



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE  
PROCESSOS**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS ZSM-5 POR  
DIFERENTES ROTAS E SEU EMPREGO NA PRODUÇÃO DE  
OLEFINAS LEVES A PARTIR DE ETANOL**

**Dissertação de Mestrado**

**PAULO ROBERTO DOS SANTOS SALBEGO**

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2014**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS ZSM-5 POR  
DIFERENTES ROTAS E SEU EMPREGO NA PRODUÇÃO DE  
OLEFINAS LEVES A PARTIR DE ETANOL**

por

**PAULO ROBERTO DOS SANTOS SALBEGO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, na Área de Concentração de Desenvolvimento de Processos Agroindustriais e Ambientais, na Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestre em Engenharia de Processos**.

**Santa Maria, RS, Brasil**

**2014**

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Salbego, Paulo Roberto dos Santos  
Síntese e caracterização de zeólitas ZSM-5 por diferentes rotas e seu emprego na produção de olefinas leves a partir de etanol / Paulo Roberto dos Santos Salbego.-2014.  
131 p.; 30cm

Orientador: Sérgio Luiz Jahn  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, RS, 2014

1. ZSM-5 2. olefinas 3. etanol 4. gel nucleante I. Jahn, Sérgio Luiz II. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos**

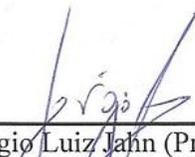
A Comissão Examinadora, abaixo assinada,  
aprova a Dissertação de Mestrado

**Síntese e caracterização de zeólitas ZSM-5 por diferentes rotas e seu  
emprego na produção de olefinas leves a partir de etanol**

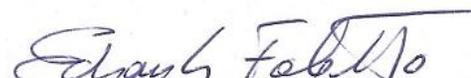
Elaborada por  
**Paulo Roberto dos Santos Salbego**

Como requisito parcial para a obtenção do grau de  
**Mestre em Engenharia de Processos**

**Comissão Examinadora:**

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Sergio Luiz Jahn (Presidente/Orientador) - UFSM

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González - UFSCar

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Edson Luiz Foletto - UFSM

Santa Maria, 12 de agosto 2014.

"You've got to know your limitations.  
I don't know what your limitations are.  
I found out what mine were when I was twelve.  
I found out that there weren't too many limitations, if I did it my way."

Johnny Cash

*Aos meus pais,  
meus verdadeiros mestres.*

*A Carol,  
que torna tudo mais fácil.*

## AGRADECIMENTOS

*Aos meus pais, que estiveram ao meu lado incondicionalmente sempre apoiando e incentivando a seguir meu caminho, são o alicerce de todas as conquistas.*

*Ao meu irmão Rodolfo, parceiro de todos os momentos, apesar de irmão mais novo é um exemplo para mim. A toda a minha família, as minhas tias, que sempre estiveram próximas apoiando e auxiliando, especialmente a la “vieja”, que siempre estuvo apoyando y exigiendo el estudio. Mi deseo es tener por lo menos la mitad de la juventud que tiene con sus 76 años.*

*A Carol, que teve tanto impacto na minha vida que essas poucas linhas não retratam a realidade. Sempre me incentivou a fazer o mestrado e foi determinante por tudo que está acontecendo, sem teu apoio não teria descoberto a satisfação pessoal que tenho hoje de fazer o que gosto. Te agradeço por todo o amor, carinho e atenção nesse tempo, também por toda ajuda no trabalho, nas suas revisões e discussões de ideias. Sem esquecer dos finais de semana de parceria no lab e as noites em claro me ajudando a estudar para a prova do doutorado. Obrigado por tudo, te amo.*

*A família da Carol, pela preocupação, carinho e pelos bolos da Neusa.*

*Ao professor Sérgio Jahn, pela parceria durante esse tempo e principalmente por ter aceitado me orientar quando eu estava sem rumo. Mesmo a orientação sendo na catálise e, apesar do seu projeto pessoal de trabalhar na bio, me aceitou. Espero ter correspondido à altura. Me proporcionou conhecimento e principalmente ensinamentos que vão além do acadêmico.*

