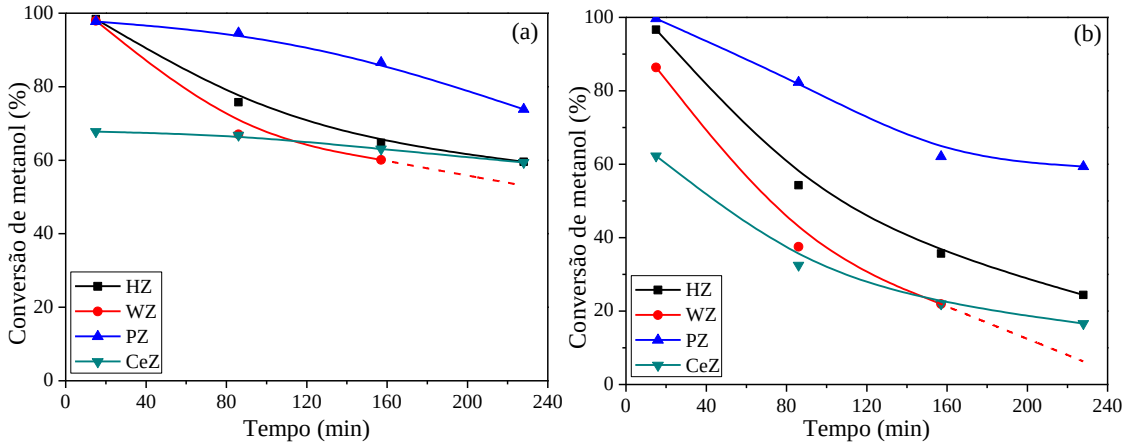

Figura V.13 Conversão de metanol em função do tempo de reação a 24 kPa e 35 h^{-1}: (a) 450 °C; (b) 550 °C.

A Figura V.14 exibe a distribuição de produtos após 15 minutos de reação nas temperaturas avaliadas. Os resultados são bem similares aos apresentados na Figura V.8, indicando que os efeitos da temperatura não se modificam apesar da maior pressão parcial de metanol na alimentação.

As Figuras V.15 a V.18 apresentam as produtividades acumuladas dos principais produtos em função da quantidade metanol alimentada para as temperaturas avaliadas.

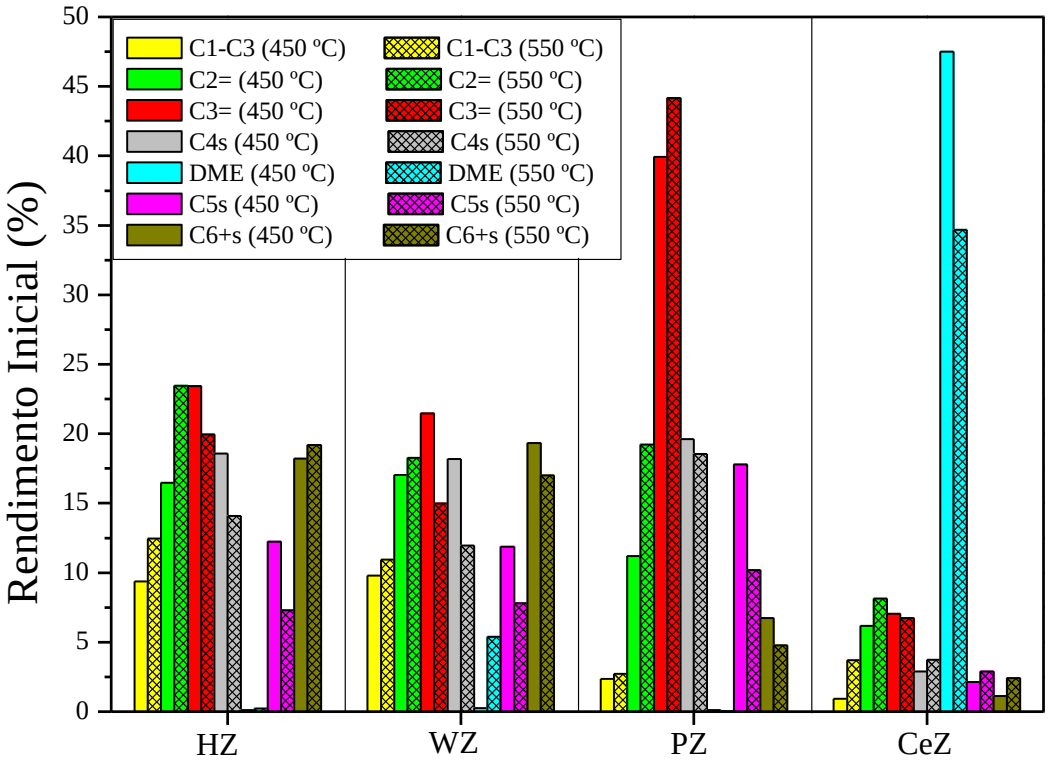

Figura V.14 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 24 kPa e 35 h^{-1}.

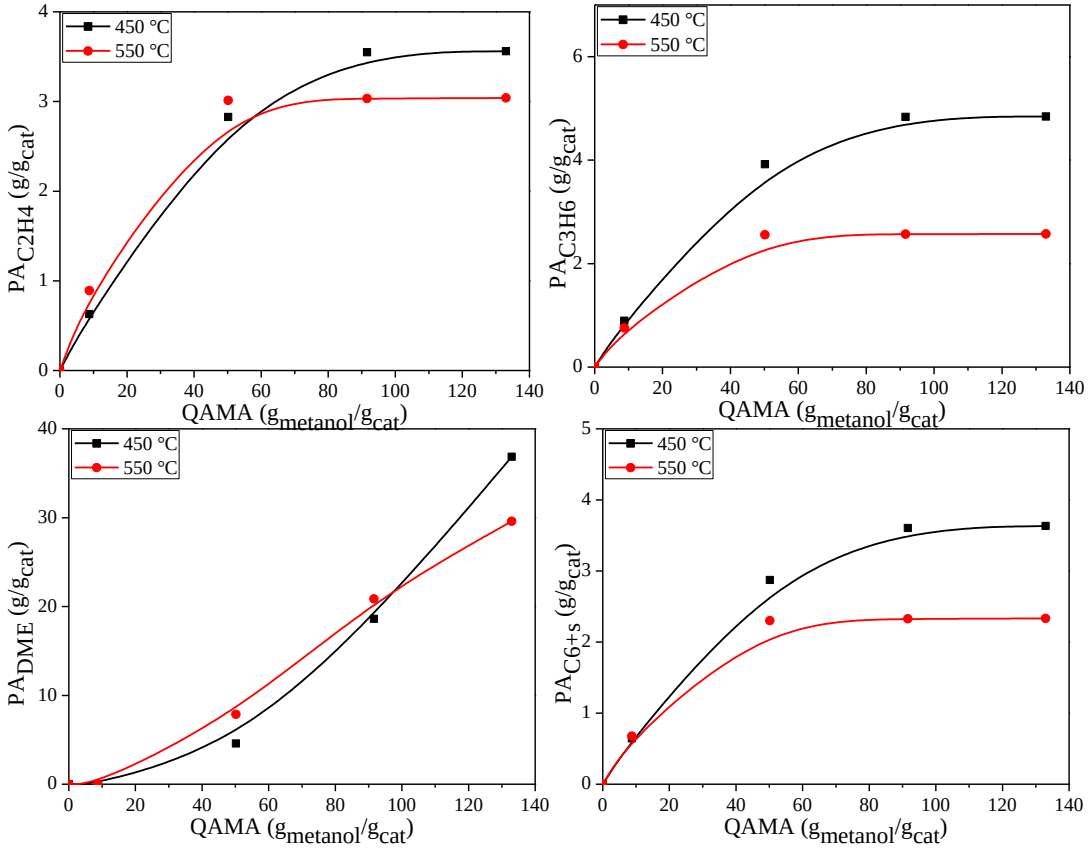

Figura V.15 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita HZ a 24 kPa e 35 h^{-1}.

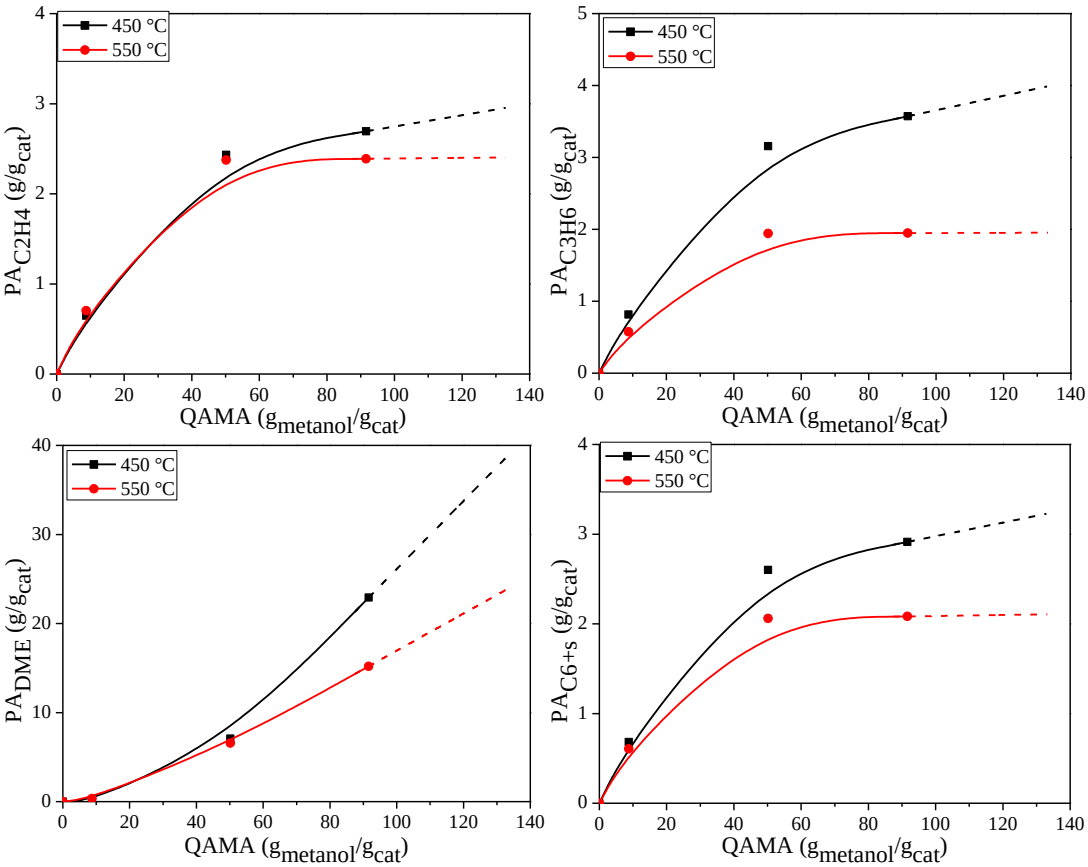

Figura V.16 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita WZ a 24 kPa e 35 h^{-1}.

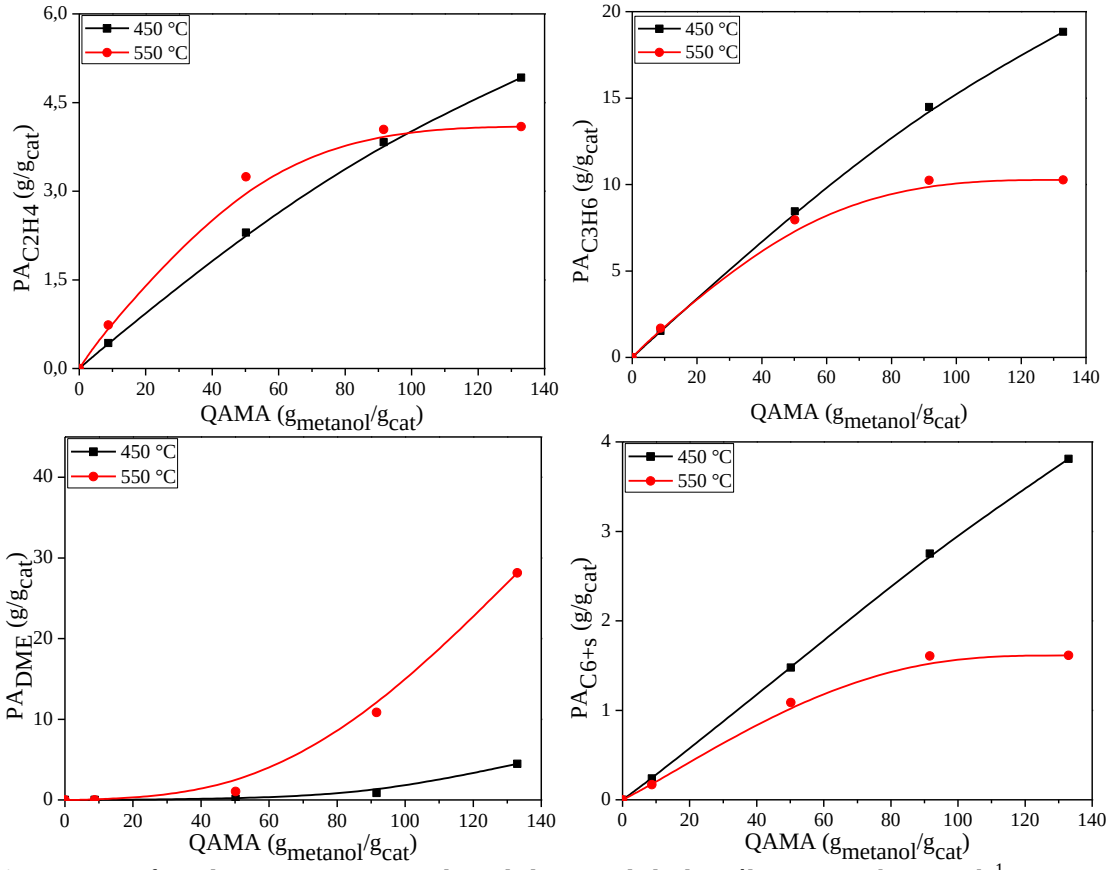

Figura V.17 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita PZ a 24 kPa e 35 h^{-1}.

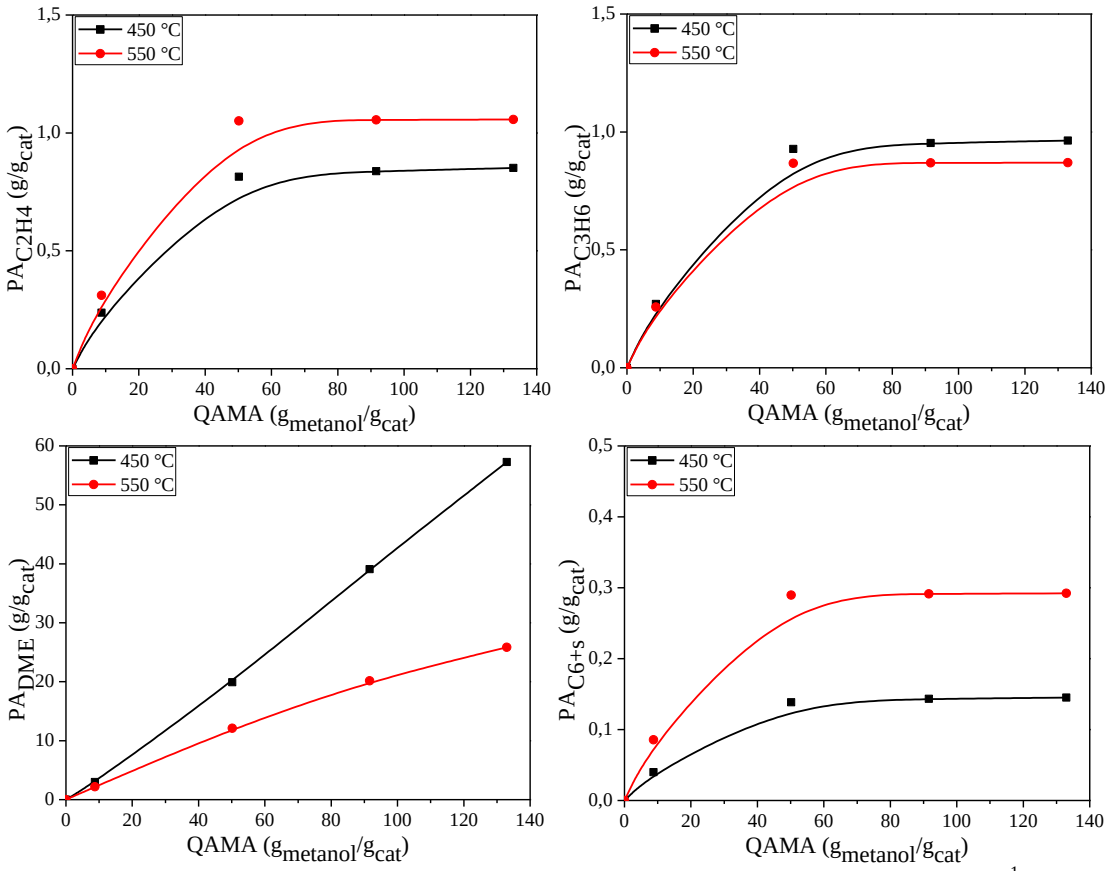

Figura V.18 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 24 kPa e 35 h^{-1}.

Os comportamentos em relação a temperatura foram similares independentemente da pressão parcial de metanol alimentada para os catalisadores HZ, PZ e CeZ. A única zeólita com comportamento distinto é a WZ. Desta vez, ela apresentou uma estabilidade superior a 450 °C, resultando em um aumento nas produtividades acumuladas.

Assim como nos ensaios empregando pressão parcial de metanol igual a 12 kPa e 35 h^{-1}, a zeólita PZ apresenta as maiores produtividades acumuladas em etileno (4,9 g/g_{cat}) e propileno (18,8 g/g_{cat}) a 450 °C. Além disso, desta vez este catalisador também apresenta a maior produtividade acumulada de compostos C6+s (3,8 g/g_{cat}) a 450 °C. A CeZ também foi altamente seletiva a DME formando 57,2 g de DME/g_{cat} a 450°C. A 450 °C, as zeólitas HZ e a WZ exibiram produtividade acumulada de propileno maior que de etileno, mas, novamente, essas produtividades foram inferiores à da PZ.

Similarmente ao constatado para a condição de pressão de metanol de 12 kPa e 35 h^{-1}, a elevação da temperatura foi prejudicial para a formação de olefinas, em especial, para a formação de propileno, sendo o P melhor promotor. As produtividades acumuladas de propileno das duas condições estão muito próximas. Desta forma considera-se superior a condição que também mais favoreceu a formação de etileno: 450 °C, 24 kPa e 35 h^{-1}.

c) Condição: P_{CH3OH} = 18 kPa e MWHSV = 20 h^{-1}

As Figuras V.19 e V.20 apresentam a variação da conversão e a distribuição inicial de produtos para os catalisadores. O comportamento dos catalisadores foi semelhante ao exibido nas Figuras V.13 e V.14. A maior diferença entre as condições anteriores foi a distribuição de produtos da CeZ. O maior tempo de contato facilitou a difusão através dos bloqueios estéricos, favorecendo a conversão do DME em olefinas leves.

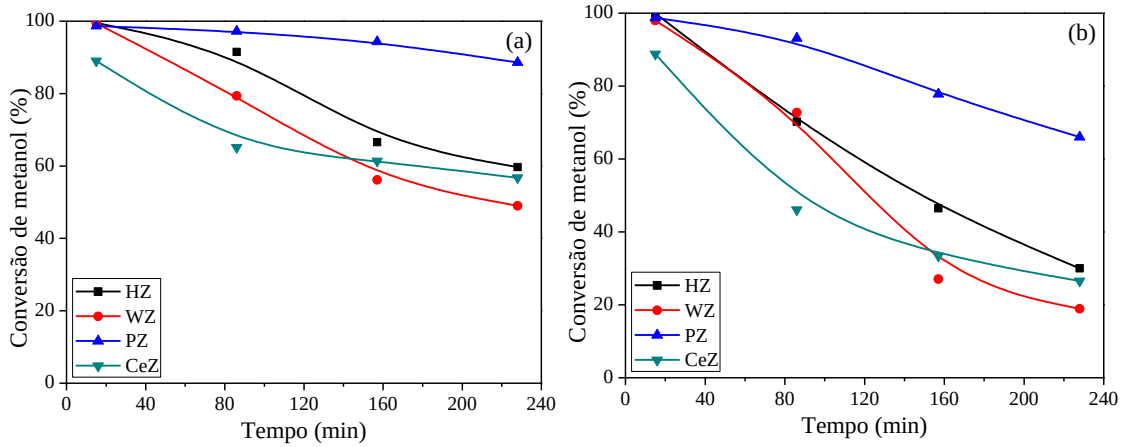

Figura V.19 Conversão de metanol em função do tempo de reação a 18 kPa e 20 h^{-1}: (a) 450 °C; (b) 550 °C.

As Figuras V.21 a V.24 ilustram a produtividade acumulada em função da quantidade de metanol alimentada. O catalisador HZ se comportou de forma bem semelhante ao apresentado nas Figuras V.9 e V.15. A principal diferença está na produtividade acumulada de DME, que é maior a 550 °C. No entanto, a produção de DME seria maior a 450 °C se a reação fosse realizada por um tempo mais longo. Um efeito semelhante ocorre com a produtividade de DME do catalisador WZ e com a produtividade de etileno da zeólita PZ. Os perfis das produtividades acumuladas da CeZ também foram similares aos apresentados anteriormente (Figuras V.12 e V.18).

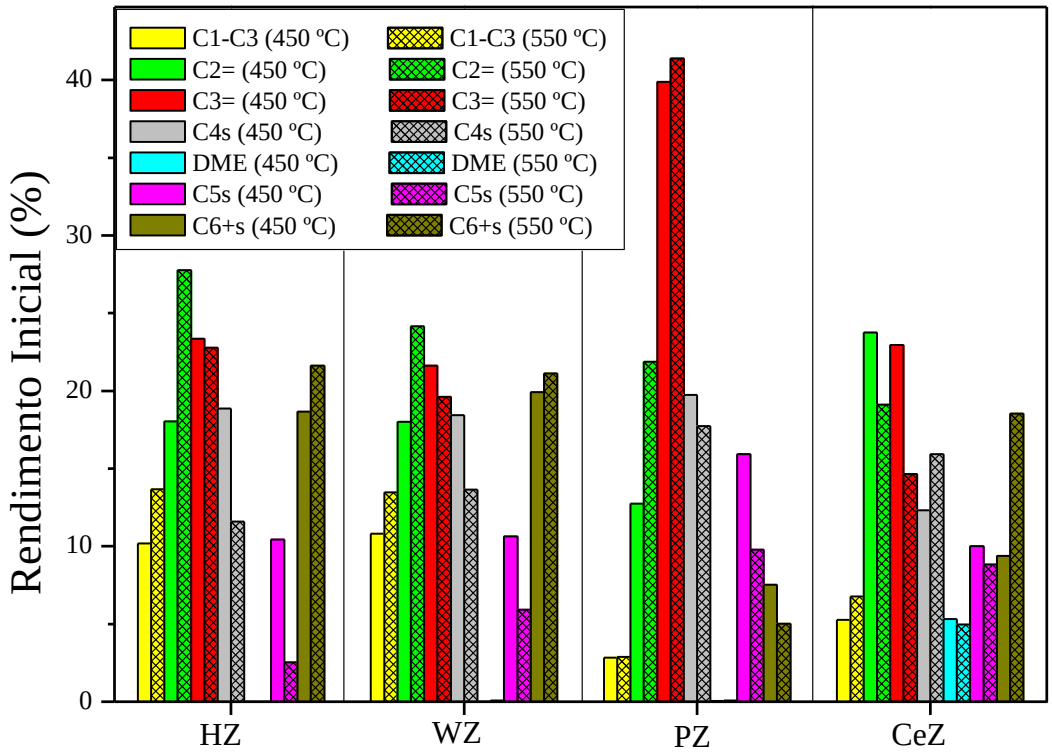

Figura V.20 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 18 kPa e 20 h^{-1}.

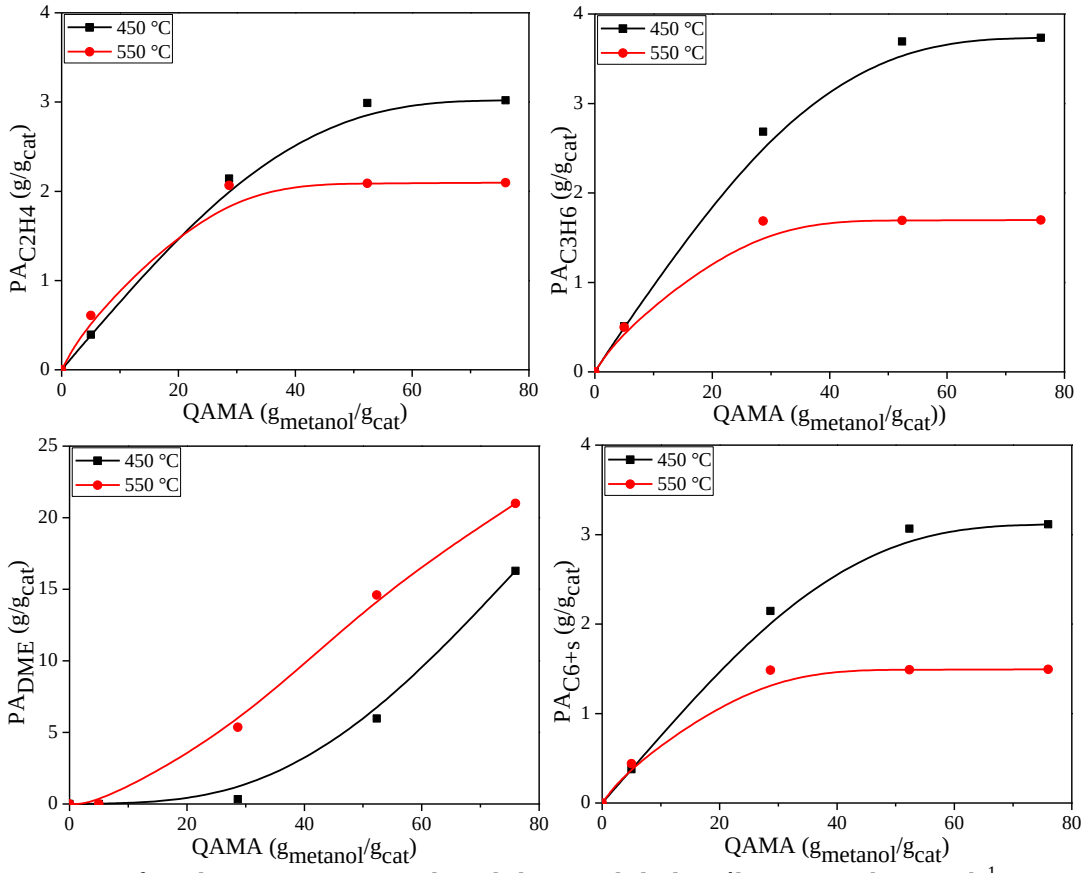

Figura V.21 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita HZ a 18 kPa e 20 h^{-1}.

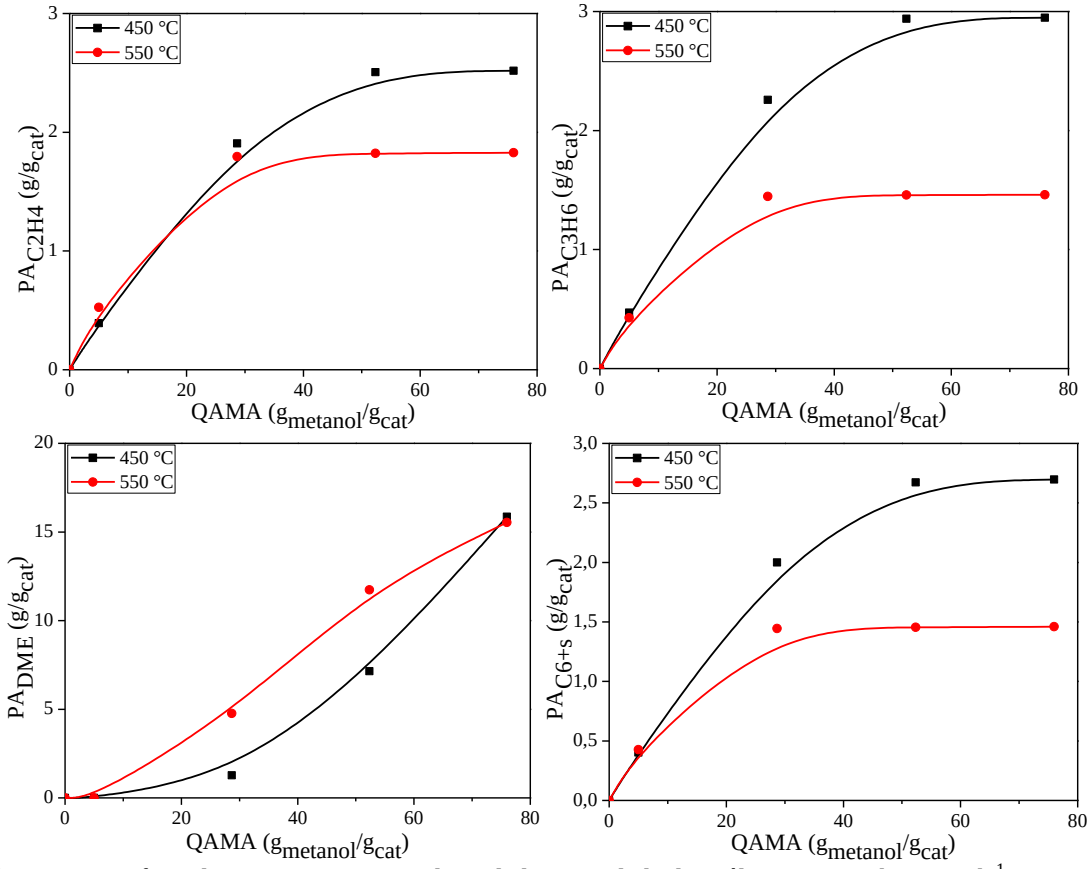

Figura V.22 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita WZ a 18 kPa e 20 h^{-1}.

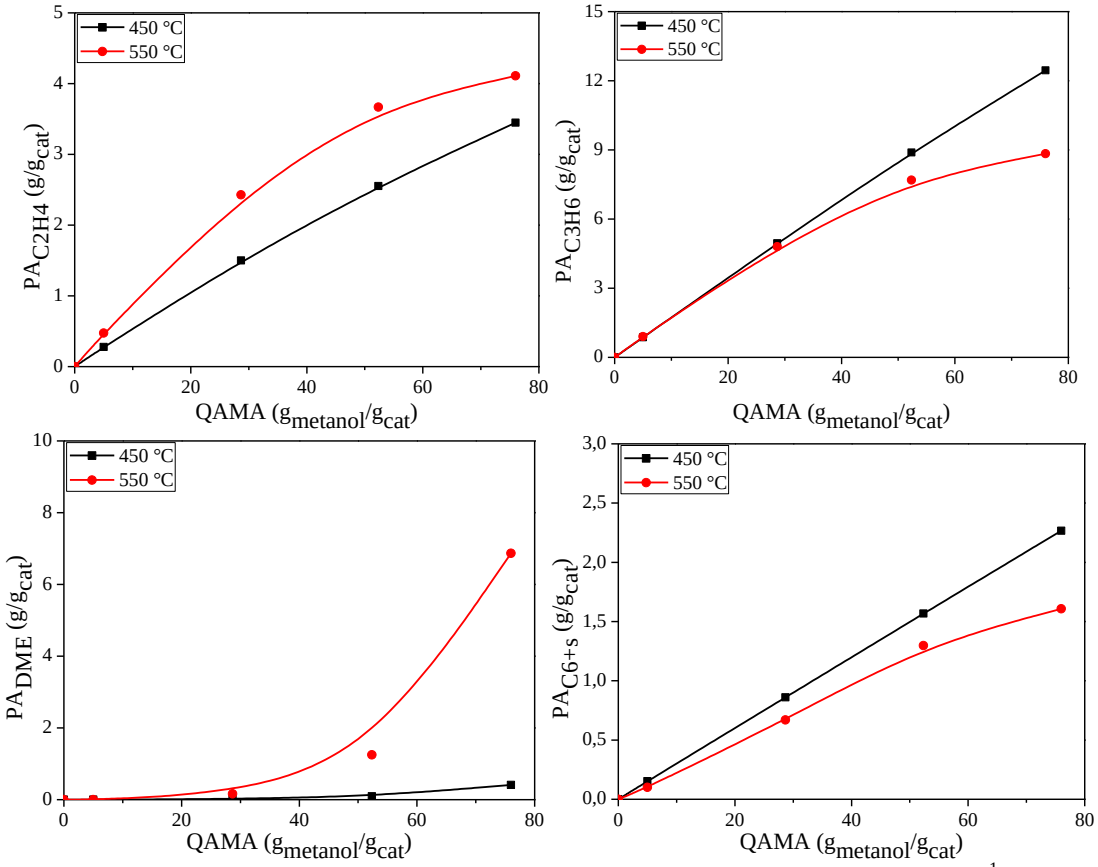

Figura V.23 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita PZ a 18 kPa e 20 h^{-1}.

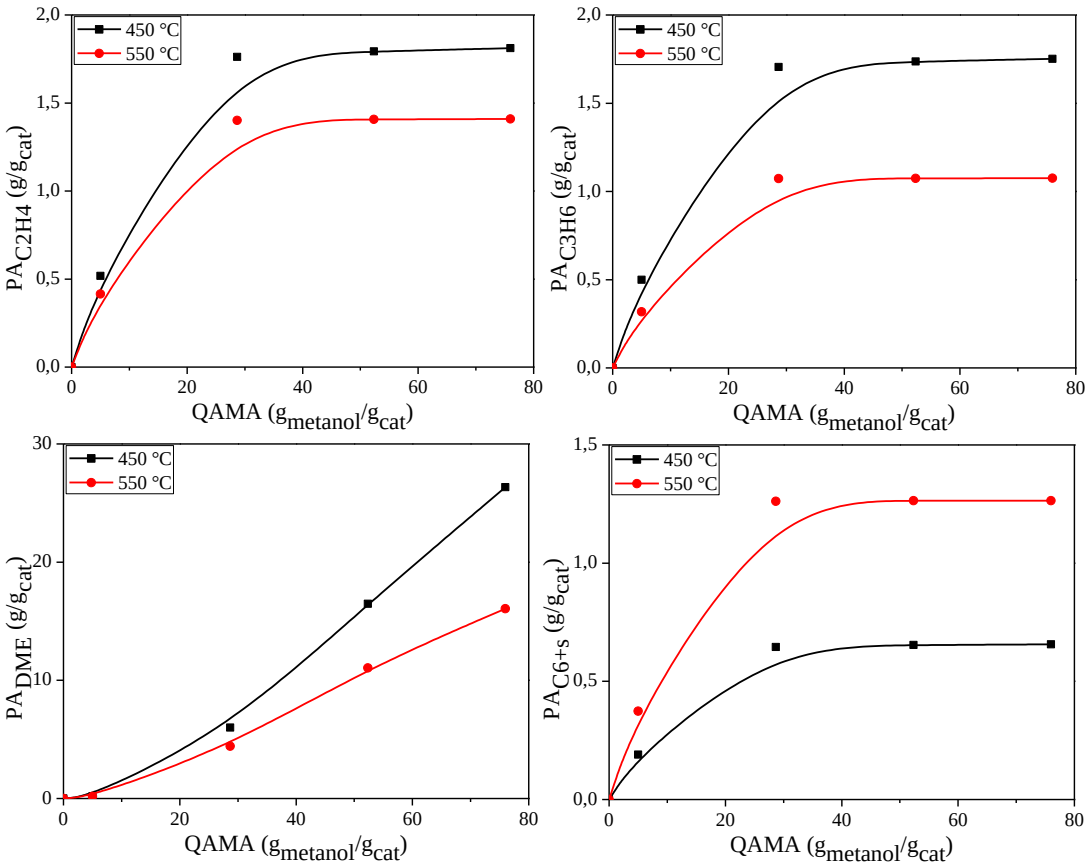

Figura V.24 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 18 kPa e 20 h^{-1}.

Nesta condição, o catalisador PZ foi o que mais produziu etileno (4,1 g/g_{cat}) e propileno (12,4 g/g_{cat}), a 550 °C e 450 °C, respectivamente. As zeólitas HZ e CeZ apresentaram, respectivamente, as maiores produtividades acumuladas em C6+s (3,1 g/g_{cat}) e DME (26,3 g/g_{cat}), ambas a 450°C. A impregnação com W resultou em perda de produtividade acumulada dos quatros produtos analisados em relação à HZ. Nesta condição experimental, o aumento da temperatura também foi prejudicial ao processo à conversão de metanol, pois favoreceu a desativação do catalisador.

d) Condição: P_{CH3OH} = 18 kPa e MWHSV = 50 h^{-1}

Os perfis da conversão de metanol ao longo da reação estão exibidos na Figura V.25. O efeito da temperatura é o mesmo observado nas condições anteriores: diminuição da conversão de metanol com o aumento da temperatura em função do tempo para todos os catalisadores. Como esperado, a desativação é mais intensa a 550 °C.

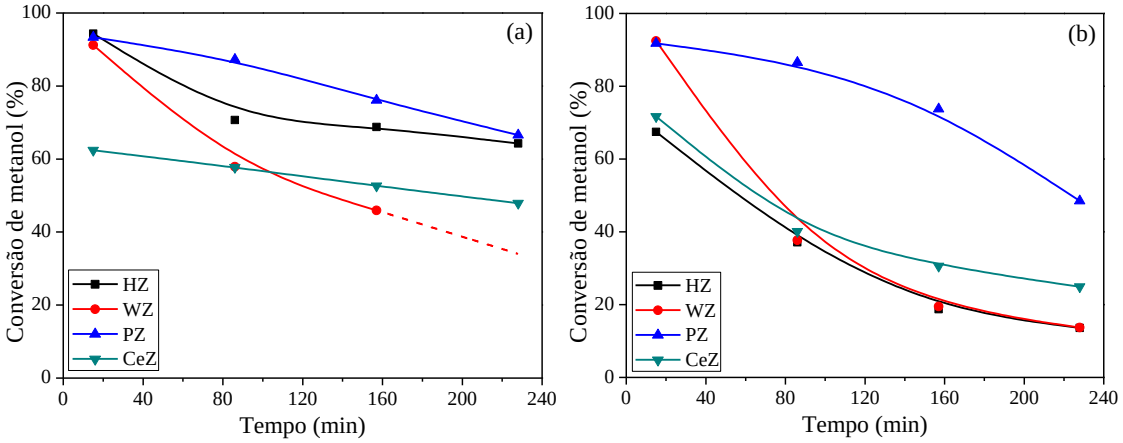

Figura V.25 Conversão de metanol em função do tempo de reação a 18 kPa e 50 h^{-1}: (a) 450 °C; (b) 550 °C.

A Figura V.26 apresenta a distribuição de produtos a 450 °C e 550 °C. Os perfis dos catalisadores WZ, PZ e CeZ são similares aos exibidos anteriormente (Figuras V.8, V.14 e V.20).

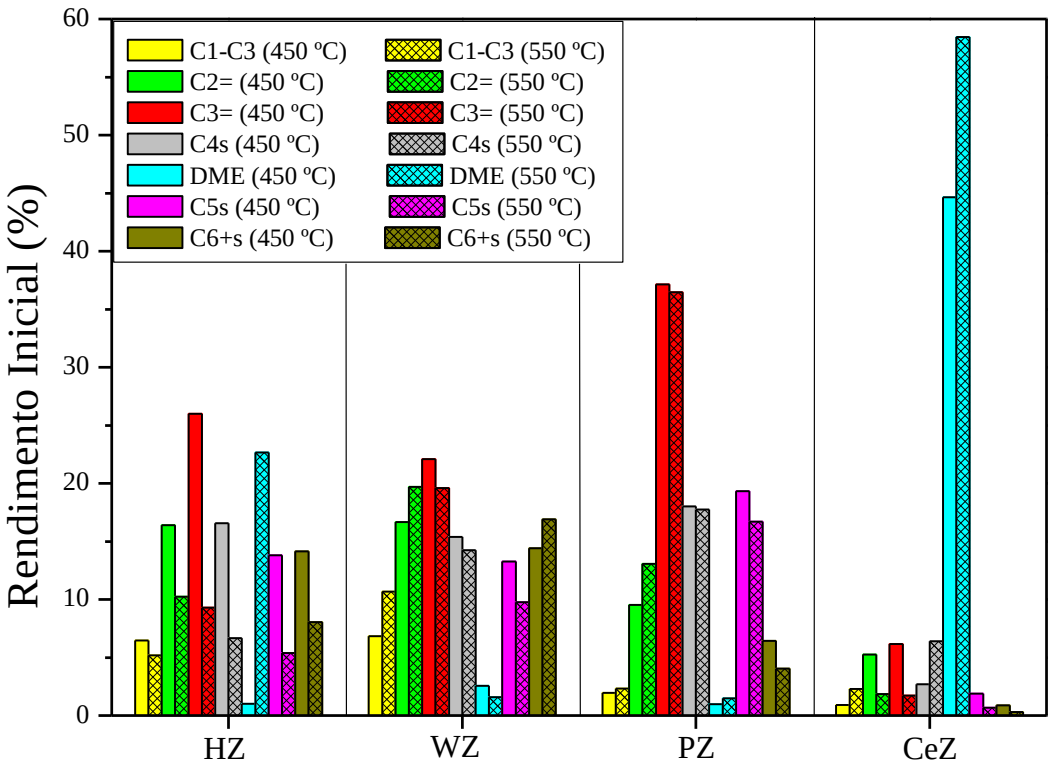

Figura V.26 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 18 kPa e $50h^{-1}$.

A HZ, por outro lado, apresentou comportamento bem distinto. Por apresentar a maior densidade de sítios ácidos fortes, sua desativação é mais significativa. Essa desativação é ainda maior a 550 °C, devido ao favorecimento da formação de coque nessa temperatura (Dughaither, 2014; Mores *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2005; Aguayo *et al.*, 2002). O coque formado dificulta o acesso aos sítios ácidos e, associado ao menor tempo de contato dessa condição, é responsável pela redução dos rendimentos iniciais. A maior velocidade espacial do metanol desfavorece as reações consecutivas, o que é evidenciado pela formação de DME a 450 °C.

As Figuras V.27 a V.30 mostram a produtividade acumulada dos catalisadores a 450 °C e 550°C. Elas são bastante similares às apresentadas nas Figuras V.9 a V.12.

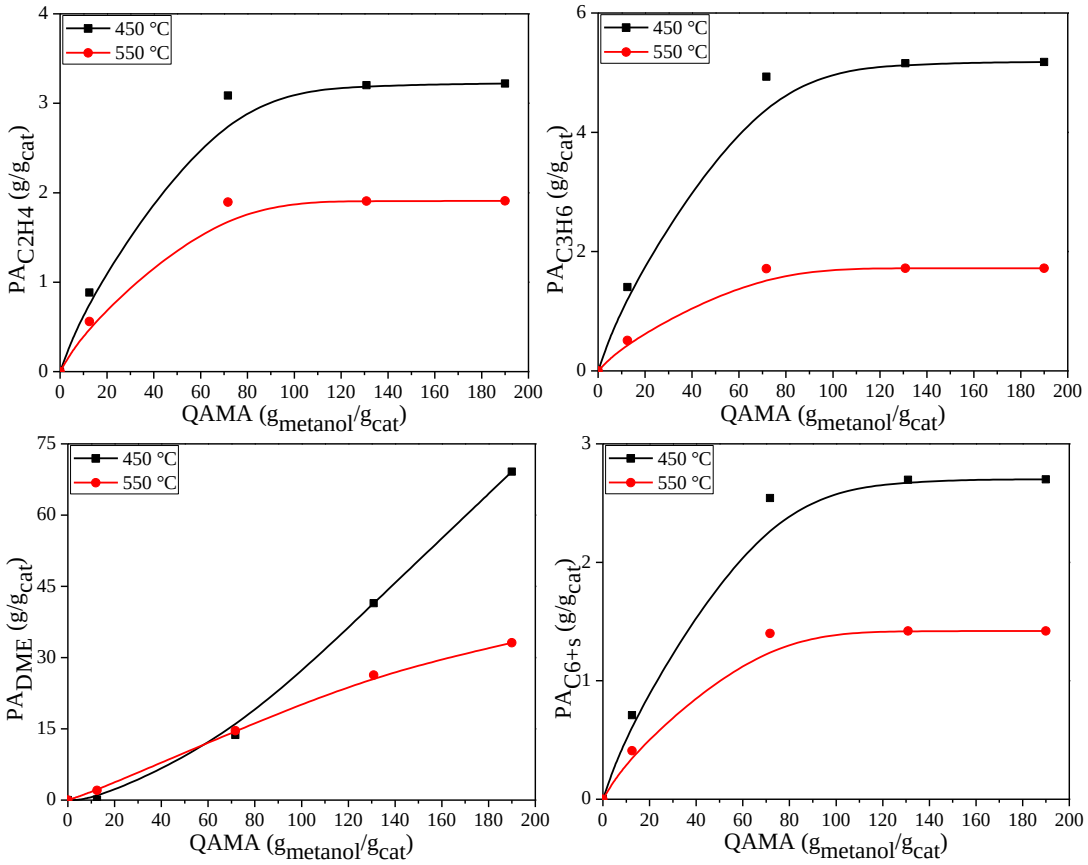

Figura V.27 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita HZ a 18 kPa e 50h^{-1}.

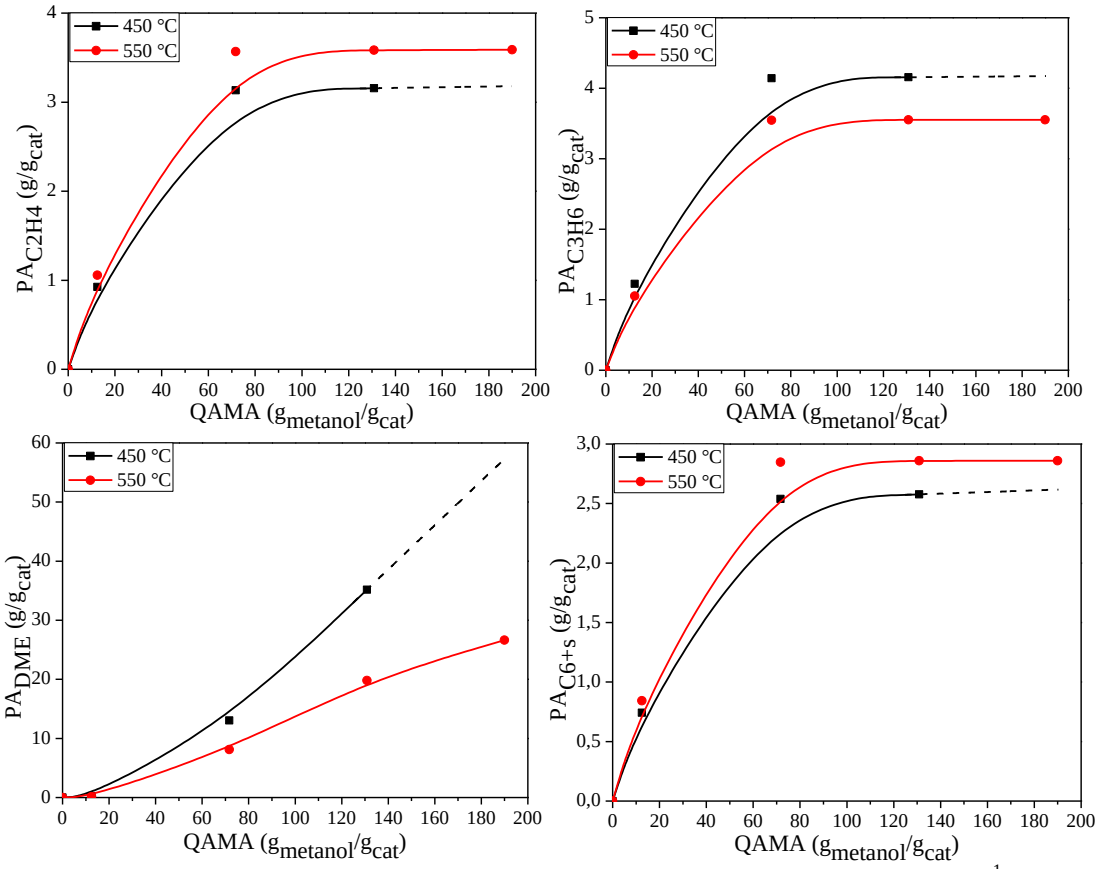

Figura V.28 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita WZ a 18 kPa e 50h^{-1}.

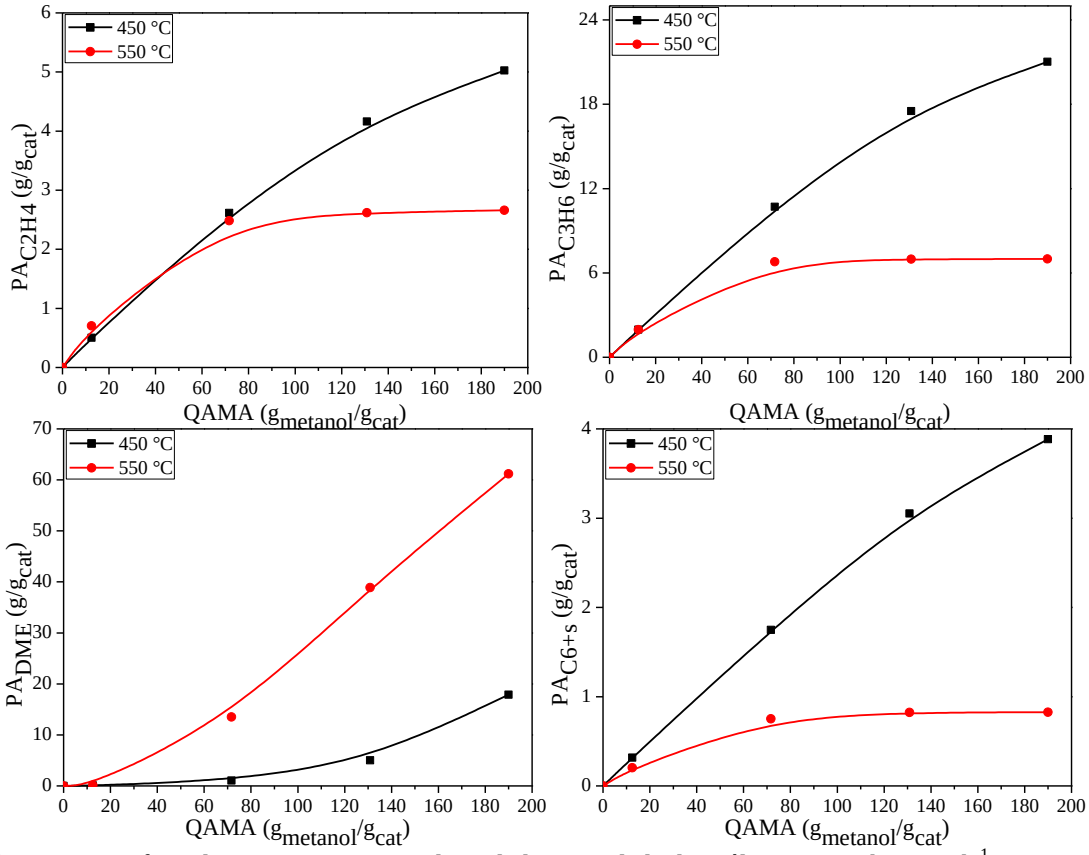

Figura V.29 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita PZ a 18 kPa e 50h^{-1}.

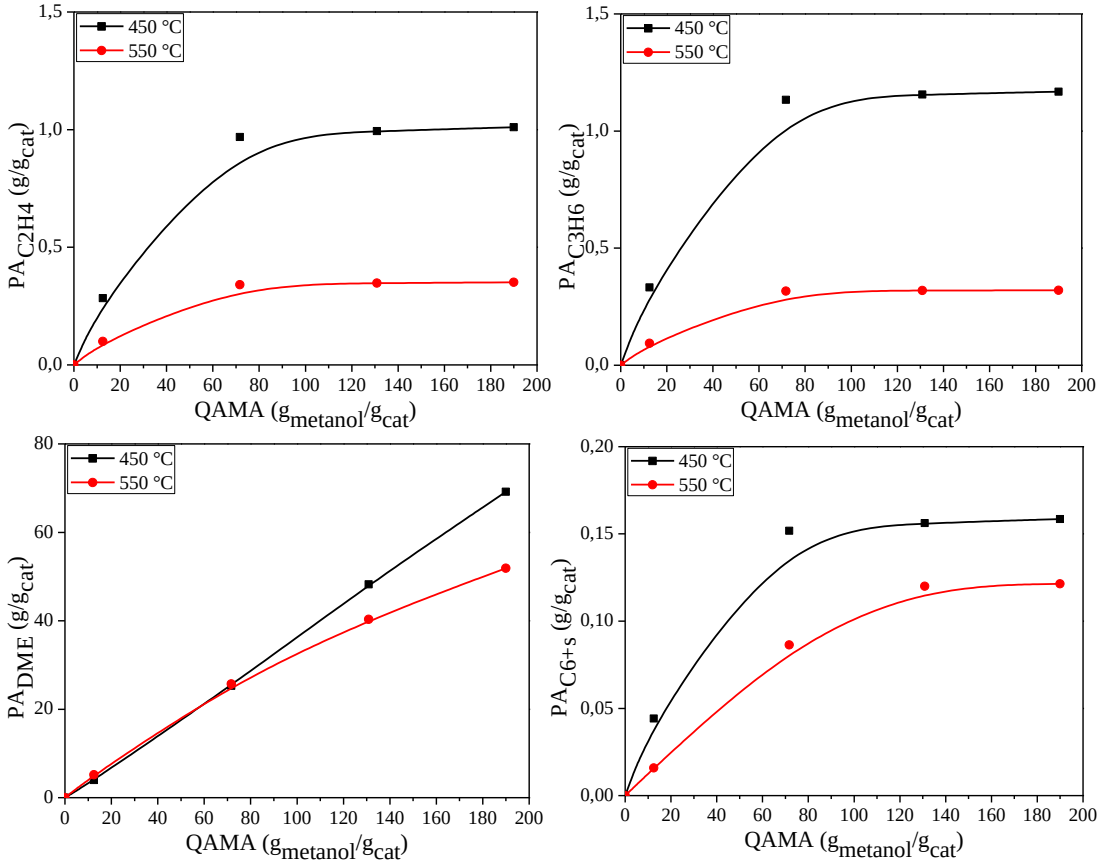

Figura V.30 Efeito da temperatura na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 18 kPa e 50h^{-1}.