*Aos demais professores do PPGEPro, ao prof. Ronaldo pelas oportunidades de trabalho conjunto e pela parceria, ao prof. Mazutti pelos ensinamentos e ajuda quando necessário, aos prof. Daniel e Tanabe pela oportunidade de trabalho no projeto de pirólise e pela parceria, aos professores Schwaab e Elisa, pela convivência diária e ensinamentos.*

*A gurizada do processos, que aguentaram minhas reclamações diárias e sempre estiveram dispostos a me ajudar, Bruno, Daniel, Flávio, Luiz, Michel, Nicholas, Rodrigo e Thiago. A parceria de vocês e o que vocês representam não cabem aqui.*

*As colegas de lab pela ajuda sempre que necessária. Aos demais colegas e amigos do PPGEPro, pela amizade, ajuda e convivência diária que me auxiliaram a seguir em frente.*

*Ao Adriano, Alemão, Fabi, Funai e Lucas, parceiros de longa data que sempre ajudaram e apoiaram nos momentos importantes. Funai te agradeço o incentivo para ingressar no PPGEPro.*

*As alunas de iniciação científica, Giselle e Thamine, que me ensinaram muita coisa.*

*Aos funcionários do PPGEPro, especialmente a Mari, sempre disposta a ajudar.*

*Aos órgãos de fomento CNPq, FAPERGS, em especial a CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.*

*E a todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.*

*E ao Grêmio.*

## RESUMO

Dissertação de Mestrado  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos  
Universidade Federal de Santa Maria

### **Síntese e caracterização de zeólitas ZSM-5 por diferentes rotas e seu emprego na produção de olefinas leves a partir de etanol**

AUTOR: Paulo Roberto dos Santos Salbego

ORIENTADOR: Sérgio Luiz Jahn

Santa Maria, 12 de Agosto de 2014.

Este trabalho relata o estudo da síntese e caracterização de catalisadores ZSM-5 para seu posterior uso na reação de conversão de etanol para olefinas, especialmente utilizando uma rota alternativa mais econômica. O etanol surge como uma fonte renovável para a produção de olefinas e o catalisador ZSM-5 possui importantes características para esse tipo de reação, tais como acidez, área superficial e tamanho de partícula. A síntese foi conduzida de maneira hidrotérmica a 170 °C. Foram realizadas duas sínteses convencionais com direcionadores de estrutura, utilizando n-butilamina e hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH), e uma terceira rota alternativa utilizando um gel nucleante. A caracterização dos compostos sintetizados foi realizada com diversas técnicas (DRX, BET, FRX, MEV e TGA) sendo observada a formação da estrutura de ZSM-5 em todas as técnicas de síntese utilizadas. Os catalisadores foram avaliados na reação de conversão de etanol à olefinas (ETO) e foi avaliada a influência da temperatura de reação (250 a 450 °C) e SAR ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  *ratio*) na seletividade das olefinas. A análise dos produtos formados foi realizada em um cromatógrafo a gás com detector tipo FID. O rendimento para eteno foi superior a 80 % em todos os catalisadores, sendo para alguns acima de 90 %. Baixos valores de SAR proporcionaram maiores rendimentos para propeno, em torno de 9 %. A temperatura, o valor de SAR e os direcionadores empregados na síntese influenciaram na seletividade. Também, foi avaliada a influência da quantidade de massa do catalisador, a diluição e também a modificação com diferentes metais (Ga, La, In) e um não metal (P). Quando a massa foi aumentada, o rendimento para propeno aumentou consideravelmente. A diluição com areia comum, em algumas concentrações, proporcionou maior formação de propeno. O método de síntese via gel nucleante mostrou ser uma alternativa viável para a síntese de ZSM-5 e seu uso como catalisador na reação ETO.