Nesta condição, as maiores produtividades foram novamente obtidas a 450 °C. A zeólita PZ, mais uma vez, foi a maior produtora de etileno, propileno e C6+s: 5,0, 21,0 e 3,9 gramas por grama de catalisador, respectivamente. As zeólitas HZ e CeZ produziram mais DME: 69,1 gramas de DME por grama de catalisador. A WZ apresentou bom desempenho mesmo a 550°C, com resultados melhores que àqueles observados para a HZ.

Similarmente, ao constatado para as demais condições testadas, a elevação da temperatura foi prejudicial à formação de olefinas, em especial, à formação de propileno, sendo o fósforo o melhor promotor. O resultado encontrado é similar ao obtido para 18 kPa e 20 h^{-1}.

Melhores resultados de cada condição:

A Figura V.31 compara as maiores produtividades acumuladas de propileno nas quatro condições avaliadas e as produtividades de etileno nessas mesmas condições. A zeólita PZ foi a que mais produziu propileno e etileno a 450 °C, 18 kPa e 20 h^{-1} para todas as quantidades acumuladas de metanol alimentado.

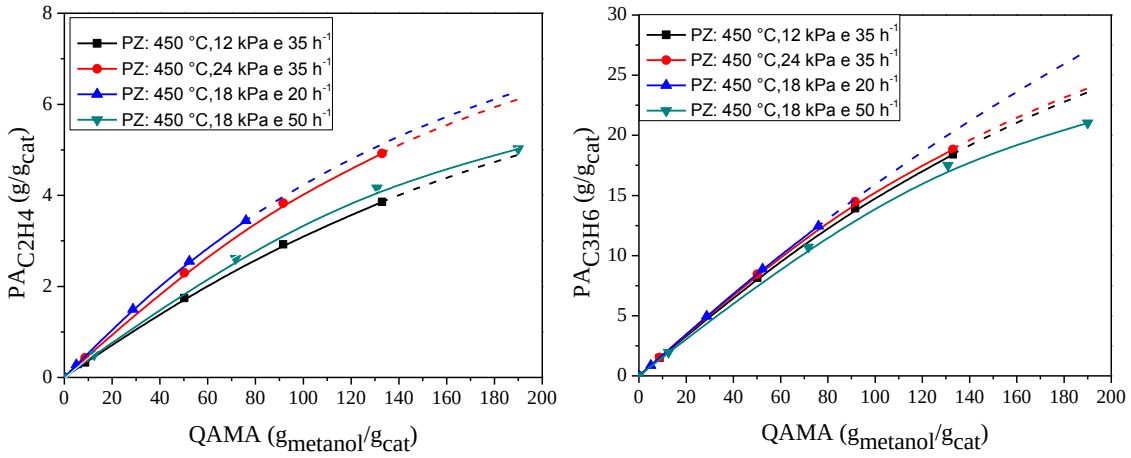

Figura V.31 Comparação entre as maiores produtividades acumuladas de etileno e propileno nas condições testadas.

V.2.2 Efeito da MWHSV

a) Condição: T = 450 °C e P_{CH3OH} = 18 kPa

Os efeitos da MWHSV a 450 °C estão apresentados pelos perfis de conversão de metanol em função da quantidade acumulada de metanol alimentado por massa de catalisador (QAMA) na Figura V.32. Como esperado, o aumento na velocidade espacial

de metanol reduziu a conversão inicial dos catalisadores. Esse efeito foi causado pela diminuição do tempo de contato e está de acordo com os trabalhos de Hajirmizaee *et al.* (2015), Tavan *et al.* (2014), Losch *et al.* (2014), Hadi *et al.* (2014), Freiding e Czarnetzki (2011), Kaarsholm *et al.* (2007), Patcas *et al.* (2005), Benito *et al.* (1996), Gayubo *et al.* (1996), Espinoza (1986). No entanto, a desativação também é mais significativa a 20 h^{-1}. Isso ocorre porque o maior tempo espacial favorece a formação de compostos aromáticos e hidrocarbonetos pesados (Takahashi *et al.*, 2013; Ono *et al.*, 1988), alguns dos principais precursores do coque.

Os catalisadores PZ, CeZ e WZ apresentam comportamentos similares aos exibidos na Figura V.7. Para as duas MWHSV avaliadas a PZ foi a zeólita que apresentou as maiores conversões em função da QAMA, enquanto a CeZ exibiu as menores conversões iniciais. No entanto, a CeZ mostrou a maior estabilidade a 50 h^{-1}. A WZ mostra uma conversão inicial bem elevada, mas desativa rapidamente nas duas MWHSV testadas. Merece ser destacado o comportamento mais estável da HZ a 50 h^{-1}. Esse catalisador, por apresentar a maior força e densidade de sítios ácidos, deveria desativar mais. Entretanto, ele exibe uma conversão final similar à da PZ. Esse comportamento pode ser atribuído à formação de coque. Segundo Ghavipour *et al.* (2013), é possível que o coque formado atue como impedimento estérico, aumentando a seletividade de forma do catalisador. Essa maior seletividade a produtos mais leves reduziria a formação de precursores de coque.

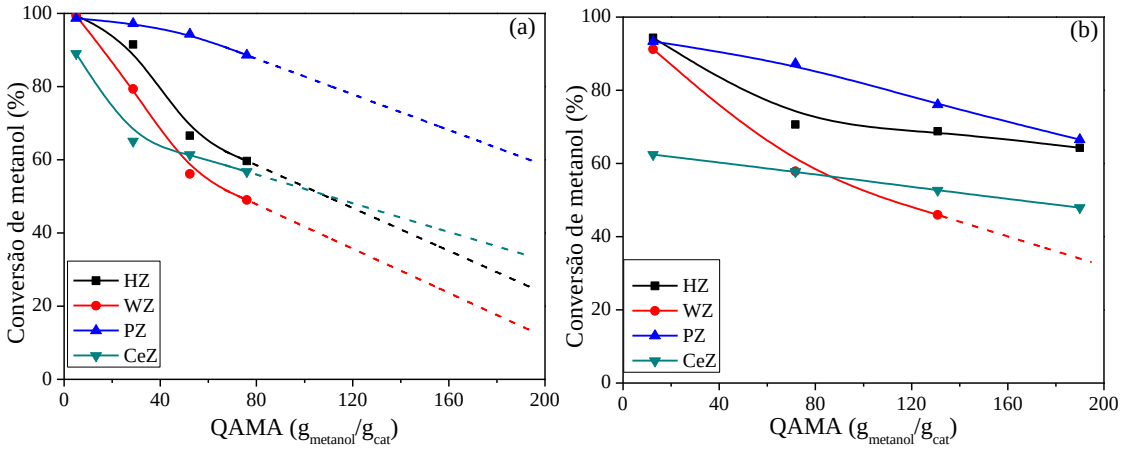

Figura V.32 Conversão de metanol em função da QAMA a 450 °C e 18 kPa: (a) 20 h^{-1}; (b) 50 h^{-1}.

A Figura V.33 apresenta a distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 20 h^{-1} e a 50 h^{-1}. Como esperado, o aumento da MWHSV reduziu os rendimentos em

etileno, parafinas leves e compostos com seis ou mais carbonos e aumentou em propileno e DME. Como foi mostrado no esquema reacional (Figura III.4) proposto por Sano *et al*. (1992), a última etapa da reação é a conversão em parafinas e aromáticos, seguida de formação de coque. Desta forma, estes produtos são beneficiados pelo maior tempo de contato, o que corrobora os trabalhos de Takahashi *et al.* (2013) e Ono *et al.* (1988). O maior tempo de contato também favorece a conversão de DME a olefinas leves, por este motivo, o rendimento em DME foi menor a 20 h^{-1} (Gayubo *et al.*, 1996). A maior conversão de DME também foi responsável pelo aumento no rendimento em etileno a 20h^{-1}. Este resultado está de acordo com os trabalhos de Hadi *et al*. (2014), Kaarsholm *et al.* (2007) e Patcas *et al.* (2005). Por fim, o rendimento em propileno diminui com o maior tempo de contato devido a sua conversão em hidrocarbonetos mais pesados, o que também foi constatado por Hajirmizaee *et al.* (2015).

Para todos os catalisadores o aumento da MWHSV favoreceu a formação de DME. O CeZ foi o catalisador que apresentou as maiores variações nos rendimentos em função da MWHSV. Como já mencionado, este catalisador possui bloqueios estéricos o que dificulta a difusão do DME, desfavorecendo as reações de oligomerização. Com a diminuição do tempo de contato, se torna mais difícil a difusão através do bloqueio dificultando a conversão do DME em olefinas leves.

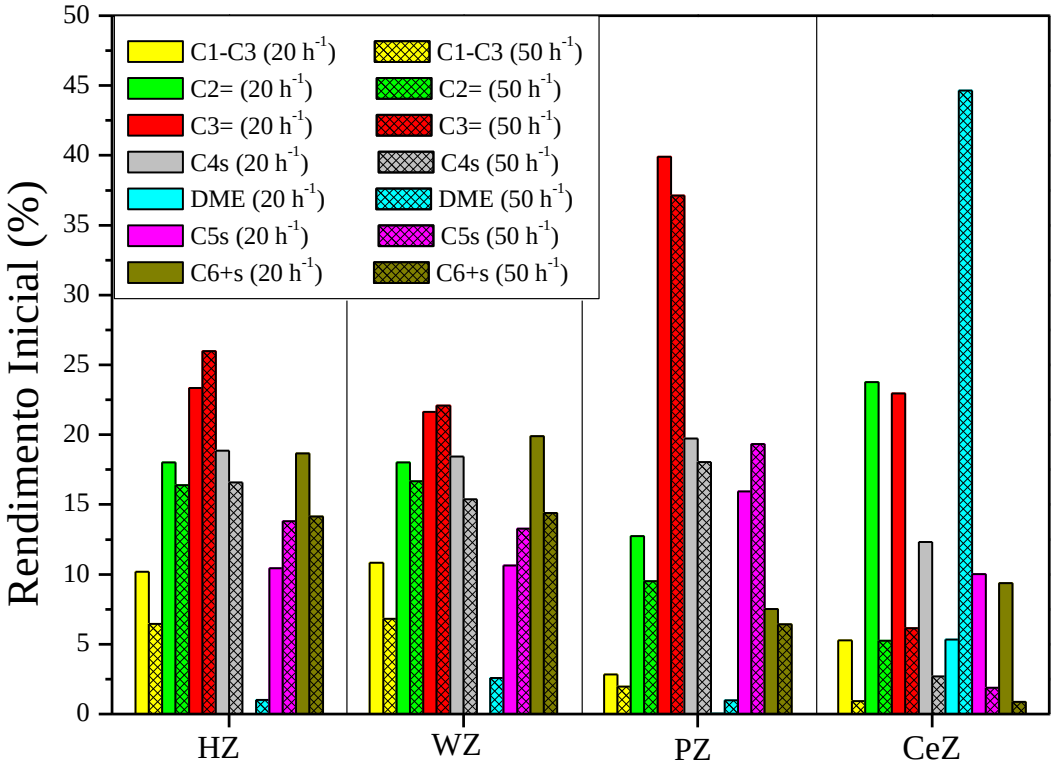

Figura V.33 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 450 °C e 18 kPa.

A PZ apresentou distribuição de produtos similar à da Figura V.8. O aumento da MWHSV provocou a diminuição do rendimento em propileno, o que está de acordo com Hadi *et al*. (2014), Kaarsholm *et al.* (2007) e Patcas *et al.* (2005). Como a PZ é um catalisador que apresenta uma menor força e densidade de sítios ácidos o aumento da MWHSV desfavorece as reações em série que possibilitam o crescimento de cadeia.

Para os catalisadores HZ e WZ, o aumento da MWHSV favoreceu a formação de propileno. Entre eles, a HZ exibiu um rendimento em propileno ligeiramente superior, o que foi atribuído a sua maior acidez. Também pode-se observar uma menor formação de produtos C6+s com o aumento da MWHSV, o que corrobora os perfis de conversão apresentados na Figura V.32 (b).

Os efeitos da MWHSV na produtividade acumulada dos principais produtos em função da QAMA estão exibidos nas Figuras V.34 a V.37.

A HZ não mostrou sua produtividade acumulada de etileno e de DME afetada significativamente pela mudança na velocidade espacial. A produtividade em propileno foi favorecida pelo aumento da velocidade espacial, que tornou o catalisador mais estável. A produtividade acumulada em C6+s foi superior em 20 h^{-1}, comprovando que o maior tempo de contato favorece a formação de hidrocarbonetos pesados.

A produtividade acumulada de DME da zeólita WZ não foi influenciada pela variação da velocidade espacial. Já a formação de olefinas leves, em especial de propileno, foi favorecida pelo aumento da MWHSV, o que foi atribuída a maior estabilidade do catalisador. Por outro lado, a maior produtividade acumulada em C6+s foi obtida a 20 h^{-1}, o que reforça a ideia de que o maior tempo de contato favorece a formação de hidrocarbonetos pesados.

Para a PZ, a diminuição da velocidade espacial aumentou a produtividade acumulada em etileno, propileno e C6+s. Como a PZ é o catalisador com menor densidade e força dos sítios ácidos, a menor velocidade espacial favorece a conversão de metanol em olefinas leves.

A CeZ apresentou maiores produtividades acumuladas de etileno, propileno e C6+s em 20 h^{-1}. Esse resultado já era esperado, pois, como foi visto na Figura V.33, o bloqueio estérico da CeZ minimiza todos os rendimentos, exceto em DME.

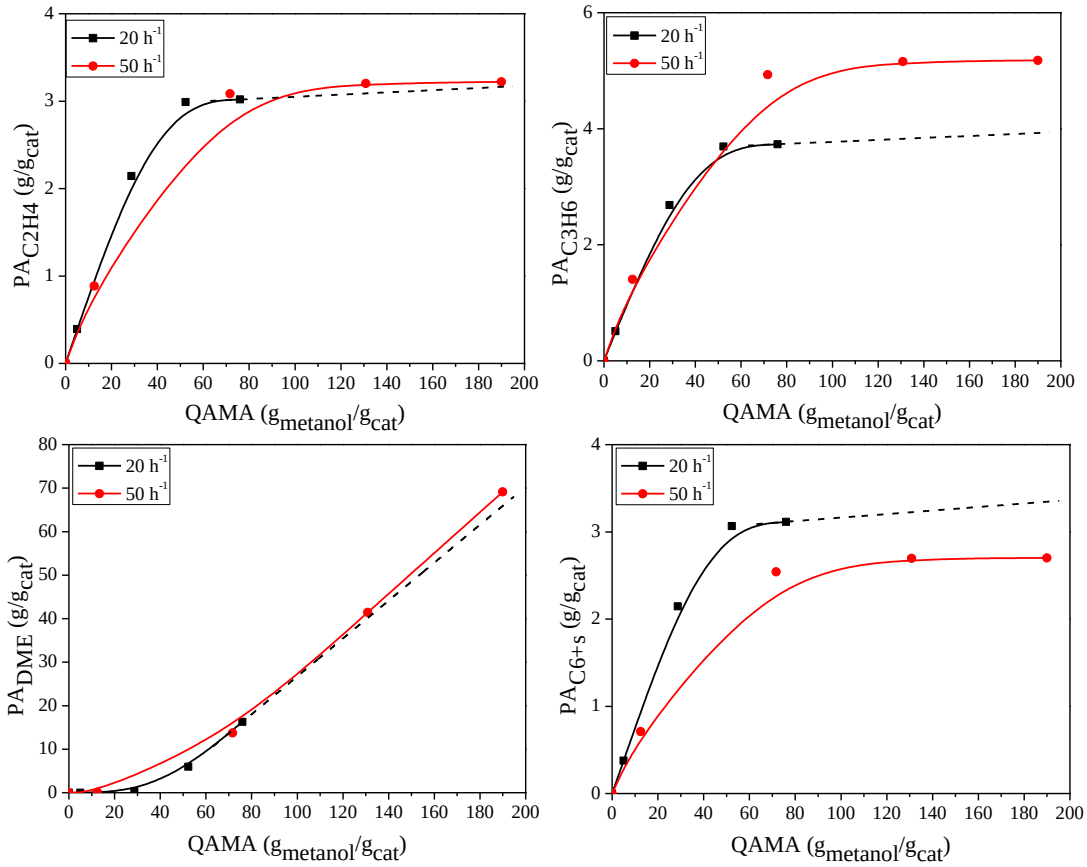

Figura V.34 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita HZ a 450 °C e 18 kPa.

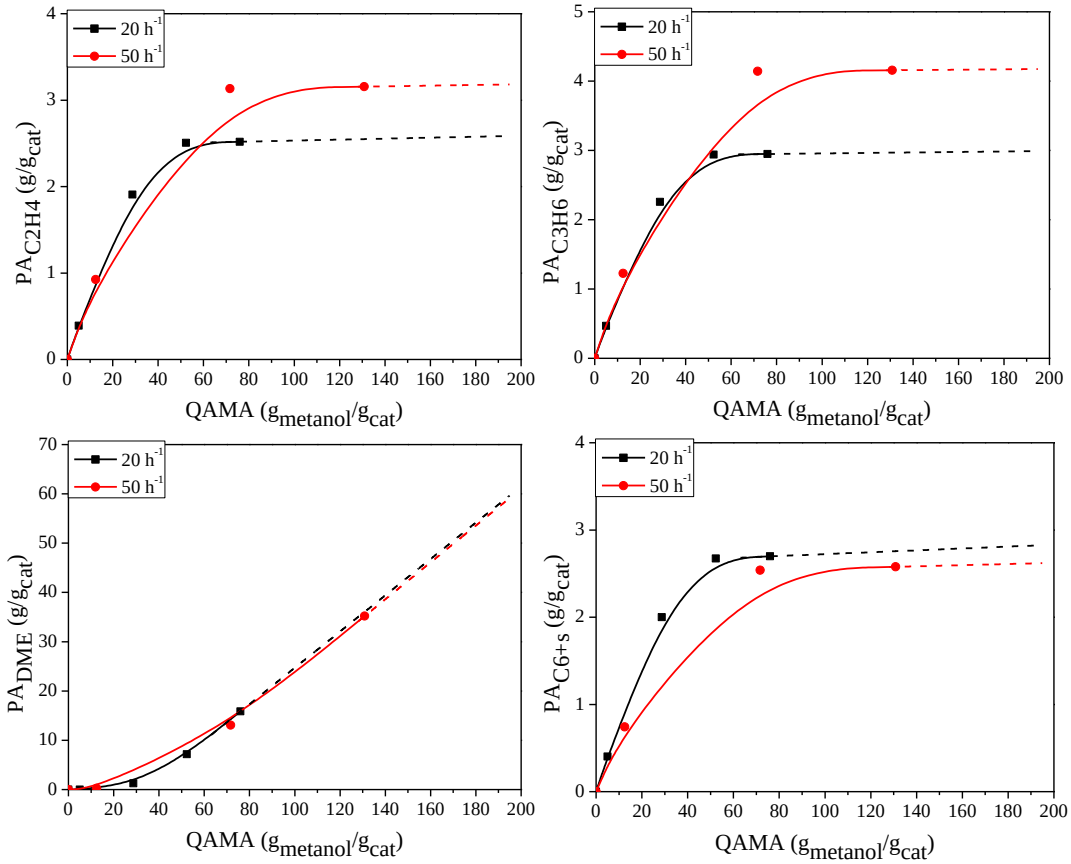

Figura V.35 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita WZ a 450 °C e 18 kPa.

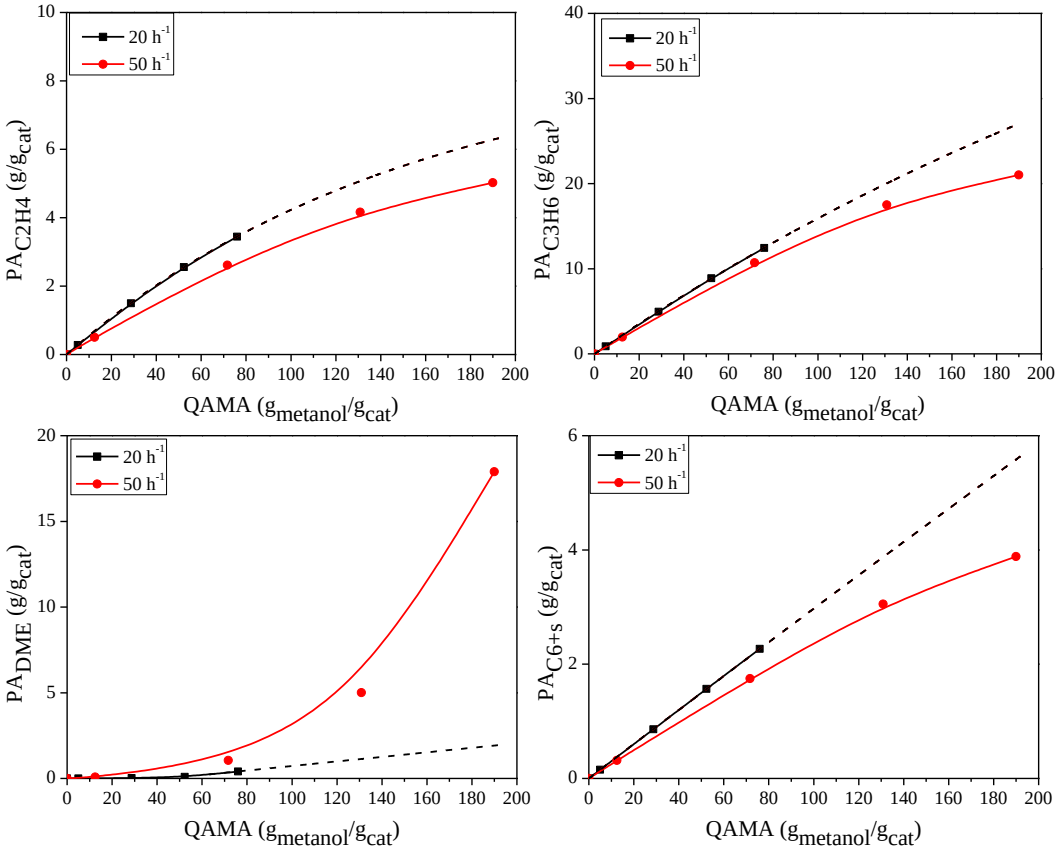

Figura V.36 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita PZ a 450 °C e 18 kPa.

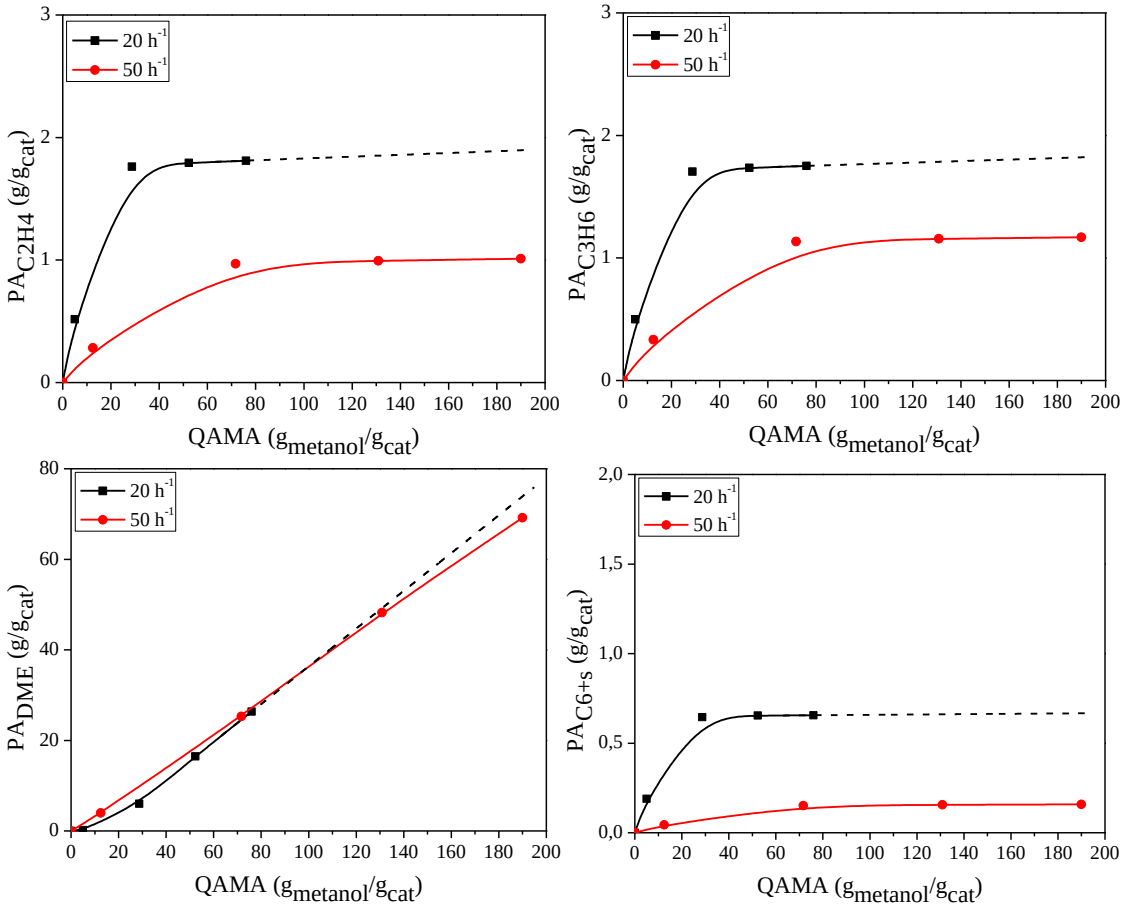

Figura V.37 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 450 °C e 18 kPa.

Considerando os resultados obtidos, pode-se constatar que as zeólitas mais ácidas (HZ e WZ) apresentaram melhor desempenho a 50 h^{-1}, já que esta condição reduz a desativação. Por outro lado, zeólitas PZ e CeZ, com menor força e densidade de sítios ácidos e, portanto, mais estáveis, exibiram uma maior produtividade acumulada em olefinas leves a 20 h^{-1}.

A PZ apresentou a maior produtividade acumulada em etileno (6,3 g/g_{cat}), propileno (27,1 g/g_{cat}) e C6+s (5,6 g/g_{cat}) a 20 h^{-1}. A CeZ se destacou na formação de DME, chegando a 73,8 g/g_{cat} também a 20 h^{-1}. Tanto a HZ quanto a WZ apresentaram produtividade de propileno maior que de etileno, mas ambas ficaram inferiores à da PZ. Assim, a 450 °C e 18 kPa é possível afirmar que a formação de olefinas leves, em especial de propileno, foi favorecida a 20 h^{-1}. É importante ressaltar, no entanto, que os valores de produtividade obtidos a 20 h^{-1} neste item foram obtidos a partir de uma extrapolação exponencial.

b) Condição: T = 550 °C e P_{CH3OH} = 18 kPa

A Figura V.38 ilustra os efeitos da MWHSV na conversão de metanol em função da QAMA a 550 °C. O efeito da velocidade espacial de metanol é similar ao observado a 450 °C: o aumento da velocidade espacial diminuiu as conversões iniciais, mas aumentou a estabilidade do catalisador. Esse efeito, no entanto, é mais acentuado a 550 °C, pelo fato da formação de coque ser favorecida em temperaturas mais elevadas (Dughaither, 2014; Mores *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2005; Aguayo *et al.*, 2002).

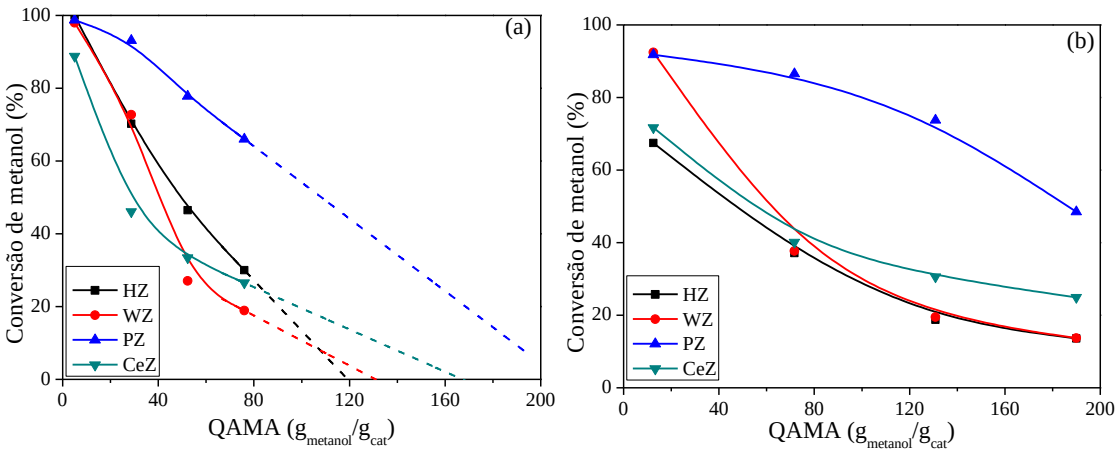

Figura V.38 Conversão de metanol em função da QAMA a 550 °C e 18 kPa: (a) 20 h^{-1} e (b) 50 h^{-1}.

Os catalisadores PZ, WZ e CeZ, apresentam o mesmo comportamento já discutido anteriormente. A HZ, por outro lado, apresentou uma diminuição significativa da conversão inicial com o aumento da MWHSV. Como a maior temperatura favorece as reações formadoras de coque (DUGHAITHER, 2014; MORES *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2005; AGUAYO *et al.*, 2002) e a HZ apresenta a maior densidade e força de sítios ácidos, é possível que já esteja ocorrendo deposição de coque para baixos valores de QAMA. Com o menor tempo de contato e a maior dificuldade de acesso aos sítios ativos, a conversão inicial de metanol diminui significativamente. Essa redução corrobora os resultados obtidos por Hajirmizaee *et al.* (2015), Tavan *et al.* (2014) e Freiding e Czarnetzki (2011).

A Figura V.39 exibe a distribuição de produtos após 15 minutos de reação nas duas MWHSV avaliadas a 550 °C. Como já era esperado, o aumento da velocidade espacial provocou redução no rendimento em etileno, parafinas leves e C6+s. Desta vez, no entanto, também houve diminuição no rendimento em propileno. Essas reduções ocorreram devido ao menor tempo de contato com o catalisador, que também foi responsável pela maior formação de DME. Esse efeito da velocidade espacial também foi constatado por Gayubo *et al.* (1996) e Benito *et al.* (1996).

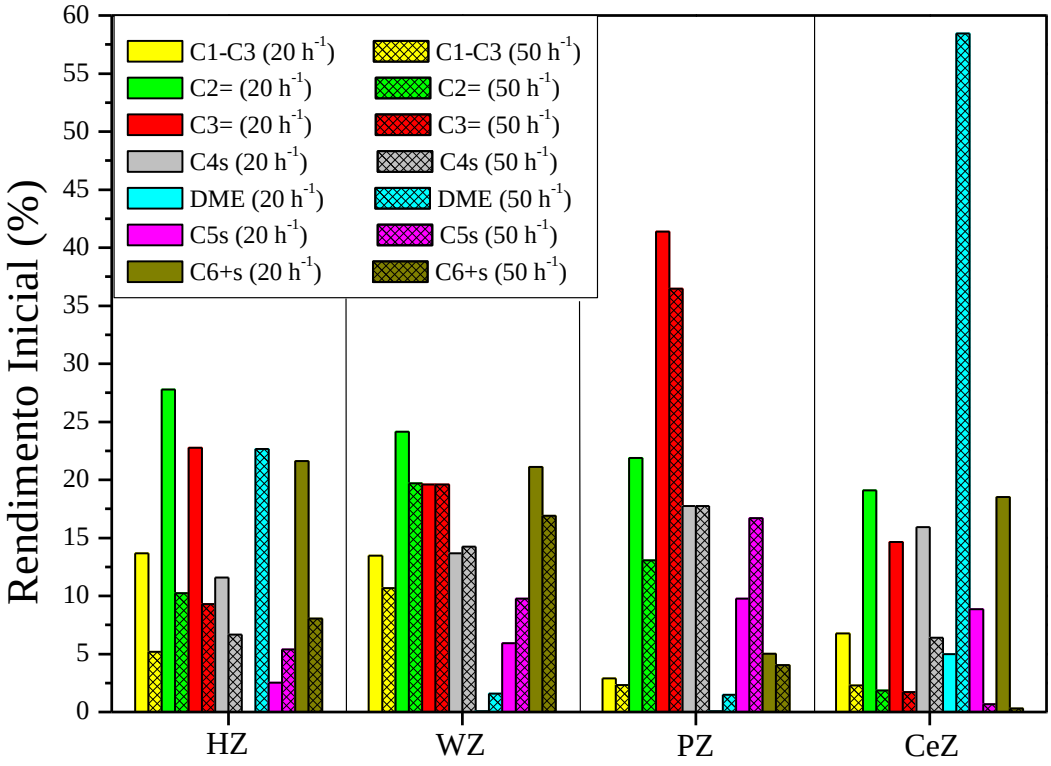

Figura V.39 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 550 °C e 18 kPa.

Os catalisadores PZ, WZ e CeZ apresentaram perfis similares aos ilustrados na Figura V.33, o que indica que o efeito da velocidade espacial para estes catalisadores não depende da temperatura.

Nesta condição, o aumento da MWHSV provocou reduções severas no rendimento em olefinas leves da HZ. Conforme mencionado, a maior formação de coque que ocorre a 550 °C, associada ao menor tempo de contato, foi responsável pela diminuição de todos os rendimentos, exceto em DME.

A impregnação com tungstênio, ao diminuir a acidez do catalisador, o tornou menos suscetível a formação de coque. Essa maior resistência permitiu que a WZ mantivesse rendimentos iniciais elevados, mesmo a 50 h^{-1}.

Os efeitos da MWHSV na produtividade acumulada dos principais produtos em função da QAMA estão apresentados nas Figuras V.40 a V.43.

A produtividade acumulada de propileno foi bem similar para as duas velocidades espaciais para a HZ. A produtividade acumulada em etileno e em C6+s foi ligeiramente superior a 20 h^{-1}.

Para a WZ, por outro lado, o efeito da velocidade espacial foi mais significativo na produtividade. O aumento da velocidade espacial favoreceu a formação de etileno, propileno e C6+s a 50 h^{-1}. Essa diferença está associada a maior estabilidade da zeólita nessa condição e a densidade e força de seus sítios ácidos.

O efeito da MWHSV na zeólita PZ é similar ao exibido na Figura V.36. Isso indica que, pelo menos para esse catalisador, o efeito da velocidade espacial independe da temperatura. Como este catalisador apresenta uma menor força e densidade de sítios ácidos, a menor MWHSV favorece a conversão de metanol em olefinas leves e compostos C6+s.

Para a CeZ, a produtividade acumulada de etileno, propileno e C6+s é superior a 20 h^{-1}. Este comportamento foi atribuído ao maior tempo de contato que favorece a difusão até os sítios ativos.

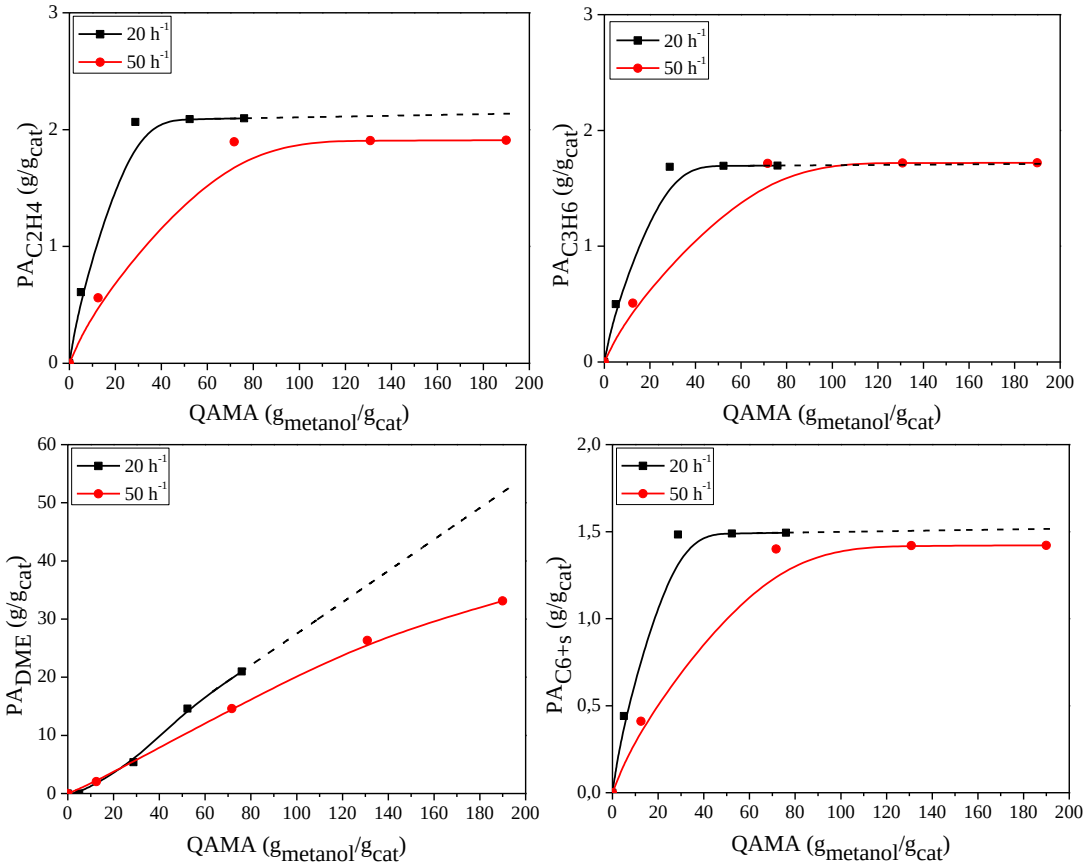

Figura V.40 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita HZ a 550 °C e 18 kPa.

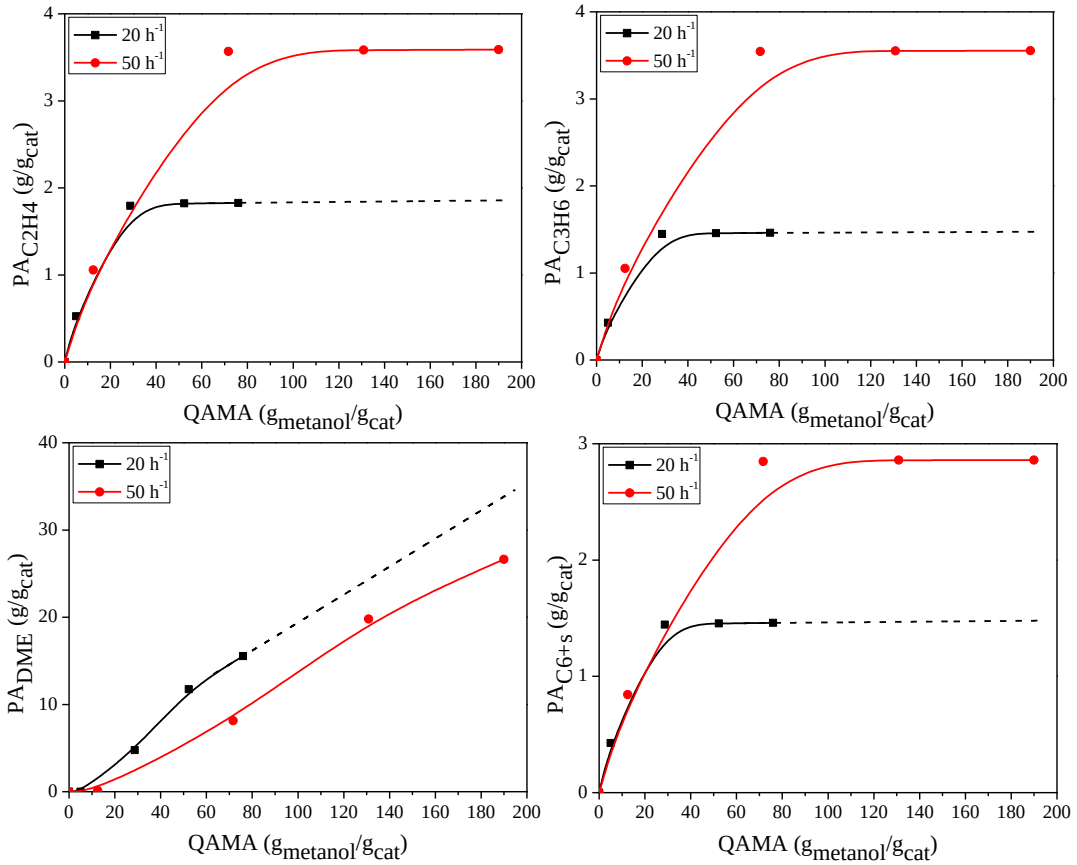

Figura V.41 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita WZ a 550 °C e 18 kPa.

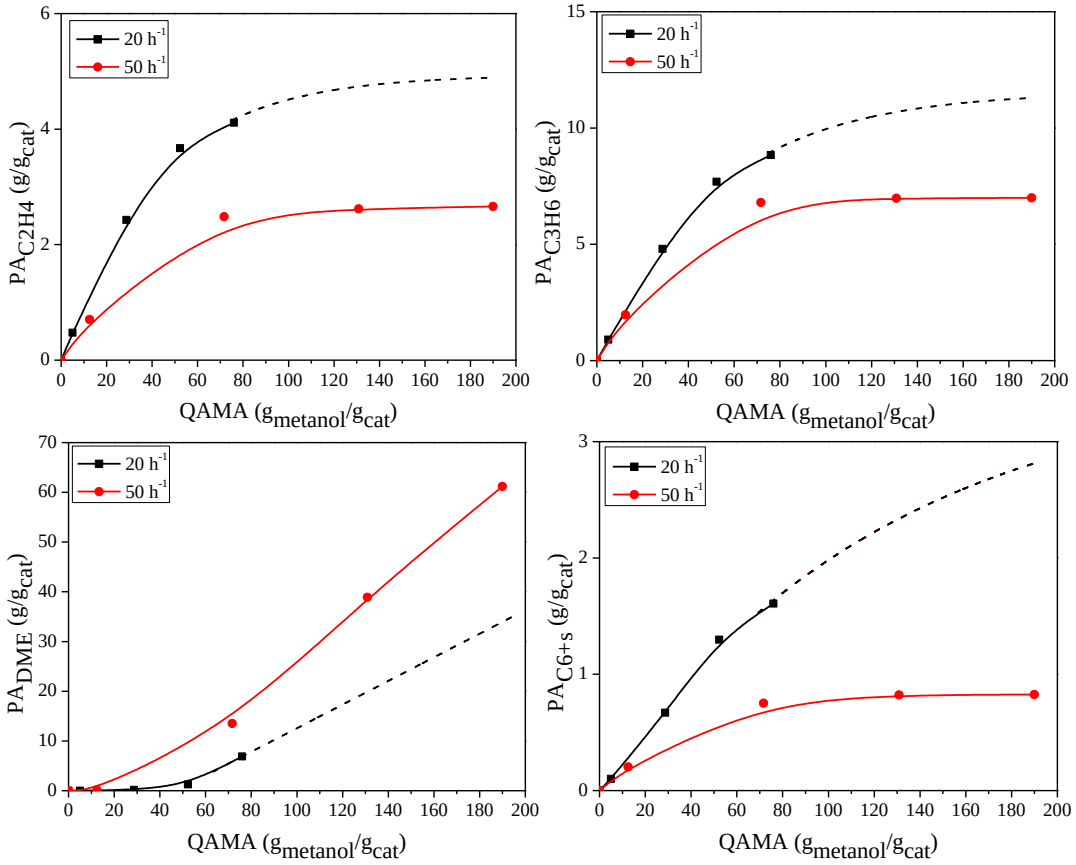

Figura V.42. Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita PZ a 550 °C e 18 kPa.

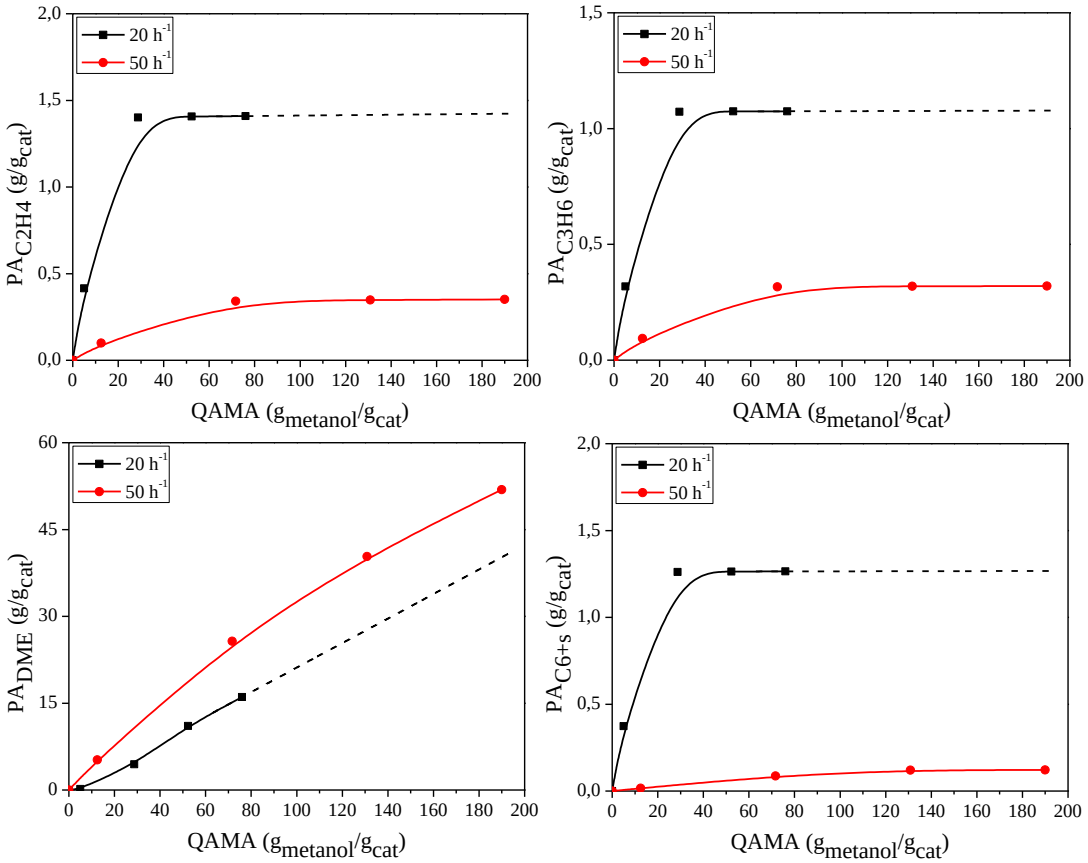

Figura V.43 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 550 °C e 18 kPa.

Mais uma vez, a PZ foi a que apresentou a maior produtividade acumulada em etileno (4,9 g/g_{cat}) e em propileno (11,3 g/g_{cat}), ambas a 20 h^{-1}. Duas zeólitas se destacaram na produção de C6+s: a WZ (2,9 g/g_{cat}, a 50 h^{-1}) e a PZ (2,8 g/g_{cat}, a 20 h^{-1}). A maior produtora de DME também foi a PZ (61,2 g/g_{cat}, a 50 h^{-1}). A HZ apresentou um desempenho inferior a WZ, que se destacou principalmente a 50 h^{-1}. A CeZ, por outro lado, apresentou os piores resultados a 50 h^{-1}. Dessa forma, a 550 °C e 18 kPa é possível afirmar a formação de olefinas leves, em especial de propileno, foi favorecida a 20 h^{-1}. Esse resultado foi semelhante ao obtido a 450 °C. Cabe ressaltar que a 550 °C a desativação dos catalisadores foi mais significativa sugerindo que para a formação de olefinas leves a temperatura de 450 °C é a mais indicada.

c) Condição: T = 500 °C e P_{CH3OH} = 12 kPa

A Figura V.44 apresenta os efeitos da MWHSV a 12 kPa na conversão de metanol em função da QAMA. Os catalisadores com menor densidade de sítios ácidos, WZ, PZ e CeZ, mostraram maior estabilidade a 20 h^{-1}. A condição 12 kPa e 50 h^{-1} é a que utiliza menor quantidade de catalisador. Por este motivo, mesmo uma deposição de coque pequena é significativa. Esse problema é agravado para os catalisadores com menor densidade de sítios ácidos, que possuem, naturalmente, menos sítios ativos. Esse resultado também foi obtido por Wu *et al.* (2004).

Por outro lado, a HZ apresenta uma maior desativação a 20 h^{-1}. Esse resultado foi atribuído à maior densidade e força de seus sítios ácidos que favorece a formação de coque até em menores pressões parciais de metanol.

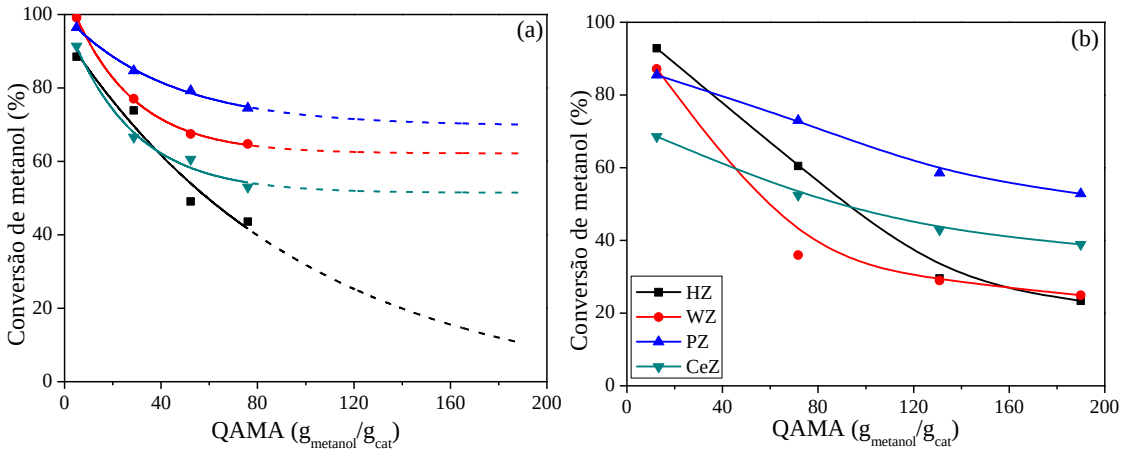

Figura V.44 Conversão de metanol em função da QAMA a 500 °C e 12 kPa: (a) 20 h^{-1}; (b) 50 h^{-1}.

A Figura V.45 apresenta a distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 20 h^{-1} e a 50 h^{-1}. O efeito do aumento da velocidade espacial do metanol foi similar ao observado na Figura V.39: diminuição no rendimento em olefinas e parafinas leves e C6+s, além de aumento no rendimento em DME. Como esperado, o menor tempo de contato dificulta a conversão total do DME em olefinas leves.

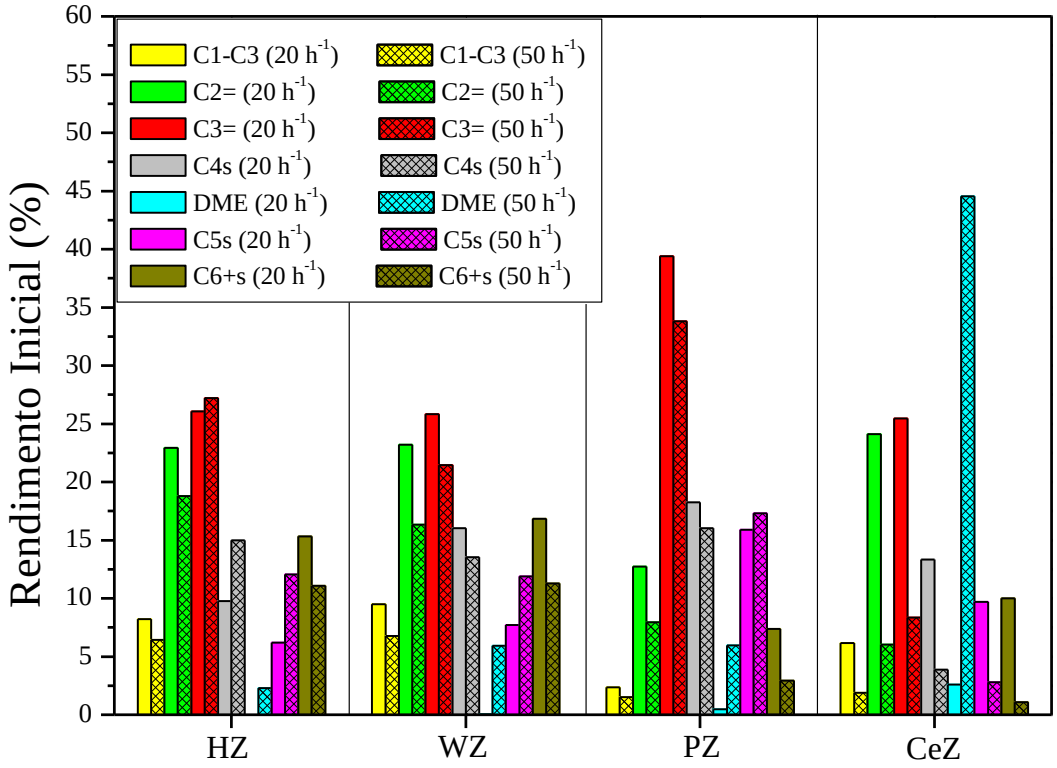

Figura V.45 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 500 °C e 12 kPa.