**Palavras-chave: ZSM-5; olefinas; etanol; gel nucleante; TPAOH; n-butilamina.**

## ABSTRACT

Master Dissertation  
Graduate Program in Process Engineering  
Universidade Federal de Santa Maria

### **Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolites by different routes and its use in the conversion of ethanol to olefins**

AUTHOR: Paulo Roberto dos Santos Salbego

ADVISOR: Sérgio Luiz Jahn

Santa Maria, August 12, 2014

This work aims the synthesis and study of ZSM-5 catalysts for the conversion of ethanol to light olefins, especially, using an alternative and inexpensive route. The ethanol emerges as a renewable source for the production of olefins and the ZSM-5 catalyst has important characteristics for this type of reaction such as acidity, surface area and particle size. The synthesis was carried out in hydrothermal treatment at 170 °C. Were performed two conventional synthesis with templates, using n-Butylamine and tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH), and an third and alternative route using a nucleating gel. The catalyst characterization was performed using several techniques (XRD, BET, XRF, SEM and TGA) and was observed the formation of the ZSM-5 structure in all the synthesis methods. The catalysts were evaluated in the ethanol to olefins (ETO) reaction, and was evaluated the influence of the reaction temperature (250 to 450 °C) and SAR ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_2$  ratio) in the selectivity for olefins. The products analyses were made with a gas chromatograph with a FID-type detector. The ethylene yield was above to 80 % for all catalysts, and some above 90 %. Lower SAR values provided higher yields for propylene, around to 9 %. The temperature, SAR and template used in the synthesis influenced in the selectivity. In addition, was evaluated the influence of the catalyst mass, dilution and also its modification with different metals. When the mass was increase, the yield for propylene increased. The catalyst dilution with common sand provided, in some concentrations, greater propylene formation. The nucleating gel method showed to be a viable alternative for ZSM-5 synthesis and its use in the ETO reaction.