Os catalisadores WZ, PZ e CeZ exibem distribuição de produtos similar às já apresentadas. O WZ apresenta rendimentos semelhantes aos da HZ. Como em outras condições, a PZ se destaca pelo maior rendimento em propileno, especialmente na menor velocidade espacial de metanol. Já a CeZ apresenta bons rendimento em olefinas leves a 20 h^{-1}. No entanto, o aumento da MWHSV favoreceu significativamente a formação de DME.

Os efeitos da MWHSV na produtividade acumulada dos principais produtos em função da QAMA estão apresentados nas Figuras V.46 a V.49.

Para a HZ, a produtividade acumulada em etileno, propileno e C6+s foi maior a 50 h^{-1} em especial para valores de QAMA maiores que 80 $g_{metanol}/g_{cat.}$. O aumento da estabilidade, provocado pelo menor tempo de contato, associado à elevada densidade e força dos sítios ácidos da HZ, possibilitam a maior produtividade acumulada nessa condição.

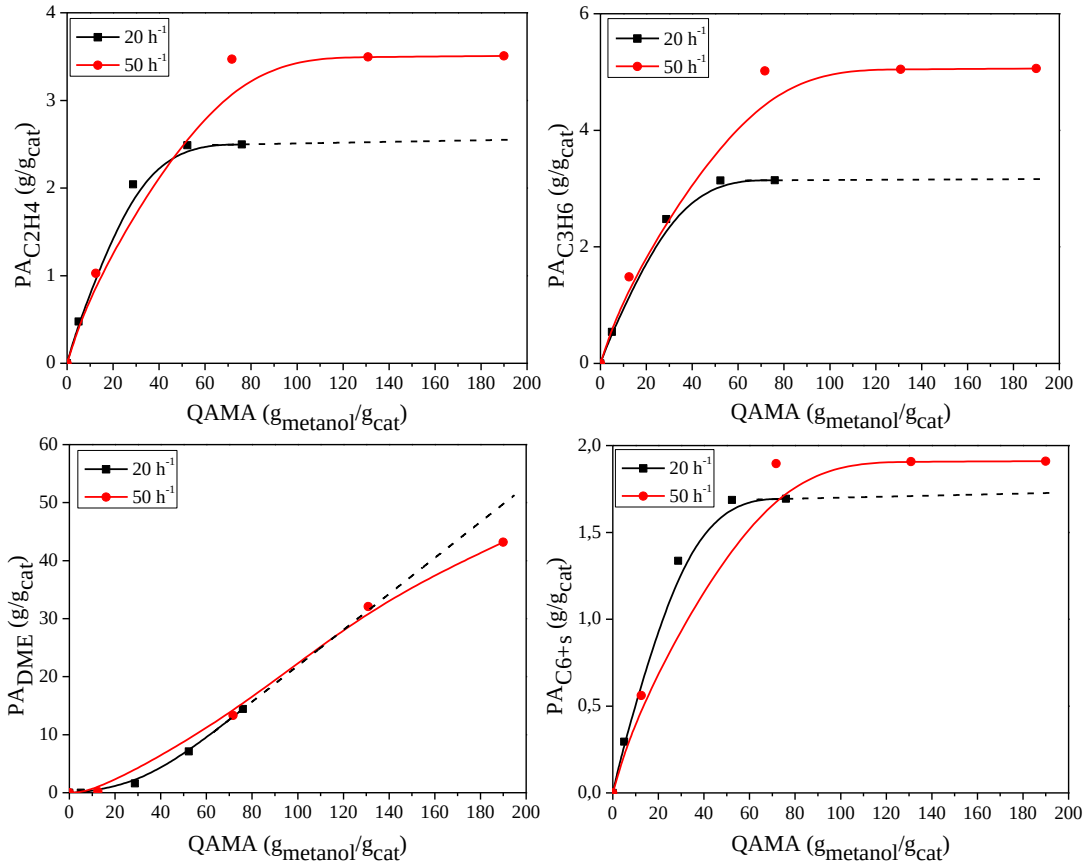

Figura V.46 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita HZ a 500 °C e 12 kPa.

A WZ também apresentou maior produtividade acumulada de etileno, propileno a 50 h^{-1}. Esse comportamento foi atribuído a menor desativação sofrida pelo catalisador nesta condição.

A PZ, assim como a HZ, apresentou maior produtividade acumulada de etileno, propileno e C6+s a 50 h^{-1}. Assim como nas condições anteriores, a PZ se destacou por sua produtividade em propileno.

A CeZ apresentou comportamento similar ao exibido nas Figuras V.37 e V.43.

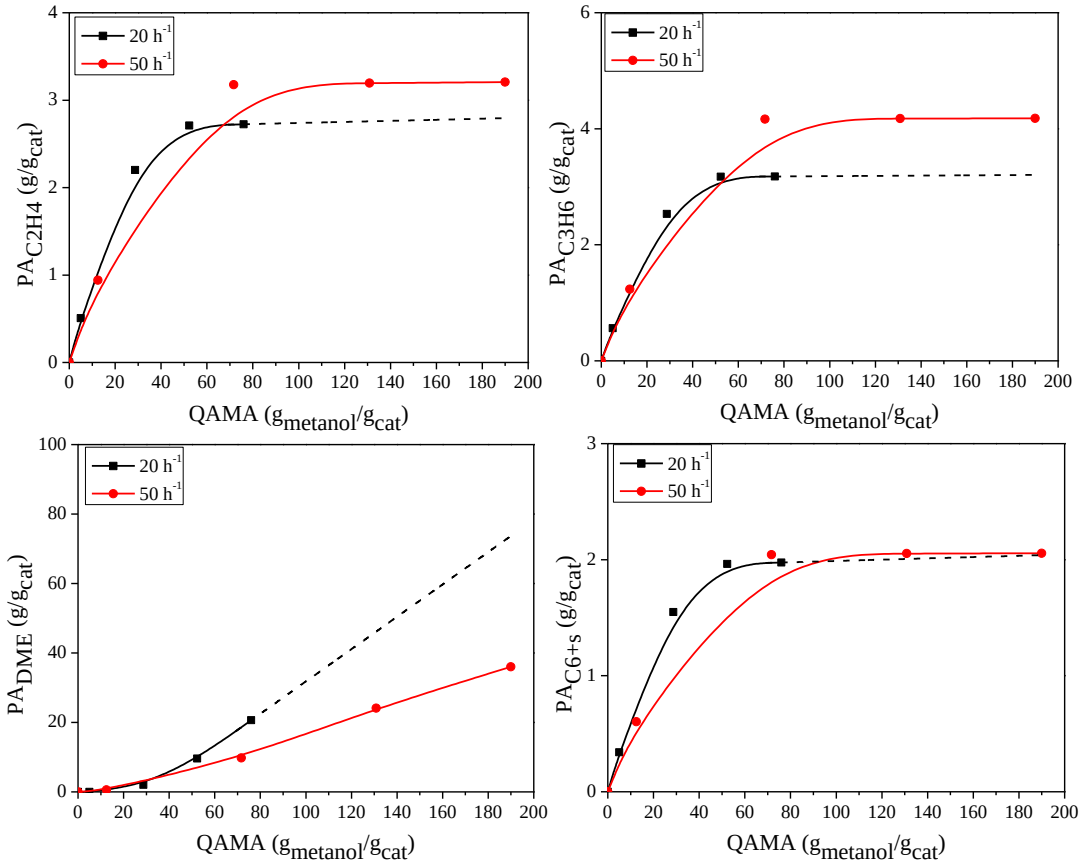

Figura V.47 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita WZ a 500 °C e 12 kPa.

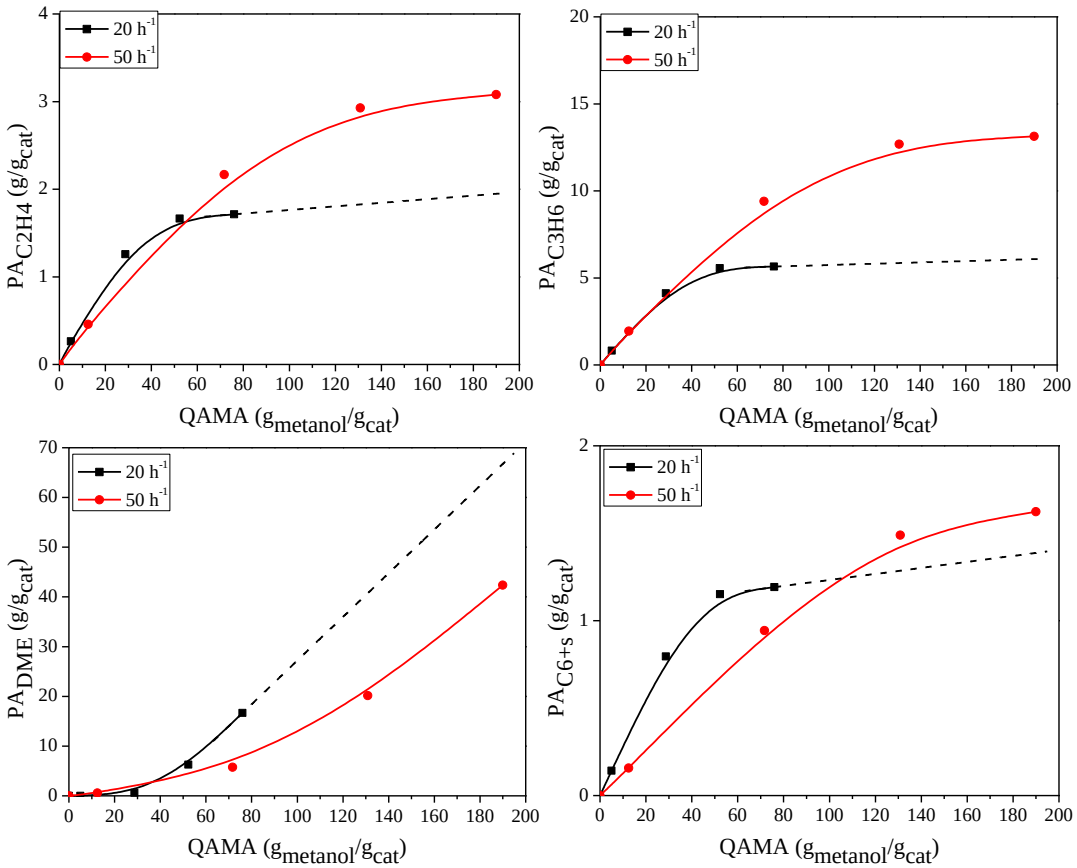

Figura V.48 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita PZ a 500 °C e 12 kPa.

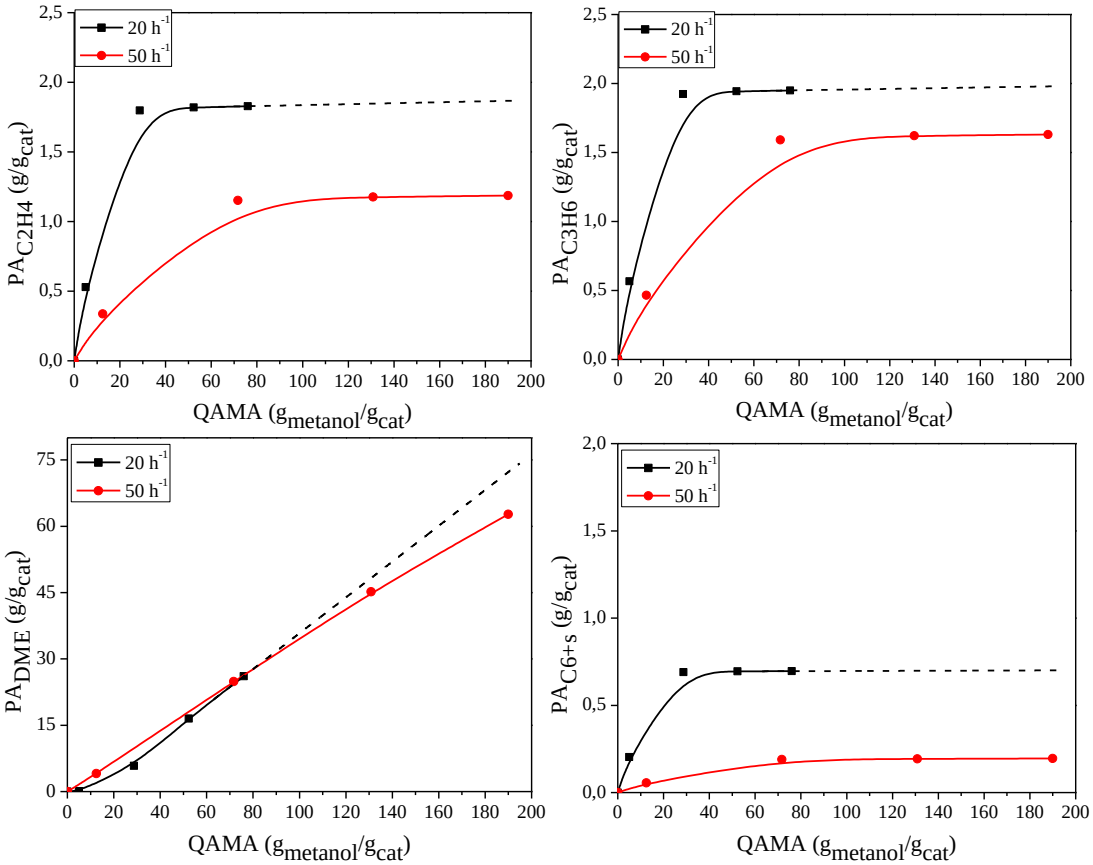

Figura V.49 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 500 °C e 12 kPa.

Com base nas informações apresentadas, é possível afirmar que a PZ, novamente, destacou-se na produtividade de propileno (13,1 g/g_{cat} a 50 h^{-1}). A HZ apresentou maior produtividade acumulada de etileno (3,5 g/g_{cat} a 50 h^{-1}). A WZ foi a zeólita que mais produziu C6+s (2,1 g/g_{cat} a 50 h^{-1}). A impregnação com cério favoreceu a produção de DME (74,4 CeZ g/g_{cat} a 50 h^{-1}). Desta forma, constata-se que, nesta condição experimental, o aumento da MWHSV foi prejudicial ao processo à conversão de metanol, pois favoreceu a desativação do catalisador. No entanto, ele também provocou um aumento na produtividade acumulado.

d) Condição: T = 500 °C e P_{CH3OH} = 24 kPa

A Figura V.50 ilustra os efeitos da MWHSV na conversão de metanol em função da QAMA. O efeito da velocidade espacial e o comportamento dos catalisadores são similares aos discutidos na Figura V.38.

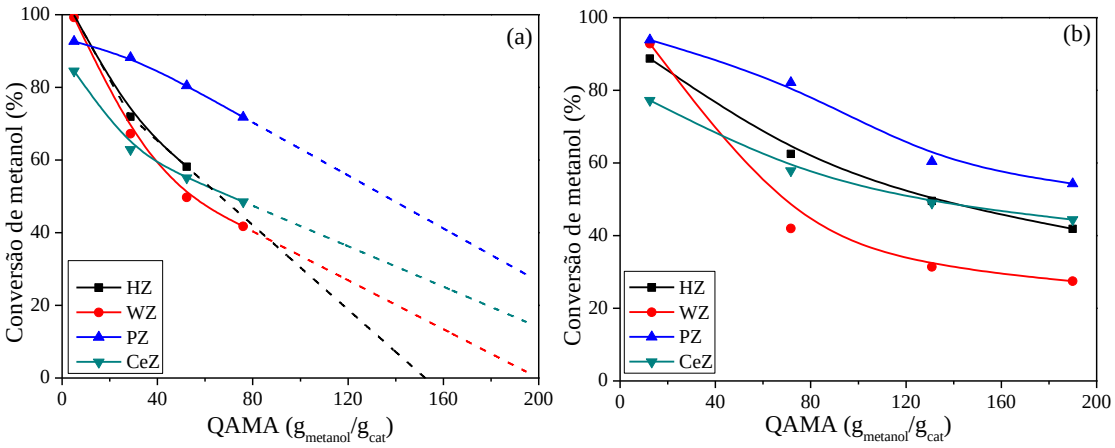

Figura V.50 Conversão de metanol em função da QAMA a 500 °C e 24 kPa: (a) 20 h^{-1}; (b) 50 h^{-1}.

A Figura V.51 exibe a distribuição de produtos após 15 minutos de reação nas duas MWHSV avaliadas. Os efeitos da velocidade espacial foram similares aos discutidos na Figura V.33.

Os efeitos da MWHSV na produtividade acumulada dos principais produtos em função da QAMA estão apresentados nas Figuras V.52 a V.55.

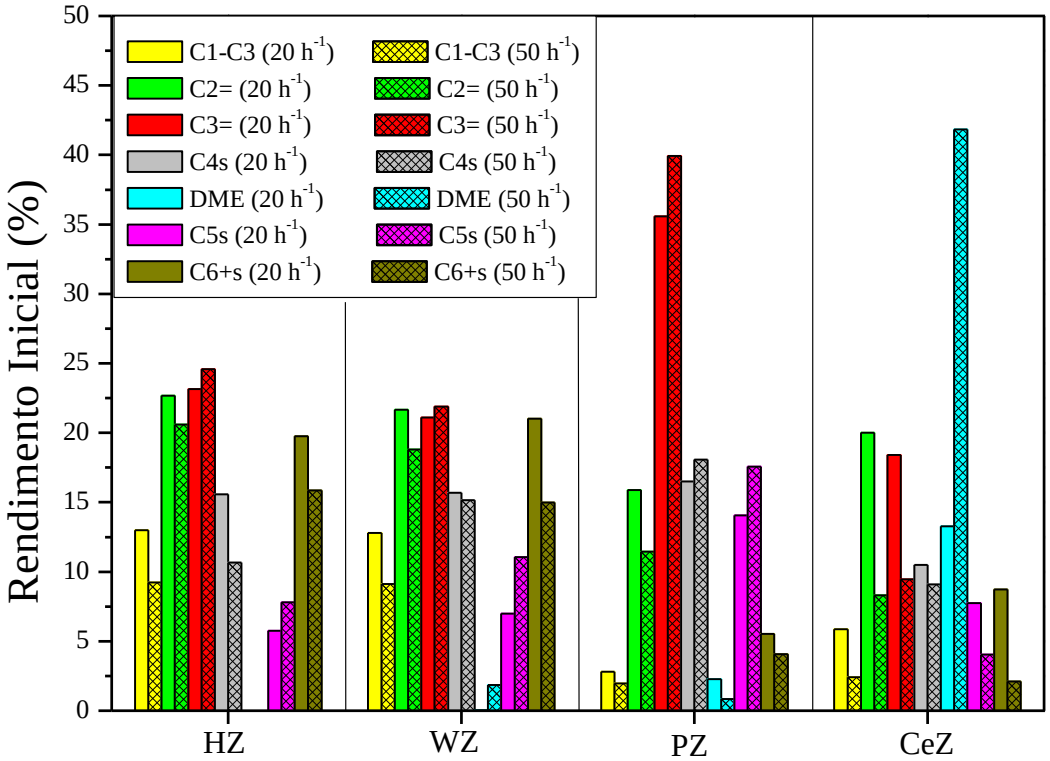

Figura V.51 Distribuição de produtos após 15 minutos de reação a 500 °C e 24 kPa.

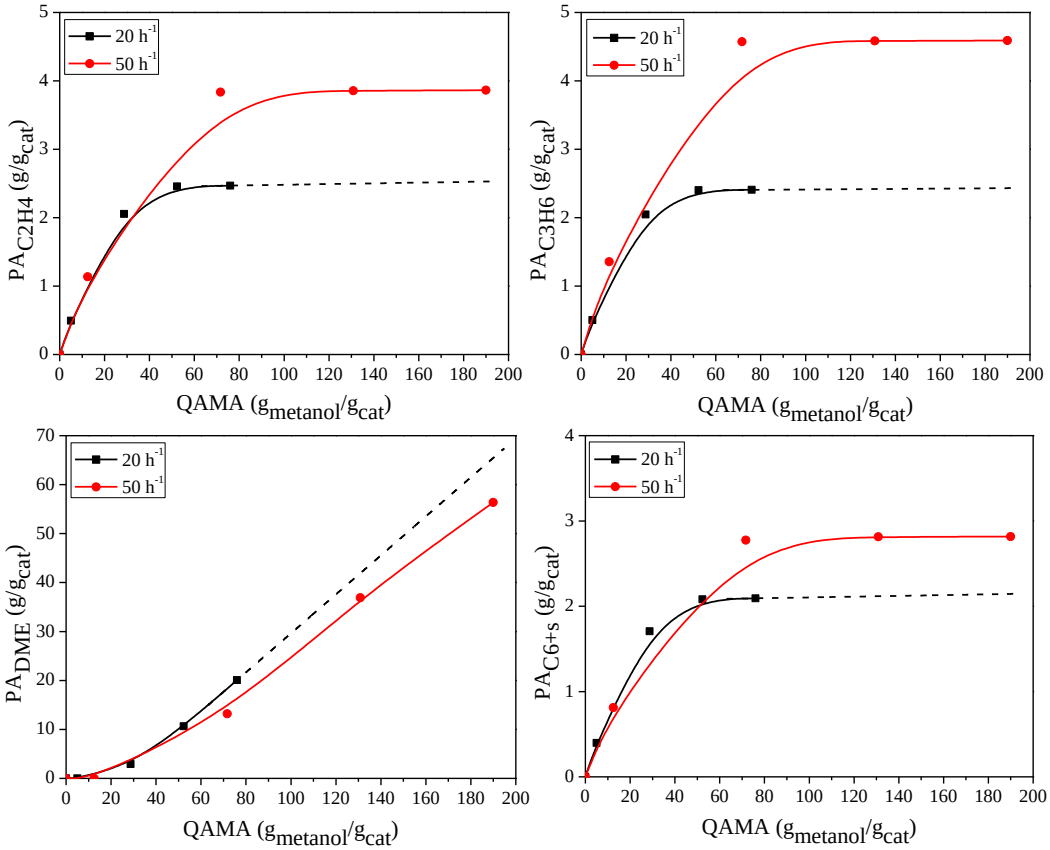

Figura V.52 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita HZ a 500 °C e 24 kPa.

O aumento da MWHSV provocou um aumento na produtividade acumulada de etileno, propileno e C6+s para os catalisadores HZ e WZ. Esse aumento foi atribuído a maior estabilidade destes catalisadores a 50 h^{-1}.

A PZ apresentou maior produtividade em etileno e C6+s a 20 h^{-1}, o que foi atribuído ao favorecimento das reações de oligomerização e craqueamento. No entanto, a produtividade de propileno foi similar nas duas velocidades espaciais avaliadas. A produtividade acumulada a DME foi superior a 50 h^{-1}. Esse comportamento foi atribuído à menor força e densidade dos sítios ácidos da PZ, já que este catalisador foi o mais estável.

A zeólita CeZ apresentou maior produtividade de etileno e propileno a 50 h^{-1}. Este resultado difere dos observados nas outras três condições. Nelas, acredita-se que a mistura metanol/DME não conseguia acessar os sítios ativos localizados no interior dos poros devido aos bloqueios estéricos mencionados anteriormente. A maior concentração de metanol na alimentação, no entanto, favorece a difusão através desse bloqueio, permitindo o acesso mesmo para o menor tempo de contato.

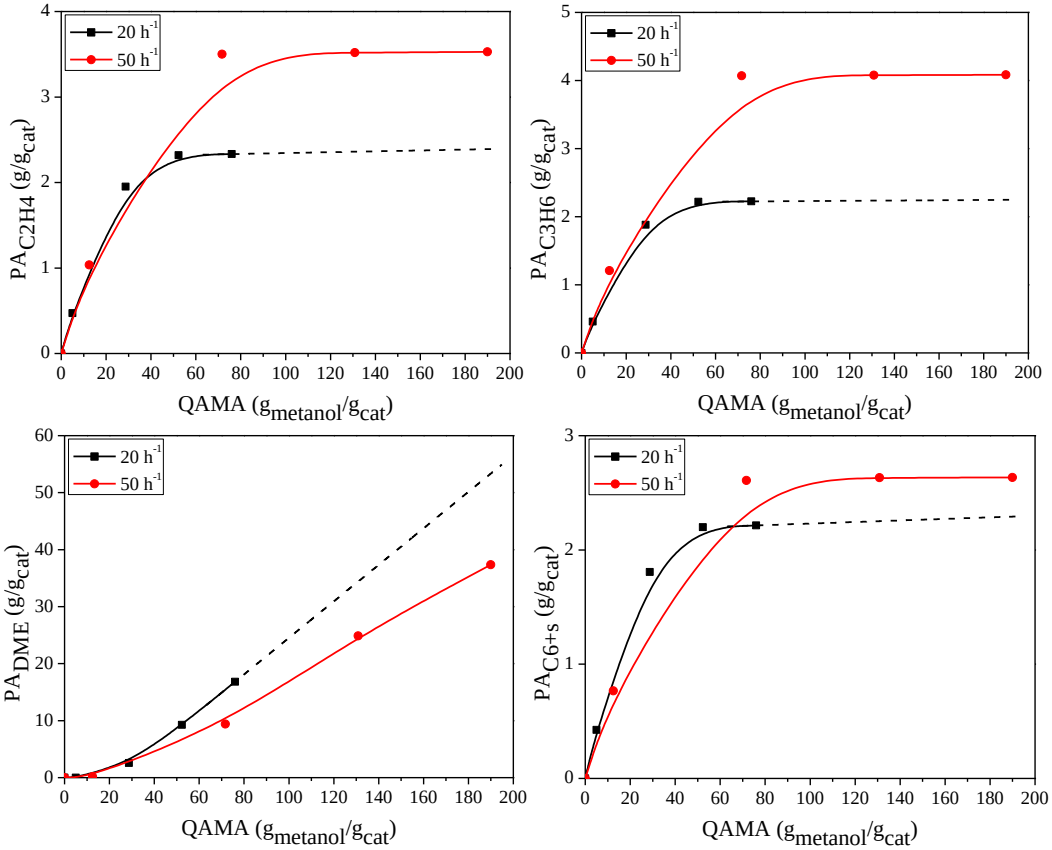

Figura V.53 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita WZ a 500 °C e 24 kPa.