**Keywords: ZSM-5; olefins; ethanol; nucleating gel; TPAOH; n-Butylamine.**

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema dos objetivos desta dissertação. ....	4
Figura 2 - Cadeia produtiva do setor petroquímico. Fonte: Adaptado de (Schuck, 2002). .....	6
Figura 3 - Patentes depositadas por ano em relação à produção de propeno (1994 - 2014) ( <i>Questel Orbit</i> ). ....	8
Figura 4 - Número de patentes desenvolvidas, depositadas e externas por país (1994 - 2014). ....	9
Figura 5 - Posição central dos alcoóis na química orgânica. ....	10
Figura 6 - Ciclo de produção de olefinas a partir de etanol. ....	11
Figura 7 - Etapas gerais do processo MTO (UOP, 2013b). ....	12
Figura 8 - Mecanismo sugerido para a formação de éter e eteno a partir de etanol, sobre $\alpha$ -alumina. A (etanol), B (catalisador ácido), C (etanol adsorvido), D (dissociação do etanol), E (grupo etil). I (éter) e II (eteno). Adaptado de Dabrowski, Butt e Bliss (1970). .....	16
Figura 9 - Mecanismos propostos para a produção de propeno a partir de etanol. Adaptado de (Homma, Ono and Baba, 2011). ....	17
Figura 10 - Diferentes formas de seletividade das zeólitas: Seletividade a reagentes (a), a produto (b), ao estado de transição (c). Adaptado de Luna e Schuchardt (2001). ....	19
Figura 11 - Estrutura dos tetraedros $AlO_4^-$ na zeólita. ....	20
Figura 12 - Estruturas de zeólitas, tamanho do poro e diâmetro molecular de hidrocarbonetos. Adaptada de (Tago <i>et al.</i> , 2012). ....	20
Figura 13 - Estruturas formadoras da zeólita ZSM-5, a) célula unitária, b) cadeia pentasil e c) estrutura tridimensional. Adaptada de (Mccuster, L. B.; Baerlocher, 2007). .....	21
Figura 14 - Estrutura tridimensional da ZSM-5. Adaptado de IZA online ( <i>International Zeolite Association</i> ). ....	21
Figura 15 - Representação esquemática de uma estrutura típica MFI com os canais retilíneos (direção y) e os canais sinuosos (plano x-z). Adaptado de Schenk <i>et al.</i> (2005). ....	22
Figura 16 - Etapas para síntese do catalisador HZSM-5. ....	25
Figura 17 - Etapas e reações da troca iônica, e consequente, formação de sítios de Bronsted (a - b) e de Lewis (c). Adaptado de Moreno e Rajagopal (2009). ....	26
Figura 18 - Esquema de preparo do gel nucleante. ....	30
Figura 19 - Esquema geral de síntese para os três métodos. ....	32
Figura 20 - Foto dos teflons (a) após reação e (b) autoclave. ....	33
Figura 21 - Resumo esquemático das técnicas e parâmetros avaliados. ....	36
Figura 22 - Esquema da unidade reacional utilizada para os testes catalíticos. ....	40
Figura 23 - Foto da unidade reacional utilizada para os testes catalíticos. ....	41
Figura 24 - Difratogramas das zeólitas ZSM-5 sintetizadas, a) ZT; b) ZB e c) ZG. Os picos característicos da ZSM-5 indicados por ▲ e a fase $\alpha$ -quartzo por ■. ....	49
Figura 25 - Isotermas de (●) adsorção e (●) dessorção de $N_2$ . a) ZT30, b) ZB30 e c) ZG30. ....	52
Figura 26 - Imagens de MEV para os nove catalisadores sintetizados (2000x; 10 $\mu$ m). ZT30 (a), ZT60 (b), ZT100 (c), ZB30 (d), ZB60 (e), ZB100 (f), ZG30 (g), ZG60 (h) e ZG100 (i). ....	56
Figura 27 - Imagens de MEV dos catalisadores em SAR 30 (5000x; 5 $\mu$ m). ZT30 (a), ZB30 (b) e ZG30 (c). ....	57
Figura 28 - Termograma do catalisador ZT30. ....	59

Figura 29 - Termograma do catalisador ZB30. ....	60
Figura 30 - Termograma do catalisador ZG30. ....	61
Figura 31 - Termograma do composto ZG30 após troca iônica (NH <sub>4</sub> -ZSM-5). ....	61
Figura 32 - Cromatograma da reação com o catalisador ZG30. ....	63
Figura 33 - Conversão de etanol (a) e rendimentos de éter (b), eteno (c) e propeno (d) para os catalisadores ZT. ....	64
Figura 34 - Conversão de etanol (a) e rendimentos de éter (b), eteno (c) e propeno (d) para os catalisadores ZB. ....	66
Figura 35 - Conversão de etanol (a) e rendimentos de éter (b), eteno (c) e propeno (d) para os catalisadores ZG. ....	67
Figura 36 - Rendimentos para eteno (a) e propeno (b) de todos catalisadores em SAR 30. ....	69
Figura 37 - Rendimentos para eteno (a) e propeno (b) nos diferentes valores de SAR. ....	70
Figura 38 - Influência do teor de alumina na seletividade a propeno. Treação: 350 °C. ....	71
Figura 39 - Rendimentos de eteno (a) e propeno (b) para a desativação e ativação. ....	72
Figura 40 - Termograma do catalisado ZG30 após reação (250 - 450 °C). ....	72
Figura 41 - Efeito da quantidade de catalisador para o rendimento de eteno (a) e propeno (b). ....	74
Figura 42 - Influência da diluição no rendimento para eteno (a) e propeno (b). ....	76
Figura 43 - Isotermas de (●) adsorção e (●) dessorção de N <sub>2</sub> . a) ZT60, b) ZB60 e c) ZG60. ....	103
Figura 44 - Isotermas de (●) adsorção e (●) de N <sub>2</sub> . a) ZT100, b) ZB100 e c) ZG100. ....	104
Figura 45 - Imagens de MEV para os catalisadores ZT em diferentes ampliações. ....	107
Figura 46 - Imagens de MEV para os catalisadores ZB em diferentes ampliações. ....	109
Figura 47 - Imagens de MEV para os catalisadores ZG em diferentes ampliações. ....	111
Figura 48 - Termograma do catalisador ZT60. ....	112
Figura 49 - Termograma do catalisador ZT100. ....	112
Figura 50 - Termograma do catalisador ZB60. ....	113
Figura 51 - Termograma do catalisador ZB100. ....	113
Figura 52 - Termograma do catalisador ZG60. ....	114