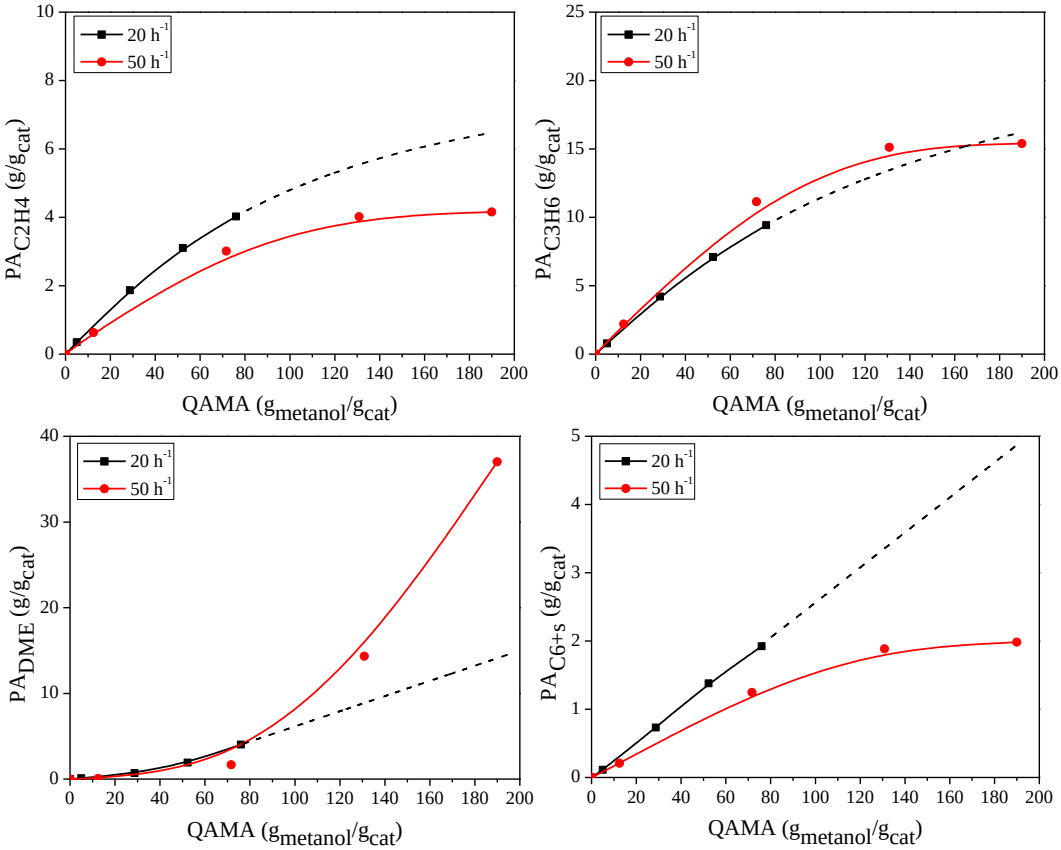

Figura V.54 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita PZ a 500 °C e 24 kPa.

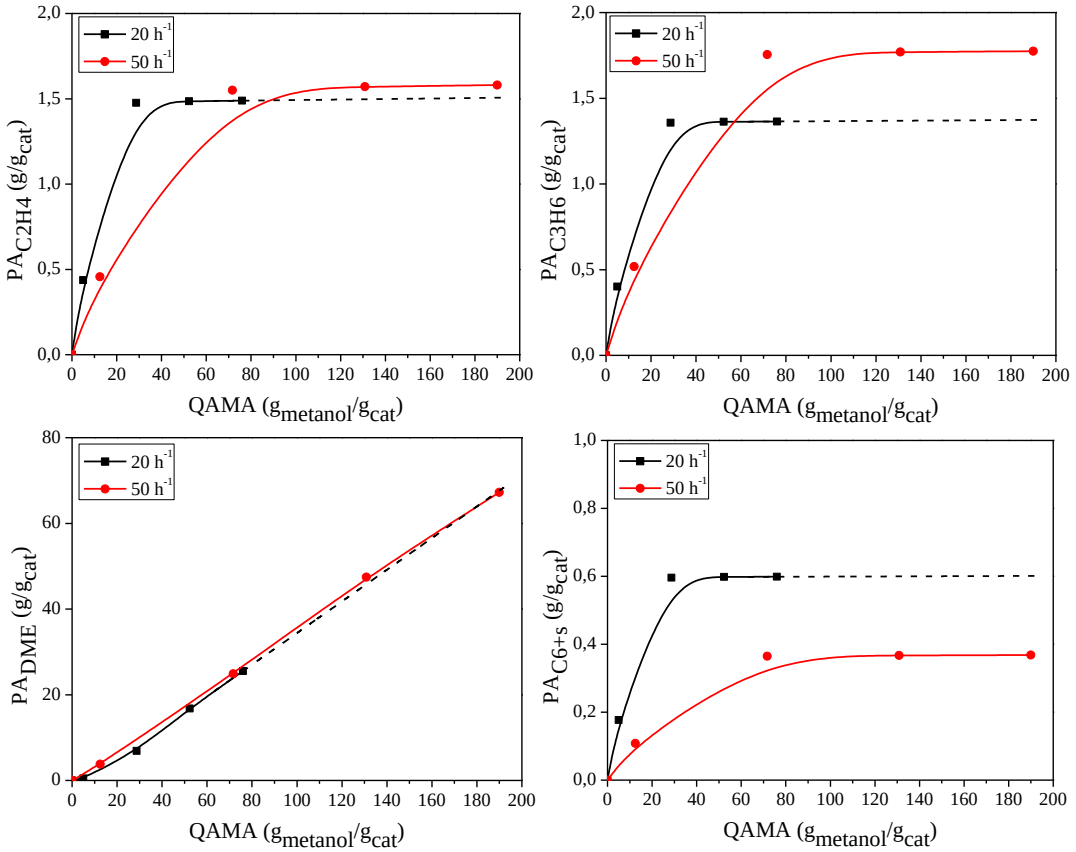

Figura V.55 Efeito da velocidade espacial na produtividade acumulada da zeólita CeZ a 500 °C e 24 kPa.

Com base nos resultados acima, é possível afirmar que a PZ foi o catalisador que apresentou maior produtividade acumulada de etileno (6,5 g/g_{cat}), propileno (16,2 g/g_{cat}) e C6+s (4,8 g/g_{cat}), todas a 20 h^{-1}. As produtividades dos catalisadores HZ, WZ e CeZ foram, em geral, favorecidas pela maior velocidade espacial, mas tiveram resultado inferior a PZ. Esse comportamento deve estar relacionado a maior estabilidade desses catalisadores na maior velocidade espacial. Dos três catalisadores, a HZ apresentou maiores produtividades. A 24 kPa e 500 °C, a maior produtividade de propileno foi obtida a 20 h^{-1}, diferindo do resultado obtido a 12 kPa e 500 °C. Isso sugere que o efeito da MWHSV depende da pressão parcial de metanol na alimentação.

Melhores resultados de cada condição:

A Figura V.56 foi obtida comparando as maiores produtividades acumuladas de propileno das quatro condições. Considerando as quatro condições, a zeólita que mais produziu propileno foi a PZ operando a 450 °C, 18 kPa e 20 h^{-1}. Esta também foi uma das condições que mais produziu etileno.

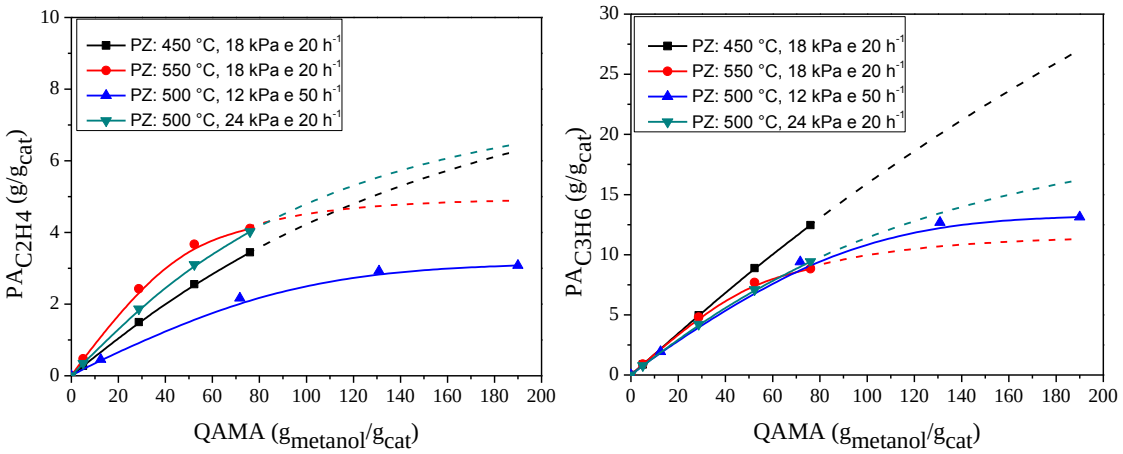

Figura V.56 Comparação entre as maiores produtividades acumuladas de etileno e propileno nas condições testadas.

Comparando-se as Figuras V.56 e V.31, é possível constatar que a mesma condição otimizou a produtividade em olefinas leves. Desta forma, pode-se concluir que esta é a condição que deve ser utilizada para maximizar a produtividade tanto em propileno quanto em olefinas leves.

V.2.3 Análise estatística dos testes com a HZ

O catalisador HZ (comercial) foi escolhido para realização de um planejamento fatorial do tipo Box Behnken 3^3. As três variáveis independentes foram temperatura de reação (T), velocidade espacial horária mássica de metanol (SV) e pressão parcial de metanol (P). Os rendimentos e as produtividade acumulada de propileno e etileno foram adotados como variáveis respostas. Foram realizados 12 experimentos executados aleatoriamente e três réplicas no ponto central.

Os três níveis utilizados para a temperatura (T) foram 450 °C (-1), 500 °C (0) e 550 °C (+1). Para a pressão parcial de metanol (P) foram 12 kPa (-1), 18 kPa (0) e 24 kPa (+1) e para a velocidade espacial horária mássica de metanol (SV) foram 20 h^{-1} (-1), 35 h^{-1} (0) e 50 h^{-1} (+1). Nas equações de regressão obtidas neste capítulo (V.1 a V.4), os dados de T, P e SV devem estar normalizados entre -1 e +1. Nas tabelas de efeitos exibidas a seguir os parâmetros em negrito apresentam significância estatística.

Rendimento Inicial em Etileno

A Tabela V.9 exibe os efeitos, as significâncias estatísticas, os coeficientes de regressão e os erros dos parâmetros no rendimento inicial de etileno.

Tabela V.9 Efeitos estimados a partir do planejamento fatorial 3^3 para rendimento inicial de etileno.

Parâmetro	Efeito	Erro Padrão	p	Coeficiente de regressão	Erro do coeficiente
Média	**20,13**	**0,15**	**0,000055**	**20,1**	**0,1**
T	**3,82**	**0,39**	**0,010107**	**1,9**	**0,2**
T^2	**7,85**	**0,27**	**0,001185**	**3,9**	**0,1**
P	**-1,71**	**0,37**	**0,043372**	**-0,9**	**0,2**
P^2	-0,79	0,27	0,099542	-0,4	0,1
SV	**-4,61**	**0,39**	**0,006972**	**-2,3**	**0,2**
SV^2	1,12	0,27	0,053403	0,6	0,1
T*P	**-2,86**	**0,52**	**0,031348**	**-1,4**	**0,3**
$T*P^2$	**-3,75**	**0,37**	**0,009447**	**-1,9**	**0,2**
T^2*P	-1,07	0,37	0,100081	-0,5	0,2
T*SV	**-5,92**	**0,52**	**0,007613**	**-3,0**	**0,3**
T^2*SV	**4,42**	**0,37**	**0,006823**	**2,2**	**0,2**
P*SV	0,13	0,52	0,826696	0,1	0,3

É possível constatar que os três parâmetros (T, P e SV) apresentam significância estatística, sendo o termo quadrático da temperatura (T^2) o mais importante. Já os parâmetros P^2, SV^2, T^2*P e P*SV não apresentam significância estatística, pois o valor de p encontrado é maior que 0,05 a um intervalo de confiança de 95% e, portanto, não foram considerados no modelo.

O modelo matemático resultante para descrever o rendimento inicial em etileno pode ser representado por:

$$R_{C2H4}(\%) = (20{,}1 \pm 0{,}1) + (1{,}9 \pm 0{,}2) * T + (3{,}9 \pm 0{,}1) * T^2 - (0{,}9 \pm 0{,}2) * P - (2{,}3 \pm 0{,}2) * SV - (1{,}4 \pm 0{,}3) * TP - (1{,}9 \pm 0{,}2) * TP^2 - (3{,}0 \pm 0{,}3) * TSV + (2{,}2 \pm 0{,}2) * T^2SV \quad \text{(V.1)}$$

A equação (V.1) apresentou $R^2 = 0{,}97$ e $R_{adj} = 0{,}94$. A Figura V.57 exibe uma comparação entre os rendimentos iniciais em etileno observados *versus* os previstos.

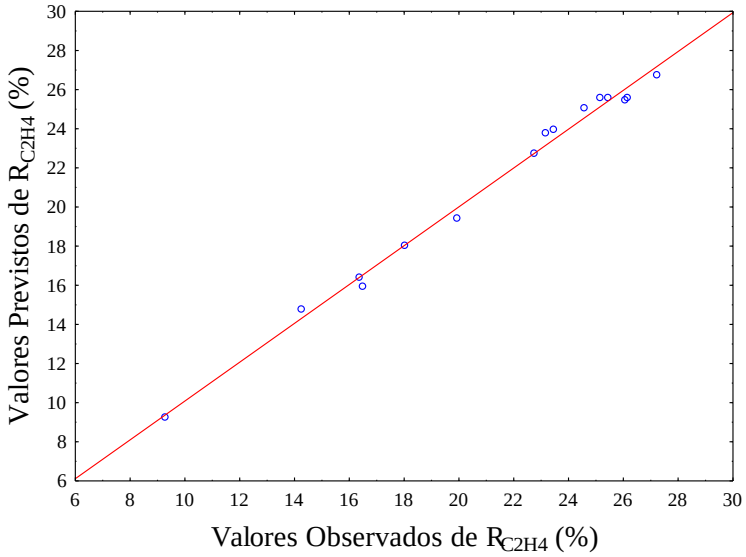

Figura V.57 Valores observados de rendimento inicial em etileno *versus* previstos.

Conforme mencionado, o modelo ajustou de forma satisfatória os dados experimentais, pois os valores previstos se aproximam dos valores observados.

A análise dos perfis médios (Figura V.58) favorece a compreensão dos efeitos de cada parâmetro. A temperatura que gerou os maiores rendimentos iniciais em etileno foi 500 °C, sendo um ponto de máximo. Esse resultado coincide com o encontrado por Chen *et al.* (2005), que verificou que o aumento da temperatura favorece a formação de olefinas leves, mas valores muito elevados provocam uma diminuição devido ao aumento da desativação do catalisador. A pressão parcial de metanol apresentou o efeito inverso: um ponto de mínimo a 18 kPa e maior rendimento a 12 kPa. O maior rendimento de etileno na menor pressão parcial de metanol é corroborado por Chang (1979). O efeito da velocidade espacial horária de metanol (SV), por outro lado, diverge do resultado reportado por Chang e Silvestri (1977). Os autores constataram que o aumento da velocidade espacial horária mássica de metanol (SV) favorece o rendimento em etileno, enquanto neste trabalho, o rendimento máximo ocorre a 20 h^{-1}. No entanto, os referidos autores realizaram experimentos em uma temperatura inferior a 400 °C, o que pode justificar a diferença verificada.

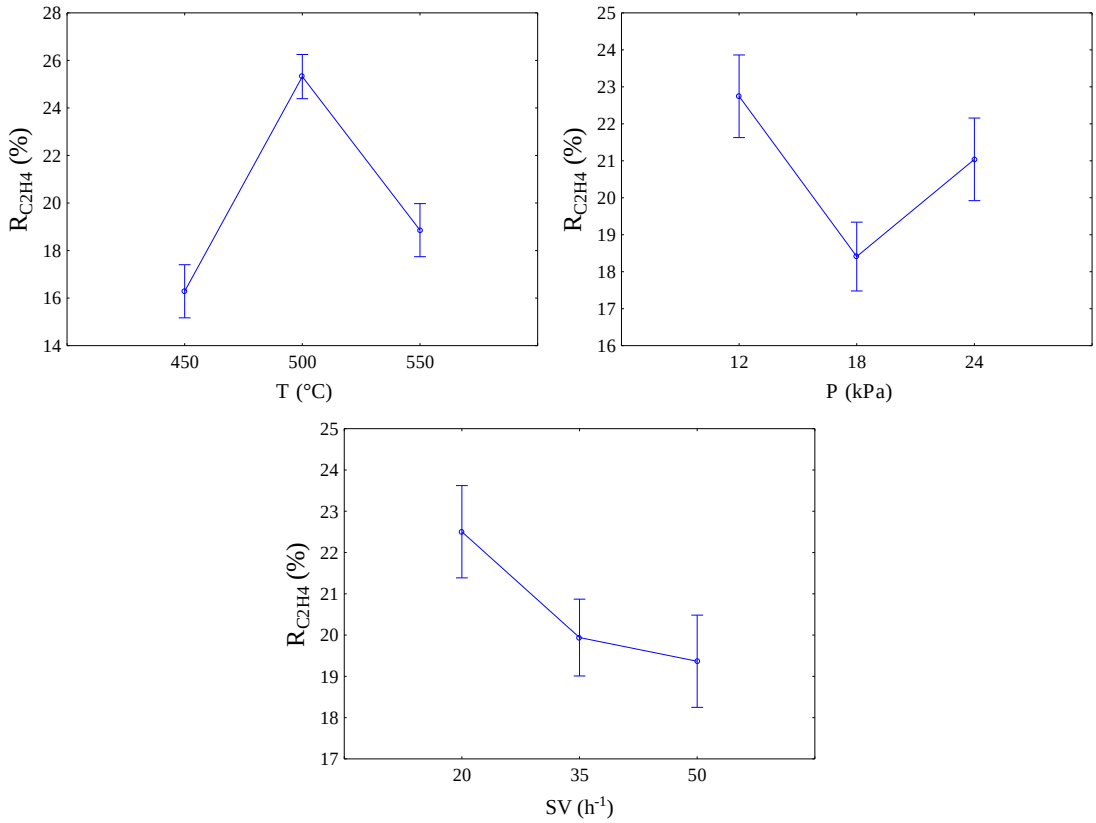

Figura V.58 Perfis médios do rendimento inicial em etileno.

Os maiores rendimentos iniciais de etileno seriam obtidos a 12 kPa, 500 °C e $20h^{-1}$ de acordo com a Figura V.58.

Rendimento Inicial em Propileno

A Tabela V.10 apresenta os efeitos, a significância estatística (p), os coeficientes de regressão e os erros dos parâmetros no rendimento inicial de propileno. O efeito de interação entre temperatura e velocidade espacial horária mássica de metanol (T*SV) foi o mais significativo. Já o parâmetro quadrático da temperatura (T^2) não apresentou significância estatística.

Tabela V.10 Efeitos estimados a partir do planejamento fatorial 3^3 para rendimento inicial de propileno.

Fator	Efeito	Erro Padrão	p	Coeficiente de regressão	Erro do coeficiente
Média	**21,64**	**0,034**	**0,000002**	**21,64**	**0,03**
T	**-4,46**	**0,091**	**0,000419**	**-2,23**	**0,05**
T^2	-0,14	0,064	0,158609	-0,07	0,03
P	**2,32**	**0,091**	**0,001544**	**1,16**	**0,05**
P^2	**0,45**	**0,064**	**0,019059**	**0,23**	**0,03**
SV	**-6,01**	**0,091**	**0,000231**	**-3,00**	**0,05**
SV^2	**0,52**	**0,064**	**0,014531**	**0,26**	**0,03**
T*P	**3,88**	**0,123**	**0,000997**	**1,94**	**0,06**
T*P^2	**-0,90**	**0,087**	**0,009093**	**-0,45**	**0,04**
T^2*P	**-1,17**	**0,087**	**0,005482**	**-0,58**	**0,04**
T*SV	**-10,08**	**0,123**	**0,000148**	**-5,04**	**0,06**
T^2*SV	**2,17**	**0,087**	**0,001588**	**1,09**	**0,04**
P*SV	**1,02**	**0,123**	**0,014137**	**0,51**	**0,06**

O modelo matemático resultante para descrever o rendimento inicial em propileno pode ser representado por:

$$R_{C3H6}(\%) = (21{,}64 \pm 0{,}03) - (2{,}23 \pm 0{,}05) * T + (1{,}16 \pm 0{,}05) * P + (0{,}23 \pm ,03) * P^2 - (3{,}00 \pm 0{,}05) * SV + (0{,}26 \pm 0{,}03) * SV^2 + (1{,}94 \pm 0{,}06) * TP - (0{,}45 \pm 0{,}04) * TP^2 - (0{,}58 \pm 0{,}04) * T^2P - (5{,}04 \pm 0{,}06) * TSV + (1{,}09 \pm 0{,}04) * T^2SV + (0{,}51 \pm 0{,}06) * PSV$$

(V.2)

A equação V.2 apresentou R^2 = 0,99 e R_{adj} = 0,99. A Figura V.59 exibe os rendimentos iniciais em propileno observados *versus* os previstos.

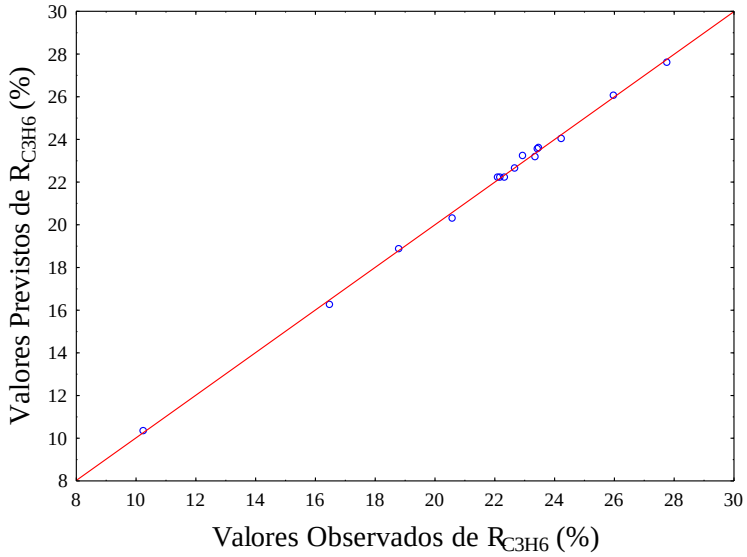

Figura V.59 Valores observados de rendimento inicial em propileno *versus* previstos.

A Figura V.60 ilustra os perfis médios do rendimento inicial em propileno.

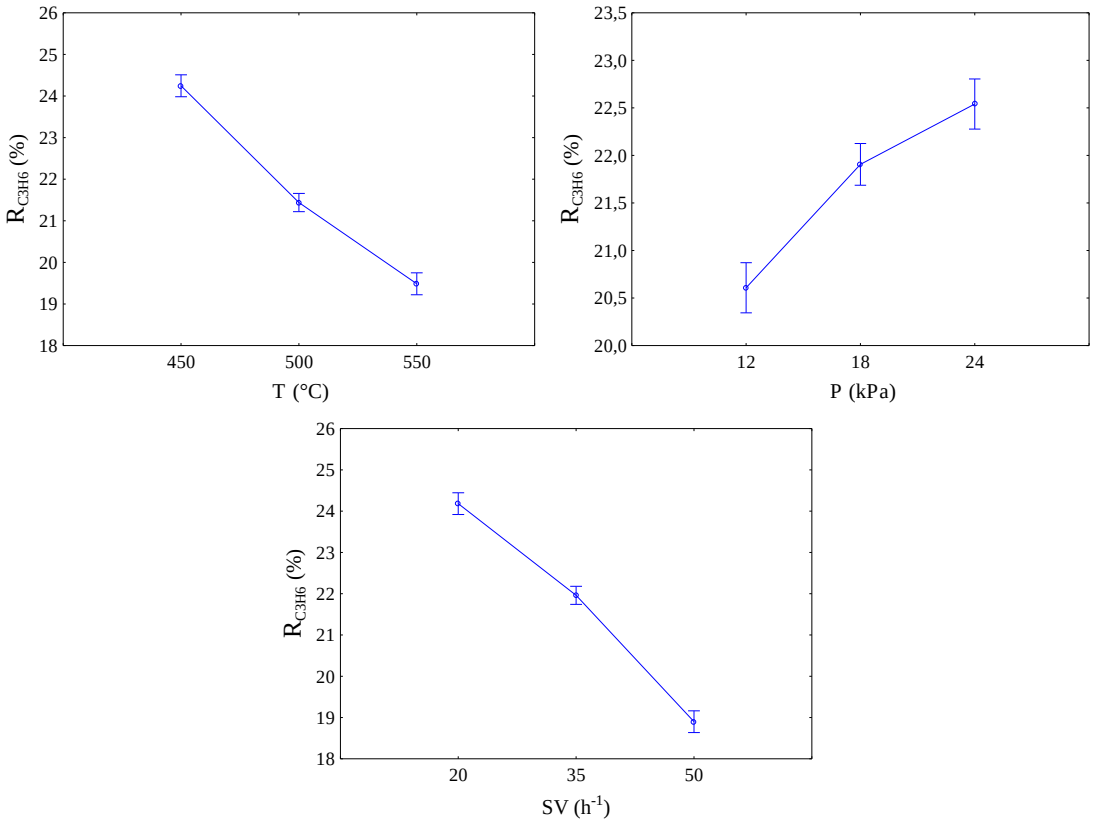

Figura V.60 Perfis médios do rendimento inicial em propileno.

Os efeitos dos parâmetros do rendimento em propileno não apresentam pontos de máximo. O maior rendimento ocorreu em 450°C, o que está de acordo com Hajirmizaee *et al.* (2015). Esses autores verificaram que a seletividade a propileno diminuiu para temperaturas acima de 460°C. O aumento da pressão parcial de metanol também aumentou o rendimento em propileno. Este resultado é contrário ao obtido por Hajirmizaee *et al.* (2015) que constataram que a diluição do metanol favoreceu a formação de propileno. Por fim, a diminuição da velocidade espacial horária mássica de metanol (SV) provocou um aumento do rendimento inicial em propileno.