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Mecanismos de desativação mais comuns de ocorrer nos catalisadores. Adaptado de Bartholomew (2001).....	27
Tabela 2 - Composição do gel nucleante.....	31
Tabela 3 - Razões molares utilizadas nas diferentes sínteses.....	33
Tabela 4 - Condições empregadas nos testes catalíticos.....	42
Tabela 5 - Rendimentos experimentais das sínteses realizadas.....	47
Tabela 6 - Cristalinidade relativa (C %) e tamanho médio do cristalito ( $t_c$ ) para os catalisadores.....	50
Tabela 7 - Propriedades texturais das amostras.....	53
Tabela 8 - Valores de SAR experimental e teórico para amostras sintetizadas por diferentes métodos.....	55
Tabela 9 - Conversão de etanol e rendimentos para eteno, propeno e éter para o catalisador ZG30-SF.....	77
Tabela 10 - Conversão e rendimentos na atividade catalítica do catalisador ZG30-La em diferentes concentrações.....	79
Tabela 11 - Conversão e rendimentos na atividade catalítica do catalisador ZG30-P em diferentes concentrações.....	81
Tabela 12 - Conversão e rendimentos na atividade catalítica do catalisador ZG30-Ga em diferentes concentrações.....	83
Tabela 13 - Conversão e rendimentos na atividade catalítica do catalisador ZG30-In em diferentes concentrações.....	85
Tabela 14 - Fatores de resposta para os produtos envolvidos na reação estudada (DIETZ, 1967).....	102
Tabela 15 - Valores de $Al_2O_3$ e $SiO_2$ das amostras através da análise de FRX.....	105

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	Fosfato de amônia dibásico
27Al RMN MAS	Ressonância Magnética Nuclear do núcleo de Alumínio
$2\theta$	Ângulo 2-theta
A	Área
Å	Angstrom
$A_a$	Somatório das áreas sob os picos de difração de maior intensidade a ser analisado
AC	Areia Comum
$\text{AlO}_4$	Tetraedro com alumínio
$A_p$	Área do pico
ATG	Análise Termogravimétrica
B	n-Butilamina
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BTX	Benzeno, Tolueno e Xileno.
C (%)	Cristalinidade Relativa
$\text{CO}_2$	Dióxido de Carbono
Dc	Tamanho médio dos cristalitos
DME	Dimetiléter
DRX	Difração de raios-X
ETO	“ <i>Ethanol to Olefins</i> ” (Etanol a olefinas)
EtOH	Etanol
FCC	Craqueamento catalítico em leito fluidizado
$F_{\text{EtOH } 0}$	Vazão molar de etanol
$f_i$	Fração molar i
FID	Flame Ionization Detection (Detector de ionização em chama)
$F_{\text{N}_2}$	Vazão molar de nitrogênio
$f_p$	Fator resposta do produto em um detector FID
FRX	Fluorescência de raios-X
$F_{\text{total}}$	Vazão molar total
G	Síntese via gel nucleante
$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$	Nitrato de gálio
GLP	Gás liquefeito de petróleo
HZSM-11	Zeólita ZSM-11 na forma ácida
HZSM-5(Ga)	ZSM-5 na forma ácida com Gálio na estrutura
$i$	Vazão molar na saída do reator
$\text{In}(\text{NO}_3)_3$	Nitrato de Índio
IUPAC	“ <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> ” (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
IZA	International Zeolite Association (Associação internacional das zeólitas)
K	Constante de proporcionalidade
kPa	kiloPascal
$K_\alpha$	Radiação K alfa
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	Nitrato de Lantânio
M	Cátion, contra íon
M	$\text{mol L}^{-1}$
m	Número de moléculas de água
MCM-22	Peneira molecular MCM-22