De acordo com a Figura V.60, os maiores rendimentos iniciais de propileno seriam obtidos a 24 kPa, 450 °C e 20 h^{-1}.

Produtividade Acumulada de Etileno

A Tabela V.11 mostra os efeitos, a significância estatística (p), os coeficientes de regressão e os erros dos parâmetros na produtividade acumulada de etileno.

Tabela V.11 Efeitos estimados a partir do planejamento fatorial 3^3 para a produtividade acumulada de etileno.

Fator	Efeito	Erro Padrão	p	Coeficiente de regressão	Erro do coeficiente
Média	**3,60**	**0,01**	**0,000010**	**3,60**	**0,01**
T	**-2,92**	**0,03**	**0,000104**	**-1,46**	**0,01**
T^2	0,07	0,02	0,071341	0,04	0,01
P	**-0,55**	**0,03**	**0,002594**	**-0,28**	**0,01**
P^2	**-0,65**	**0,02**	**0,001010**	**-0,33**	**0,01**
SV	**1,18**	**0,03**	**0,000638**	**0,59**	**0,01**
SV^2	**0,24**	**0,02**	**0,007681**	**0,12**	**0,01**
T*P	**0,75**	**0,04**	**0,002816**	**0,38**	**0,02**
T*P^2	**0,15**	**0,03**	**0,033769**	**0,07**	**0,01**
T^2*P	-0,05	0,03	0,233320	-0,02	0,01
T*SV	**-0,72**	**0,04**	**0,003068**	**-0,36**	**0,02**
T^2*SV	**0,65**	**0,03**	**0,001878**	**0,33**	**0,01**
P*SV	0,14	0,04	0,076054	0,07	0,02

O termo quadrático da temperatura (T^2) e os termos de interação T^2*P e P*SV não apresentam significância estatística, pois o valor de p encontrado é maior que 0,05 a

um intervalo de confiança de 95% e, portanto, não foram considerados no modelo. A temperatura (T) apresenta o efeito mais significativo.

O modelo matemático resultante para descrever a produtividade acumulada de etileno pode ser representado por:

$$PA_{C2H4} = (3{,}60 \pm 0{,}01) - (1{,}46 \pm 0{,}01) * T - (0{,}28 \pm 0{,}01) * P - (0{,}33 \pm 0{,}01) * P^2 + (0{,}59 \pm 0{,}01) * SV + (0{,}12 \pm 0{,}01) * SV^2 + (0{,}38 \pm 0{,}02) * TP + (0{,}07 \pm 0{,}01) * TP^2 - (0{,}36 \pm 0{,}02) * TSV + (0{,}33 \pm 0{,}01) * T^2SV \quad \text{(V.3)}$$

A equação V.3 apresentou R^2 = 0,99 e R_{adj} = 0,99. A Figura V.61 mostra as produtividades acumuladas em etileno observadas *versus* as previstas.

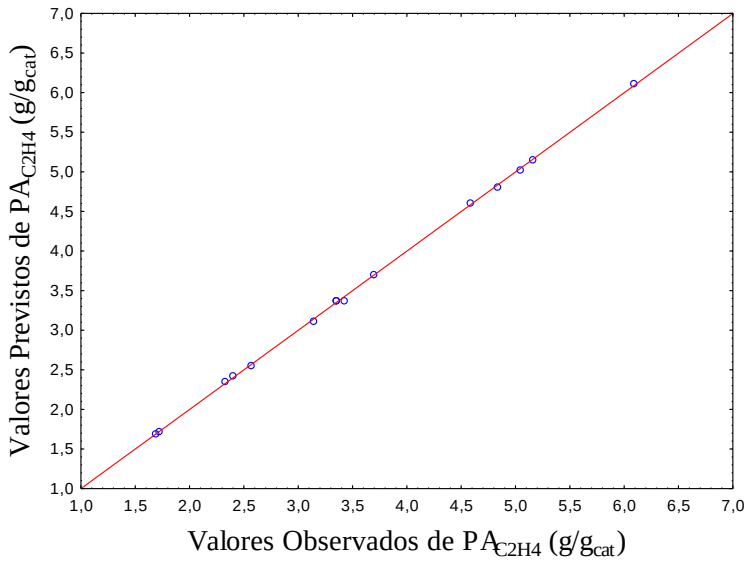

Figura V.61 Valores de produtividade acumulada de etileno observados *versus* previstos.

Analisando os efeitos dos parâmetros pelos perfis médios (Figura V.62), constata-se que a diminuição da temperatura e da pressão parcial de metanol e o aumento da velocidade espacial de metanol favorecem a produção de etileno. Não há na literatura muitos trabalhos avaliando produtividade acumulada, mas pode-se comparar as tendências dos efeitos das variáveis independentes. Dehertog e Froment (1991) afirmaram que a diminuição da temperatura aumentou a produção de etileno enquanto Hajirmizaee *et al*. (2015) verificaram que a diminuição da pressão parcial aumentou o

rendimento em olefinas leves. Desta forma, os resultados obtidos estão de acordo com a literatura. De acordo com a Figura V.62, a maior produtividade acumulada de etileno ocorre a 450 ºC, 12 kPa e 50 h^{-1}.

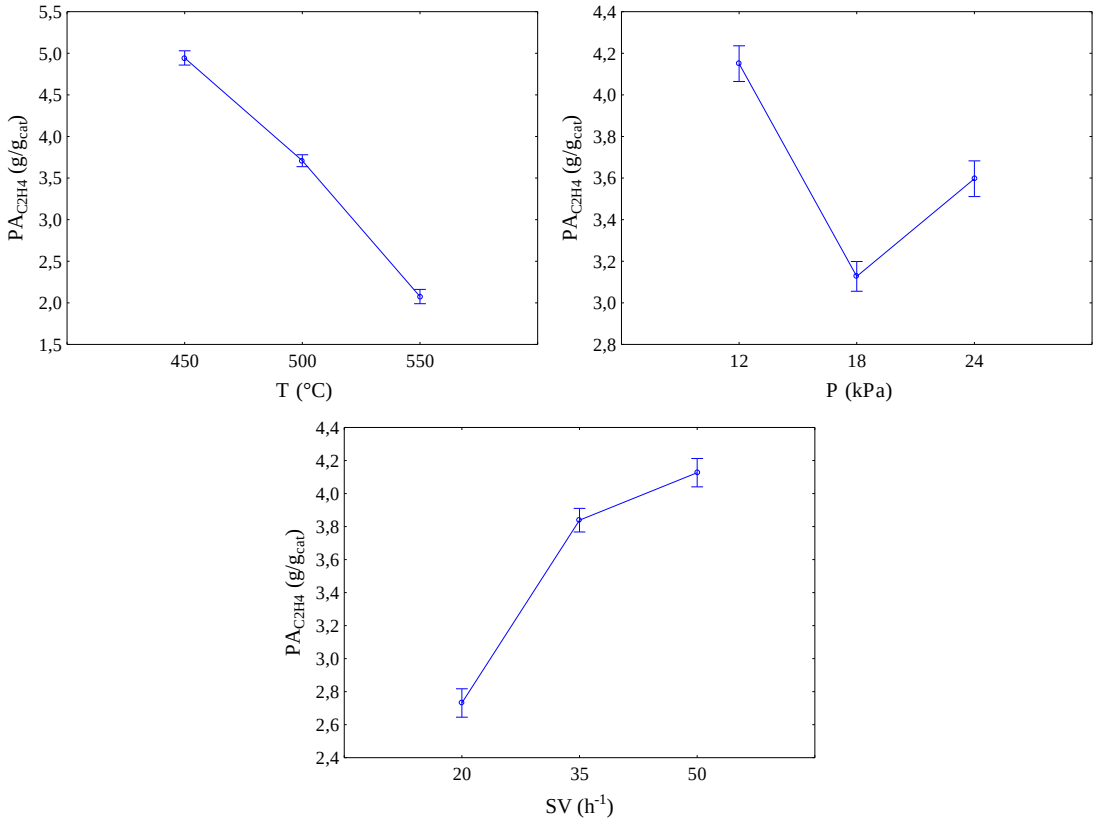

Figura V.62 Perfis médios da produtividade acumulada de etileno.

Produtividade Acumulada de Propileno

A Tabela V.12 apresenta os efeitos, a significância estatística (p), os coeficientes de regressão e os erros dos parâmetros na produtividade acumulada de propileno. Todos os parâmetros analisados foram estatisticamente significativos. Novamente, a temperatura apresenta o efeito mais significativo.

O modelo matemático resultante para descrever a produtividade acumulada de propileno pode ser representado pela equação V.4. Ela apresentou R^2 = 0,99 e R_{adj} = 0,99. A comparação entre os valores previstos e observados está apresentada na Figura V.63.

$$PA_{C3H6} = (2{,}954 \pm 0{,}002) - (0{,}428 \pm 0{,}003) * T + (0{,}055 \pm 0{,}002) * T^2 + (0{,}060 \pm 0{,}003) * P - (0{,}208 \pm 0{,}002) * P^2 + (0{,}205 \pm 0{,}003) * SV + (0{,}140 \pm 0{,}002 * SV2 + 0{,}109 \pm 0{,}003 * TP - 0{,}091 \pm 0{,}002 * TP2 + 0{,}017 \pm 0{,}002 * T2P - 0{,}099 \pm 0{,}003 * TSV + 0{,}297 \pm 0{,}002 * T2SV + 0{,}097 \pm 0{,}003 * PSV \quad (V.4)$$

Tabela V.12 Efeitos estimados a partir do planejamento fatorial 3^3 para a produtividade acumulada de propileno.

Fator	Efeito	Erro Padrão	p	Coeficiente de regressão	Erro do coeficiente
Média	**2,954**	**0,0020**	**0,000000**	**2,954**	**0,002**
T	**-0,856**	**0,0052**	**0,000037**	**-0,428**	**0,003**
T^2	**0,111**	**0,0036**	**0,001070**	**0,055**	**0,002**
P	**0,119**	**0,0052**	**0,001904**	**0,060**	**0,003**
P^2	**-0,416**	**0,0036**	**0,000076**	**-0,208**	**0,002**
SV	**0,411**	**0,0052**	**0,000160**	**0,205**	**0,003**
SV^2	**0,279**	**0,0036**	**0,000169**	**0,140**	**0,002**
T*P	**0,218**	**0,0070**	**0,001019**	**0,109**	**0,003**
T*P^2	**-0,182**	**0,0049**	**0,000730**	**-0,091**	**0,002**
T^2*P	**0,034**	**0,0049**	**0,020744**	**0,017**	**0,002**
T*SV	**-0,198**	**0,0070**	**0,001235**	**-0,099**	**0,003**
T^2*SV	**0,594**	**0,0049**	**0,000069**	**0,297**	**0,002**
P*SV	**0,194**	**0,0070**	**0,001287**	**0,097**	**0,003**

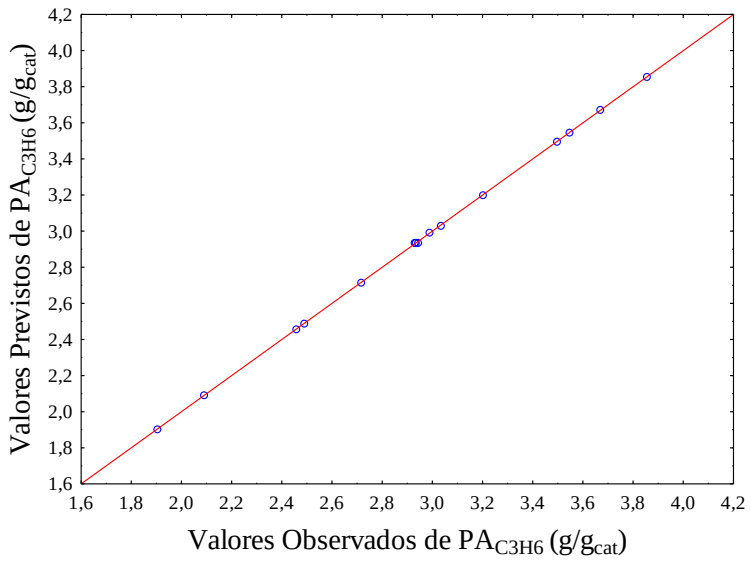

Figura V.63 Valores de produtividade acumulada de propileno observados *versus* previstos.

A partir da Figura V.64, é possível perceber que a maior produtividade acumulada de propileno é obtida a 450 °C, 24 kPa e 35 h^{-1}. Como foi mencionado anteriormente, não existem muitos estudos analisando produtividade acumulada, mas pode-se comparar tendências. Hajirmizaee *et al*. (2015) verificaram que a seletividade em propileno alcançava um máximo em 460 °C. Por outro lado, em relação à pressão parcial de metanol, a tendência foi oposta à obtida neste trabalho. Quanto a velocidade espacial horária mássica de metanol, o esperado era que novamente o melhor desempenho ocorresse a 50 h^{-1}. No entanto, como essa condição favorece a desativação (DIAS, 2014), devido a maior alimentação de metanol por grama de catalisador. Desta forma, é possível que tenha ocorrido uma desativação do catalisador HZ tão acentuada a 50 h^{-1} que a produtividade acumulada de propileno a 35 h^{-1} foi superior.

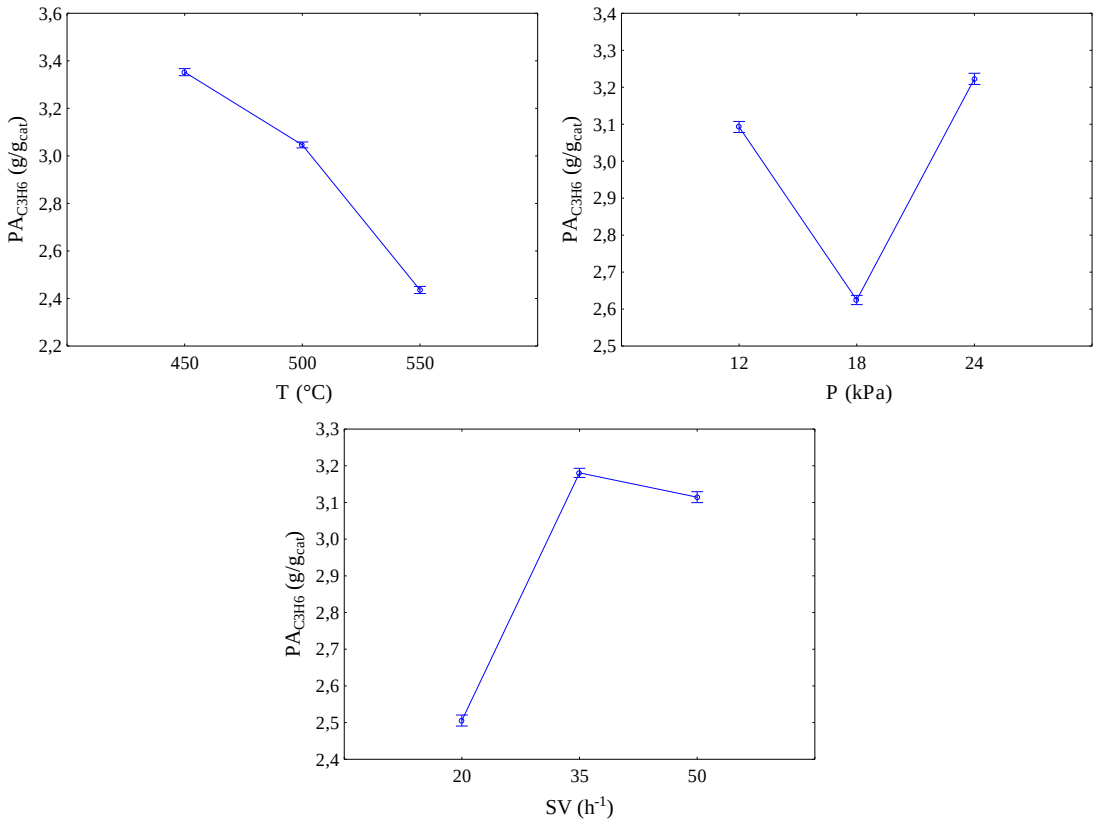

Figura V.64 Perfis médios da produtividade acumulada de propileno.

Otimização através da função desejabilidade (desirability)

A função *desirability* foi utilizada para otimizar os parâmetros e encontrar um ponto ótimo em termos de rendimento e produtividade. Na otimização, foram

considerados desejáveis (1) os maiores rendimentos e produtividades acumuladas. Analogamente, foram definidos como indesejáveis (0) os menores valores dessas variáveis de resposta. Foram utilizados 50 passos na otimização.

Maximizando o rendimento e a produção de olefinas leves (propileno e etileno), foi obtido o seguinte resultado: temperatura de 468 °C, pressão parcial de metanol igual a 12 kPa e velocidade espacial horária de metanol de 36,2 h^{-1}. Nessa condição seriam obtidos os valores de rendimentos iniciais em etileno e propileno e produtividades acumuladas de etileno e propileno iguais a 23,1%, 22,2%, 5,25 $g_{etileno}/g_{cat}$ e 3,56 $g_{propileno}/g_{cat,}$ respectivamente.

As condições para otimizar a formação de propileno foram: temperatura de 450 °C, pressão parcial de metanol de 24 kPa e velocidade espacial horária mássica de metanol de 34,4 h^{-1}. Nesta condição, o rendimento inicial em propileno foi 25,4% e a produtividade acumulada foi 3,76 $g_{propileno}/g_{cat}$.

VI. Conclusões

A análise de FRX indicou que a remoção do sódio da zeólita NaZ foi bem-sucedida, no entanto, a promoção com tungstênio e com cério não alcançou o teor desejado. Essa diferença se deve a alta higroscopicidade dos sais utilizados na impregnação.

A análise de RMN-MAS ^{29}Si mostrou que adição dos promotores reduziu o sinal relativo às espécies Si(1Al). Essa redução foi atribuída à desaluminização e/ou a entrada dos promotores na rede.

A análise de DRX sugeriu que não houve formação de novas fases cristalinas, mas que houve redução da cristalinidade das zeólitas PZ e CeZ. A menor cristalinidade foi atribuída à desaluminização, à entrada de promotores na rede e à absorção da radiação pelo cério.

A análise de adsorção de nitrogênio da PZ e CeZ verificou diminuição na área especifica e no volume de poros, dois indicativos de obstrução dos poros e canais do catalisador.

A análise de TPD de amônia indicou que as promoções causaram redução da densidade e da força dos sítios ácidos. As zeólitas PZ e CeZ apresentaram as maiores diminuições da força dos sítios ácidos.

A decomposição de n-propilamina à temperatura programada mostrou que as impregnações com P, Ce e W diminuíram a densidade de sítios ácidos de Brønsted. Além disso, foi encontrada uma relação linear entre a acidez de Brønsted e a quantidade de alumínio tetraédrico e tetraédrico distorcido presentes nos catalisadores.

A adição de fósforo tornou o catalisador mais estável e aumentou o rendimento em propileno. Esses comportamentos foram relacionados a menor densidade e força dos sítios ácidos.

Os catalisadores HZ e WZ apresentaram menor estabilidade devido a maior força dos seus sítios ácidos. A distribuição de produtos destes catalisadores também foi similar pela mesma razão.

A CeZ apresentou comportamento distinto das outras zeólitas. Ela exibiu menor conversão inicial, mas mostrou maior estabilidade. Também se destacou pelo elevado rendimento em DME. Esses efeitos devem ser consequência da grave obstrução estérica causada pela presença do cério nos poros do catalisador, constatada nas análises de caracterização.

O aumento da temperatura diminuiu a estabilidade do catalisador. Essa redução foi associada à maior formação de coque que ocorre em temperaturas elevadas.

A elevação da temperatura, em geral, também aumentou o rendimento em etileno, parafinas leves e hidrocarbonetos pesados e diminuiu em propileno. Esse efeito foi relacionado ao favorecimento das reações de alquilação, aromatização e craqueamento pela elevação da temperatura.

Nas quatros condições testadas, a produtividade de propileno foi maximizada pela PZ a 450 °C, indicando que a temperatura é a variável operacional mais importante.

Conforme esperado, o aumento da velocidade espacial horária mássica de metanol diminuiu a conversão de metanol inicial e aumentou a estabilidade dos catalisadores. O aumento da velocidade espacial horária mássica de metanol também diminuiu o rendimento em etileno, parafinas leves e compostos mais pesados. Essa diminuição foi causada pelo menor tempo de contato que desfavorece a conversão de olefinas em hidrocarbonetos mais pesados e em parafinas e o craqueamento desses compostos em etileno.

Ao contrário da temperatura, os efeitos da velocidade espacial horária mássica de metanol na estabilidade do catalisador e nas produtividades acumuladas foram dependentes da pressão parcial de metanol na alimentação.

Nas condições avaliadas, a produtividade acumulada máxima de propileno corresponde a 27,1 g/g_{cat} e foi obtida a 450°C, 18 kPa e 20 h^{-1}, para o catalisador promovido com fósforo.

A análise estatística mostrou que, além dos três parâmetros, diversos termos de interação também foram significativos para o rendimento inicial e as produtividades acumuladas de etileno e propileno.

Segundo a função *desirability*, a condição estabelecida como ótima para a produtividade acumulada de olefinas leves para a HZ corresponde a 8,81 $g/g_{cat,}$ nas condições de 468 °C, 12 kPa e 36,2 h^{-1}. No entanto, a condição estabelecida como ótima para a produtividade acumulada de propileno corresponde a 3,76 $g_{propileno}/g_{cat}$, nas condições próximas a 450 °C, 24 kPa e 34,4 h^{-1}.

VII. Sugestões para trabalhos futuros

- Testar a utilização de promotores diferentes.
- Testar a promoção em catalisadores com SAR diferentes.
- Ampliar a faixa de condições analisadas.
- Verificar o efeito da alimentação simultânea de metanol e água.
- Caracterizar o catalisador após a reação
- Testar uma amostra de HZ submetida ao mesmo procedimento de impregnação realizado nas outras zeólitas.

VIII. Referências Bibliográficas

ABDILLAHI, M.M.; EL-NAFATY, U.A.; AL-JARALLAH, A.M. **Barium modification of a high-silica zeolite for methanol conversion to light alkenes.** *Applied Catalysis A: General,* v. 91, p. 1-12, 1992.

ABRAMOVA A.V. **Development of Catalysts Based on Pentasil-Type Zeolites for Selective Synthesis of Lower Olefins from Methanol and Dimethyl Ether.** *Catalysis in Industry,* v. 1, p. 267–277, 2009.

ABUBAKAR, S.M.; MARCUS, D.M.; LEE, J.C.; EHRESMANN J.O.; CHEN, C.Y.; KLETNIEKS, P.W.; GUENTHER D.R.; HAYMAN M.J.; PAVLOVA M.; NICHOLAS J.B.; HAW, J.F. **Structural and Mechanistic Investigation of a Phosphate-Modified HZSM-5 Catalyst for Methanol Conversion.** *Langmuir,* v. 22, p. 4846-4852, 2006.

AGUAYO, A.T.; GAYUBO, A.G.; TARRÍO, A.M.; ATUTXA, A.; BILBAO, J. **Study of operating variables in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, p. 211-216, 2002.

AGUAYO, A.T.; GAYUBO, A.G.; VIVANCO, R.; ALONSO, A.; BILBAO, J. **Initiation Step and Reactive Intermediates in the Transformation of Methanol into Olefins over SAPO-18 Catalyst.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 7279-7286, 2005.

AHMADPOUR J.; TAGHIZADEH M. **Catalytic conversion of methanol to propylene over high-silica mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by different combinations of mesogenous templates.** *Journal of Natural Gas Science and Engineering,* v. 23, p. 184-194, 2015.

ANGGORO, D.D.; AMIN, N.A.S. **Methane to Liquid Hydrocarbons over Tungsten-ZSM-5 and Tungsten Loaded Cu/ZSM-5 Catalysts.** *Journal of Natural Gas Chemistry,* v. 15, p. 340-347, 2006.

BABA, T.; KOMATSU, N.; ONO, Y.; SUGISAWA, H. **Mobility of the Acidic Protons in H-ZSM-5 As Studied by Variable Temperature ^{1}H MAS NMR.** *Journal of Physical Chemistry B,* v. 102, p. 804-808, 1998.

BARROS Z. S**. Transformação de Metanol em Olefinas Leves Catalisada por Zeólitas HZSM-5**, 2007. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BARROS Z.S.; ZOTIN, F.M.V.; HENRIQUES, C.A.H. **Conversion of natural gas to higher valued products: light olefins production from methanol over ZSM-5 zeolites.** *Natural Gas Conversion VIII,* p. 255-260, 2007.

BEHBAHANI R.M.; MEHR, A.S. **Studying activity, product distribution and lifetime of Sr promoted alkali modified low Si ZSM-5 catalyst in MTO process.** *Journal of Natural Gas Science and Engineering,* v. 18, p. 433-438, 2014.

BENITO, P.L.; GAYUBO A.G.; AGUAYO, A.T.; CASTILLA, M.; BILBAO, J. **Concentration-Dependent Kinetic Model for Catalyst Deactivation in the MTG Process.** *Industrial & Engineering Chemistry Research,* v. 35, p. 81-89, 1996.

BHAGIYALAKSHMI, M.; VINOBA, M.; GRACE, A.N. **Transesterification of Jatropha Oil over Ceria-Impregnated ZSM-5 for the Production of Bio-Diesel.** *Bulletin of the Korean Chemical Society,* v. 34, p. 3059-3064, 2013.

BIBBY, D.M.; HOWE, R.F.; MCLELLAN G.D**. Coke formation in high-silica zeolites.** *Applied Catalysis A: General,* v. 93, p. l-34, 1992.

BJØRJEN, M.; SVELLE, S.; JOENSEN, F.; NERLOV, J.; KOLBOE, S.; BONINO, F.; PALUMBO, L.; BORDIGA, S.; OLSBYE, U. **Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species.** *Journal of Catalysis,* v. 249 p. 195–207, 2007.

BJØRJEN, M.; JOENSEN, F.; LILLERUD, K.P.; OLSBYE, U.; SVELLE, S. **The mechanisms of ethene and propene formation from methanol over high silica H-ZSM-5 and H-beta.** *Catalysis Today,* v. 142, p. 90–97, 2009.

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.

BLEKEN, F.L.; CHAVAN, S.; OLSBYE, U.; BOLTZ, M.; OCAMPO, F.; LOUIS, B. **Conversion of methanol into light olefins over ZSM-5 zeolite: Strategy to enhance propene selectivity.** *Applied Catalysis A: General*, v. 447– 448, p. 178–185, 2012.

BNDES. **Polipropileno.** Disponível em:<http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/polipr2a.pdf>. Acesso em: 24/11/2015.

CAMPBELL, S.M.; JIANG, X.Z.; HOWE, R.F. **Methanol to hydrocarbons: spectroscopic studies and the significance of extra-framework aluminium.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, p. 91–108, 1999.

CAEIRO, G.; MAGNOUX, P.; LOPES, J. M.; RIBEIRO, F. R.; 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

CARO, J.; BULOW, M.; DEREWINSKI, M.; HABER, J.; HUNGER, M.; KÄRGER, J.; PFEIFER, H.; STOREK, W.; ZIBROWIUS, B. **NMR and IR Studies of Zeolite H-ZSM-5 Modified with Orthophosphoric Acid.** *Journal of Catalysis*, v. 124, p. 367-375, 1990.

CERESANA. **Market Study: Propylene (2nd edition).** Disponível em: <http://www.ceresana.com/en/market-studies/chemicals/propylene/>. Acesso em: 24/11/2015.

CERESANA. **Market Study: Polypropylene (3rd edition).** Disponível em: <http://www.ceresana.com/en/market-studies/plastics/polypropylene/>. Acesso em: 24/11/2015.

CHAE, H.J.; SONG, Y.H.; JEONG, K.E.; KIM, C.U.; JEONG, S.Y. **Physicochemical characteristics of ZSM-5/SAPO-34 composite catalyst for MTO reaction.** *Journal of Physics and Chemistry of Solids,* v. 71, p. 600–603, 2010.

CHANG, C.D.; SILVESTRI, A.J. **The Conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts.** *Journal of Catalysis,* v. 47, p. 249-259, 1977.

CHANG, C.D.; LANG, W.H.; SMITH, R.L. **The Conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons over Zeolite Catalysts: II. Pressure Effects.** *Journal of Catalysis,* v. 56, p. 169-173, 1979

CHANG, C.D. **Hydrocarbons from Methanol.** *Catalysis Reviews: Science and Engineering,* v. 25, p. 1-118, 1983

CHANG, C.D.; CHU, C.T.W.; SOCHA, R.F. **Methanol Conversion to Olefins over ZSM-5: I. Effect of Temperature and Zeolite SiO_2/Al_2O_3.** *Journal of Catalysis,* v. 86, p. 289-296, 1984

CHEN, J.Q.; BOZZANO, A.; GLOVER, B.; FUGLERUD, T.; KVISLE, S. **Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process.** *Catalysis Today,* v. 106, p. 103–107, 2005.

CIEC Promoting Science. Cracking and related refinery processes. Disponível em: <http://www.essentialchemicalindustry.org/processes/cracking-isomerisation-and-reforming.html>. Acesso em: 24/11/2015.

DATH, J.P.; DELORME, L.; GROOTJANS, J.F.; VANHAEREN, X.; VERMEIREN, W. **Production of propylene.** WO1999029805A1, 07 de dezembro de 1998, 17 de junho de 1999.

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.

DEJAIFVE, P.; AUROUX, A.; GRAVELLE, P.C.; VÉDRINE, J.C.; GABELICA, Z.; DEROUANE, E.G. **Methanol Conversion on Acidic ZSM-5, Offretite, and Mordenite Zeolites: A Comparative Study of the Formation and Stability of Coke Deposits.** *Journal of Catalysis,* v. 70, p. 123-136, 1981.

DENG, F.; YUE, Y.; YE, C. **^{1}Hr/^{27}Al TRAPDOR NMR studies on aluminum species in dealuminated zeolites.** *Solid State Nuclear Magnetic Resonance,* v. 10, p. 151-160, 1998.

DIAS, R.B. **Conversão de metanol a propeno empregando HZSM-5 e sua modificação com fósforo.** 2014, 75 f. Projeto de Final de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

DOU, B.; LV, G.; WANG, C.; HAO, Q.; HIU, K.S. **Cerium doped copper/ZSM-5 catalysts used for the selective catalytic reduction of nitrogen oxide with ammonia.** *Chemical Engineering Journal,* v. 270, p. 549–556, 2015.

DUGHAITHER, A.S. **Conversion of Dimethyl-Ether to Olefins Over HZSM-5: Reactivity and Kinetic Modeling.** 2014, 189 f. Tese (Doutorado em Filosofia) - Engineering Science Department of Chemical and Biochemical Engineering, School of Graduate and Postdoctoral Studies Western University, Ontario.

EIA. **Fluid catalytic cracking is an important step in producing gasoline.** Disponível em: <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.cfm?id=9150>. Acesso em: 24/11/2015.

ESPINOZA, R.L. **Catalytic Conversion of Methanol to Hydrocarbons: Autocatalysis Reconsidered.** *Applied Catalysis,* v. 26, p. 203-209, 1986.

FIROOZI, M.; BAGHALHA, M.; ASADI, M. **The effect of micro and nano particle sizes of H-ZSM-5 on the selectivity of MTP reaction.** *Catalysis Communications,* v. 10, p. 1582–1585, 2009.

FREIDING, J.; CAZRNETZKI, B.T. **Novel extruded fixed-bed MTO catalysts with high olefin selectivity and high resistance against coke deactivation.** *Applied Catalysis A: General*, v. 391, p. 254–260, 2011.

FROMENT, G.F.; DEHERTOG, W.J.H.; MARCHI, A.J. **Zeolite Catalysis in the Conversion of Methanol into Olefins.** *Catalysis: Volume 9*, 1992.

FUJISAWA, K.; SANO, T.; SUZUKI, K.; OKADO, H.; KAWAMURA, K.; KOHTOKU, Y.; SHIN, S.; HAGIWARA, H.; TAKAYA, H. **The Steam Stability of H-ZSM-5-Type Zeolites Containing Alkaline Earth Metals.** *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 60, p. 791-793, 1987.

FURUMOTO, Y.; TSUNOJI, N.; IDE, Y.; SADAKANE, M.; SANO, T. **Conversion of ethanol to propylene over HZSM-5(Ga) co-modified with lanthanum and phosphorous.** *Applied Catalysis A: General*, v. 417-418, p. 137-144, 2012.

GAYUBO, A.G.; BENITO, P.L.; AGUAYO, A.T.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. **Relationship between Surface Acidity and Activity of catalysts in the Transformation of Methanol into Hydrocarbons.** *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 65, p. 186-192, 1995.

GHAVIPOUR, M.; BEHBAHANI, R.M.; MORADI, G.R.; SOLEIMANIMEHR, A. **Methanol dehydration over alkali-modified H-ZSM-5; effect of temperature and water dilution on products distribution.** *Fuel*, v. 113, p. 310-317, 2013.

GONZÁLEZ, R.L.; HERMES, F.; BERTMER, M.; CASTELLÓN, E.R.; LÓPEZ, A.J.; SIMON, U. **The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH_3-TPD and ^{27}Al-MAS-NMR spectroscopy.** *Applied Catalysis A: General,* v. 328, p. 174-182, 2007.

GONZÁLEZ, M.D.; CESTEROS, Y.; SALAGRE, P.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J.E. **Effect of microwaves in the dealumination of mordenite on its surface and acidic properties.** *Microporous and Mesoporous Materials,* v. 118, p. 341-347, 2009.

GORTE, R.J. **What do we know about the acidity of solid acids?** *Catalysis Letters,* v. 62, p. 1-13, 1999.

GUO, W.; WU, W.; LUO, M.; XIAO, W. **Modeling of diffusion and reaction in monolithic catalysts for the methanol-to-propylene process.** *Fuel Processing Technology,* v. 108, p. 133-138, 2013.

HADI, N.; NIAEI, A.; NABAVI, S.R.; FARZI, A.; SHIRAZI, M.N. **Development of a New Kinetic Model for Methanol to Propylene Process on Mn/H-ZSM-5 Catalyst.** *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly,* v. 28, p. 53-63, 2014.

HAJIRMIZAEE, S. **Preparation, Modification and Characterisation of Selective Zeolite Based Catalyst for Petrochemical Applications.** 2015, 213 f. Tese (Doutorado em Filosofia) - School of Chemical Engineering, University of Birmingham, West Midlands, 2015.

HAJIMIRZAEE, S.; AINTE, M.; SOLTANI, B.; BEHBAHANI, M.; LEEKE, G.A.; WOOD, J. **Dehydration of methanol to light olefins upon zeolite/alumina catalysts: Effect of reaction conditions, catalyst support and zeolite modification.** *Chemical Engineering Research and Design,* v. 93, p. 541-553, 2015.

HEMALATHA, P.; LEE, J.B.; LEE, G.J.; JANG H.T. **Synthesis, Characterization of Ceria Modified ZSM-5 and Its Performance Towards NO Oxidation.** *International Journal of Control and Automation,* v.6, p.83-90, 2013.

HERAUVILLE, V.M.T. **Catalytic Dehydrogenation of Propane: Oxidative and Non-Oxidative Dehydrogenation of Propane.** 2012. 94 f. Dissertação (Chemical Engineering) - Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology.

HEREIJGERS, B.P.C; BLEKEN, F.; NILSEN, M.H.; SVELLE, S.; LILLERUD, K.P.; BJØRJEN, M.; WECKHUYSEN, B.M.; OLSBYE, U. **Product shape selectivity dominates the Methanol-to-Olefins (MTO) reaction over H-SAPO-34 catalysts.** *Journal of Catalysis,* v. 264, p. 77–87, 2009.

HU, S.; SHANG, J.; ZHANG, Q.; WANG, Y.; LIU, Y.; GONG, Y.; WU, Z.; DOU, T. **Selective formation of propylene from methanol over high-silica nanosheets of MFI zeolite.** *Applied Catalysis A: General,* v. 445– 446, p. 215– 220, 2012.

HU, Z.; ZHANG, H.; WANG, L.; ZHANG, H.; ZHANG, Y.; XU, H.; SHEN, W.; TANG, Y. **Highly stable boron-modified hierarchical nanocrystalline ZSM-5 zeolite for the methanol to propylene reaction.** *Catalysis Science & Technology,* v. 4, p. 2891-2895, 2014.

IHS. **Chemical Economics Handbook: Propylene Oxide,** 2012. Disponível em: < https://www.ihs.com/products/propylene-oxide-chemical-economics-handbook.html >. Acesso em: 24/11/2015.

IHS. **Chemical Economics Handbook: Methanol,** 2014. Disponível em: <https://www.ihs.com/products/methanol-chemical-economics-handbook.html >. Acesso em: 24/11/2015.

IHS. **Chemical Economics Handbook: Propylene,** 2015. Disponível em: <https://www.ihs.com/products/propylene-chemical-economics-handbook.html >. Acesso em: 24/11/2015.

INDUPROPIL. **O que é polipropileno?** Disponível em: <http://www.indupropil.com.br/conteudo/0,2095_o-que-e-polipropileno >. Acesso em: 24/11/2015.

INUI, T.; MATSUDA, H.; YAMASE, O.; NAGATA, H.; FUKUDA, K.; UKAWA, T.; MIYAMOTO, A. **Highly Selective Synthesis of Light Olefins from Methanol on a Novel Fe-Silicate.** *Journal of Catalysis*, v. 98, p. 491-501, 1986.

INUI, T.; MIYAMOTO, A.; MATSUDA, H.; NAGATA, H.; MAKINO, Y.; FUKUDA, K.; OKASUMI, F. **New Aspects in Catalytic Performance of Novel Metallosilicates Having the Pentasil Pore-Opening Structure.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 28, p.859-866, 1986.

IVANOVA, S; LOUIS, B.; MADANI, B.; TESSONNIER, J.P.; LEDOUX, M.J.; PHAM-HUU, C. **ZSM-5 Coatings on β-SiC Monoliths: Possible New Structured Catalyst for the Methanol-to-Olefins Process.** *The Journal of Physical Chemistry C,* v. 111, p. 4368-4374, 2007.

KAARSHOLM, M.; JOENSEN, F.; NERLOV, J.; CENNI, R.; CHAOUKI, J.; PATIENCE, G.S. **Phosphorous modified ZSM-5: Deactivation and product distribution for MTO.** *Chemical Engineering Science,* v. 62, p. 5527–5532, 2007.

KAARSHOLM, M.; RAFII, B.; JOENSEN, F.; CENNI, R.; CHAOUKI, J.; PATIENCE, G.S. **Kinetic Modeling of Methanol-to-Olefin Reaction over ZSM-5 in Fluid Bed.** *Industrial & Engineering Chemistry Research,* v. 49, p. 29-38, 2010.

KAEDING, W.W.; BUTTER, S.A**. Production of Chemicals from Methanol: I. Low Molecular Weight Olefins.** *Journal of Catalysis,* v. 61, p. 155-164, 1980.

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

KLADIS, C.; BHARGAVA, S.K.; FOGER, K.; AKOLEKAR, D.B. **Effects of air pollutants on the cerium exchanged high silica zeolite catalyst: a Fourier transform infrared study.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical,* v. 171, p. 243–249, 2001.

KOEMPEL, H.; LIEBNER, W. **Lurgi's Methanol To Propylene (MTP®) Report on a successful commercialization.** *Natural Gas Conversion VIII*, p. 261-267, 2007.

KRESNAWAHJUESA, O.; GORTE, R. J.; OLIVEIRA, D.; LAU, L. Y. **A simple, inexpensive, and reliable method for measuring Bronsted-acid site densities in solid acids**. *Catalysis Letters*, vol. 82, No. 3-4, p. 155–160, 2002.

LEE, Y.J.; KIM, Y.W.; VISWANADHAM, N.; JUN, K.W.; BAE, J.W.**Novel aluminophosphate (AlPO) bound ZSM-5 extrudates with improved catalytic properties for methanol to propylene (MTP) reaction.** *Applied Catalysis A: General*, v. 374, p. 18–25, 2010.

LI, B.; LI, S.; LI, N.; CHEN, H.; ZHANG, W.; BAO, X.; LIN, B. **Structure and acidity of Mo/ZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 88, p. 244–253, 2006.

LI, J.; WEI, Y.; LIU, G.; QI, Y.; TIAN, P.; LI, B.; HE, Y.; LIU, Z. **Comparative study of MTO conversion over SAPO-34, H-ZSM-5 and H-ZSM-22: Correlating catalytic performance and reaction mechanism to zeolite topology.** *Catalysis Today*, v. 171, p. 221– 228, 2011.

LIN, B.; ZHANG, Q.; WANG, Y. **Catalytic Conversion of Ethylene to Propylene and Butenes over H-ZSM-5.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 48, p. 10788-10795, 2009.

LINDE. **Oxygen Enrichment of the FCC NO_x Recovery Process.** Disponível em: <http://www.linde-gas.com/en/processes/petrochemical_processing/fluid_catalytic_cracking/index.html >. Acesso em: 24/11/2015.

LIU, J.; ZHANG, C.; SHEN, Z.; HUA, W.; TANG, Y.; SHEN, W.; YUE, Y.; XU, H. **Methanol to propylene: Effect of phosphorus on a high silica HZSM-5 catalyst.** *Catalysis Communications,* v. 10, p. 1506–1509, 1999.

LOSCH, P.; BOLTZ, M.; LOUIS, B.; CHAVAN, S.; OLSBYE, U. **Catalyst optimization for enhanced propylene formation in the methanol-to-olefins reaction.** *Comptes Rendus Chimie,* v. 18, p. 330-335, 2015.

MEI, C.; WEN, P.; LIU, Z.; LIU, H.; WANG, Y.; YANG, W.; XIE, Z.; HUA, W.; GAO, Z. **Selective production of propylene from methanol: Mesoporosity development in high silica HZSM-5.** *Journal of Catalysis,* v. 258, p. 243–249, 2008.

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

MENTZEL, U.V.; HØJHOLT, K.T.; HOLM, S.M.; FEHRMANN, R.; BEATO, P. **Conversion of methanol to hydrocarbons over conventional and mesoporous H-ZSM-5 and H-Ga-MFI: Major differences in deactivation behavior.** *Applied Catalysis A: General,* v. 417– 418, p. 290– 297, 2012.

METROHM. **HPPO process for Propylene oxide (PO): peroxide analysis.** Disponível em: <http://partners.metrohm.com/GetDocument?action=get_dms_document&docid=2034304>. Acesso em: 24/11/2015.

MIHAIL, R.; STRAJA, S.; MARIA, G.; MUSCA, G.; POP, G. **Kinetic model for methanol conversion to hydrocarbons.** *Chemical Engineering Science*, v. 38, p. 1581–1591, 1983.

MOBIL OIL CORPORATION. BUTTER, S.A.; KAEDING, W.W (New York, United States of America). **Phosphorus-containing zeolite catalyst.**US3972832A, 23 de setembro de 1974, 03 de agosto de 1976.

MOBIL OIL CORPORATION. CHANG, C.D.; LANG, W.H.; SILVESTRI, A.J (New York, United States of America). **Conversion of methanol to olefinic components.** US4052479A, 13 de maio de 1976, 04 de outubro de 1977.

MOBIL OIL CORPORATION. RODEWALD, P.G (New York, United States of America). **Manufacture of light olefins.**US4066714A, 08 de dezembro de 1975, 03 de janeiro de 1978.

MOL, J.C. **Review: Industrial applications of olefin metathesis.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 213, p. 39–45, 2004.

MÖLLER, K.P.; BÖHRINGER, W.; SCHNITZLER, A.E.; VAN STEEN, E.; O'CONNOR, C.T. **The use of a jet loop reactor to study the effect of crystal size**

and the co-feeding of olefins and water on the conversion of methanol over HZSM-5. *Microporous and Mesoporous Materials,* v. 29, p. 127–144, 1999.

MORES, D.; KORNATOWSKI, J.; OLSBYE, U.; WECKHUYSEN, B.M. **Coke Formation during the Methanol-to-Olefin Conversion: In Situ Microspectroscopy on Individual H-ZSM-5 Crystals with Different Brønsted Acidity.** *Chemistry - A European Journal,* v. 17, p. 2874-2884, 2011.

NUNAN, J.; CRONIN, J.; CUNNINGHAM, J. **Combined Catalytic and Infrared Study of the Modification of H-ZSM-5 with Selected Poisons to Give High p-Xylene Selectivity.** *Journal of Catalysis,* v. 87, p. 77-85, 1984.

OLSBYE, U.; SVELLE, S.; BJØRJEN, M.; BEATO, P.; JANSSENS, T.V.W.; JOENSEN, F. BORDIGA, S. LILLERUD, K.P. **Conversion of Methanol to Hydrocarbons: How Zeolite Cavity and Pore Size Controls Product Selectivity.** *Angewandte Chemie International Edition,* v. 51, p. 5810-5821, 2012.

ONO, Y.; ADACHI, H.; SENODA, Y. **Selective Conversion of Methanol into Aromatic Hydrocarbons over Zinc-exchanged ZSM-5 Zeolites.** *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1,* v. 84, p. 1091-1099, 1988.

PATCAS, F.C. **The methanol-to-olefins conversion over zeolite-coated ceramic foams.** *Journal of Catalysis,* v. 231, p. 194–200, 2005.

PETROCHEMICALS EUROPE. **Acrylonitrile Sector Group: The Acrylonitrile Producers Association.** Disponível em: <http://www.petrochemistry.eu/about-petrochemistry/products.html?filter_id=2>. Acesso em: 24/11/2015.

PETROCHEMICALS EUROPE. **Guidelines for the distribution of Acrylonitrile.** Disponível em: <http://www.petrochemistry.eu/component/attachments/attachments.html?task=download&id=557>. Acesso em: 24/11/2015.

PRINZ, D.; RIEKERT, L. **Formation of Ethene and Propene from Methanol on Zeolite ZSM-5: I. Investigation of Rate and Selectivity in a Batch Reactor.** *Applied Catalysis*, v. 37, p. 139-154, 1988.

QI, G.; YANG, R.T. **Selective catalytic oxidation (SCO) of ammonia to nitrogen over Fe/ZSM-5 catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 287, p. 25–33, 2005.

RAMESH, K.; JIE, C.; HAN, Y.F.; BORGNA, A. **Synthesis, Characterization, and Catalytic Activity of Phosphorus Modified H-ZSM-5 Catalysts in Selective Ethanol Dehydration.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 49, p. 4080-4090, 2010.

REN, T.; PATEL, M.; BLOK, K. **Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes.** *Energy*, v. 31, p. 425–451, 2006.

ROSTAMIZADEH, M.; TAEB, A. **Highly selective Me-ZSM-5 catalyst for methanol to propylene (MTP).** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* v. 27, p. 297–306, 2015.

SALLA, I.; BERGADÀ, O.; SALAGRE., P.; CESTEROS, Y.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J.E.; MONTANARI, T. **Isomerisation of styrene oxide to phenylacetaldehyde by fluorinated mordenites using microwaves.** *Journal of Catalysis,* v. 232, p. 239–245, 2005.

SANO, T.; KIYOZUMI, Y.; SHIN, S. **Review: Synthesis of Light Olefins from Methanol Using ZSM-5 Type Zeolite Catalysts.** *Sekiyu Gakkaishi,* v. 35, p. 429-440, 1992.

SAZAMA, P.; DEDECEK, J.; GÁBOVÁ, V.; WICHTERLOVÁ, B.; SPOTO, G.; BORDIGA, S. **Effect of aluminium distribution in the framework of ZSM-5 on hydrocarbon transformation. Cracking of 1-butene.** *Journal of Catalysis,* v. 254, p. 180–189, 2008.

SCHULZ, H. **"Coking" of zeolites during methanol conversion: Basic reactions of the MTO-, MTP- and MTG processes.** *Catalysis Today,* v. 154, p. 183–194, 2010.

SEN, S.; WUSIRIKA, R.R.; YOUNGMAN, R.E. **High temperature thermal expansion behavior of H[Al]ZSM-5 zeolites: The role of Brønsted sites.** *Microporous and Mesoporous Materials,* v. 87, p. 217–223, 2006.

SEO, G.; RYOO, R. **^{31}P, ^{27}Al ' and ^{129}Xe NMR Study of Phosphorus-Impregnated HZSM-5 Zeolite Catalysts.** *Journal of Catalysis,* v. 124, p. 224-230, 1990.

SILVA, A.O.S. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos.** 2004. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2004.

SONG, Y.; ZHU, X.; XIE, S.; WANG, Q.; XU, L. **The effect of acidity on olefin aromatization over potassium modified ZSM-5 catalysts.** *Catalysis Letters,* v. 97, p. 31-36, 2004.

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

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

SUGI, Y.; KUBOTA, Y.; KOMURA, K.; SUGIYAMA, N.; HAYASHI, M.; KIM, J.H.; SEO G. **Shape-selective alkylation and related reactions of mononuclear aromatic hydrocarbons over H-ZSM-5 zeolites modified with lanthanum and cerium oxides.** *Applied Catalysis A: General,* v. 299, p. 157–166, 2006.

SUN, C.; DU, J.; LIU, J.; YANG, Y.; REN, N.; SHEN, W.; XU, H.; TANG, Y. **A facile route to synthesize endurable mesopore containing ZSM-5 catalyst for methanol to propylene reaction.** *Chemical Communications,* v. 46, p. 2671-2673, 2010.

SVELLE, S.; OLSBYE, U.; JOENSEN, F.; BJØRJEN, M. **Conversion of Methanol to Alkenes over Medium- and Large-Pore Acidic Zeolites: Steric Manipulation of the Reaction Intermediates Governs the Ethene/Propene Product Selectivity.** *Journal of Physical Chemistry C,* v. 111, p. 17981-17984, 2007.

TAKAHASHI, A.; XIA, W.; WU, Q.; FURUKAWA, T.; NAKAMURA, I.; SHIMADA, H.; FUJITANI, T. **Difference between the mechanisms of propylene production from methanol and ethanol over ZSM-5 catalysts.** *Applied Catalysis A: General,* v. 467, p. 380–385, 2013.

TAVAN, Y.; NIKOU, M.R.K.; SHARIATI, A. **Effect of the P/Al ratio on the performance of modified HZSM-5 for methanol dehydration reaction.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry,* v. 20, p. 668–673, 2014.

TSUNOJI, N.; SONODA, T.; FURUMOTO, Y.; SADAKANE, M.; SANO, T. **Recreation of Brønsted acid sites in phosphorus-modified HZSM-5(Ga) by modification with various metal cations.** *Applied Catalysis A: General,* v. 481, p. 161–168, 2014.

UNION CARBIDE CORPORATION. KAISER, S.W (Danbury, United States of America). **Production of light olefins.**US4499327A, 04 de outubro de 1982, 12 de fevereiro de 1985.

VARZANEH, A.L.; TOWFIGHI, J.; MOHAMADALIZADEH, A. **Comparative study of naphtha cracking over SAPO-34 and HZSM-5: Effects of cerium and zirconium on the catalytic performance.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,* v. 107, p. 165–173, 2014.

VÉDRINE, J.C.; AUROUX, 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.

WEI, R.; LI, C.; YANG, C.; SHAN, H. **Effects of ammonium exchange and Si/Al ratio on the conversion of methanol to propylene over a novel and large partical size ZSM-5.** *Journal of Natural Gas Chemistry,* v. 20, p. 261–265, 2011.

WOLD, A.; DWIGHT, K. **Solid State Chemistry: Synthesis, Structure, and Properties of Selected Oxides and Sulfides.** Springer Science & Business Media, 2012. 246 p.

WU, W.; GUO, W.; XIAO, W.; LUO, M. **Dominant reaction pathway for methanol conversion to propene over high silicon H-ZSM-5.** *Chemical Engineering Science,* v. 66, p. 4722–4732, 2011.

WU, X.; ABRAHA, M.G.; ANTHONY, R.G. **Methanol conversion on SAPO-34: reaction condition for fixed-bed reactor.** *Applied Catalysis A: General*, v. 260, p. 63–69, 2004.

XIA, W.; TAKAHASHI, A.; NAKAMURA, I.; SHIMADA, H.; FUJITANI, T.; **Study of active sites on the MFI zeolite catalysts for the transformation of ethanol into propylene.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 328, p. 114–118, 2010.

XU, A.; MA, H.; ZHANG, H.; YING, W.; FANG, D. **Effect of boron on ZSM-5 catalyst for methanol to propylene conversion.** *Polish Journal of Chemical Technology*, v. 15, p. 95-11, 2013.

YANG, Y.; SUN, C.; DU, J.; YUE, Y.; HUA, W.; ZHANG, C.; SHEN, W.; XU, H. **The synthesis of endurable B–Al–ZSM-5 catalysts with tunable acidity for methanol to propylene reaction.** *Catalysis Communications*, v. 24, p. 44–47, 2012.

YARIPOUR, F.; SHARIATINIA, Z.; SAHEBDELFAR, S.; IRANDOUKHT, A. **Conventional hydrothermal synthesis of nanostructured H-ZSM-5 catalysts using various templates for light olefins production from methanol.** *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 22, p. 260-269, 2015.

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

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.

ZHU, Q.; KONDO, J.N.; TATSUMI, T.; INAGAKI, S.; OHNUMA, R.; KUBOTA, Y.; SHIMODAIRA, Y.; KOBAYASHI, H.; DOMEN, K. **A Comparative Study of Methanol to Olefin over CHA and MTF Zeolites.** *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 5409-5415, 2007.

ZHU, Q.; KONDO, J.N.; SETOYAMA, T.; YAMAGUCHI, M.; DOMEN, K.; TATSUMI, T. **Activation of hydrocarbons on acidic zeolites: superior selectivity of methylation of ethene with methanol to propene on weakly acidic catalysts.** *Chemical Communications*, v. 41, p. 5164-5166, 2008.