MCM-36	Peneira molecular MCM-36
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MFI	“ <i>Modernite Framework Inverted</i> ” - Zeólita do tipo MFI
$M_n$	Metal de valência n
MTG	“ <i>Methanol to Gasoline</i> ” (Metanol à gasolina)
MTO	“ <i>Methanol to Olefins</i> ” (Metanol à olefinas)
$N_2$	Nitrogênio
n	Número de mols
n	Número de valência
$n_C$	Número total de átomos de carbono
p	Pressão de vapor
$P_A$	Pressão
PE	Polietileno
pH	Concentração hidrogeniônica
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoretileno
PVC	Cloreto de polivinila
R	Constante dos gases perfeitos
rad	Radianos
$R_i$	Rendimento da espécie i
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RS	Rio Grande do Sul
SAPO-34	Zeólita SAPO-34
SAR	$SiO_2/Al_2O_3$ <i>ratio</i> (razão entre óxido de silício e alumina)
$S_{BET}$	Área superficial específica calculada pelo método BET.
$S_{BET}A/S_{BET}P$	Relação entre as áreas superficiais da amostra e do padrão
SI	Sistema Internacional de Medidas
$SiO_4$	Tetraedro com silício
$S_{micro}$	Área superficial de microporo
T	Temperatura
T	Átomo capaz de formar tetraedros $TO_4$ , geralmente Si e Al.
$T_c$	Tamanho médio de cristalitos
$t_c$	Tamanho médio do cristalito
TPABr	Brometo de tetrapropilamônio.
TPAOH	Hidróxido de tetrapropilamônio.
V	Volume
$V_{micro}$	Volume do microporo
X %	Conversão
x + y	Número total de tetraedros por célula unitária
$x_i$	Fração molar
$y_i$	Fração molar na fase gasosa
$ZX_1X_2$	Z = Zeólita. $X_1$ = Direcionador/método utilizado. $X_2$ = Valor de SAR (30, 60 ou 100).
ZG30P(0,1)	Zeólita via gel nucleante em SAR 30 e impregnada com 0,1% de fósforo
ZSM-5	Zeólita ZSM-5 (ZSM = Zeolite Socony Mobil, 5 = 5 Å)
$\beta$	Largura a meia altura do pico
$\theta$	Ângulo de Bragg
$\lambda$	Comprimento de onda
A, B e C	Constantes

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS .....</b>	<b>2</b>
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>6</b>
2.1 Setor petroquímico .....	6
2.2 Olefinas.....	7
2.2.1 Eteno .....	7
2.2.2 Propeno .....	8
2.3 Etanol.....	10
2.4 Processo MTO.....	12
2.5 Processo ETO.....	14
2.5.1 ZSM-5 modificada.....	14
2.5.2 Conversão do etanol em olefinas.....	15
2.6 Zeólitas .....	18
2.6.1 Zeólita ZSM-5 .....	19
2.6.2 Síntese da ZSM-5 .....	23
2.7 Desativação do catalisador .....	26
2.7.1 Processo de regeneração .....	27
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>29</b>
3.1 Síntese ZSM-5.....	29
3.1.1 Remoção do direcionador .....	34
3.1.2 Obtenção da forma ácida.....	34
3.2 Caracterização.....	36
3.2.1 Difração de Raios-X (DRX).....	36
3.2.2 Adsorção e Dessorção de N <sub>2</sub> .....	37
3.2.3 Fluorescência de Raios-X (FRX) .....	38
3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	38
3.2.5 Análise Termogravimétrica (ATG).....	39
3.3 Atividade Catalítica.....	40
3.3.1 Tratamento da areia comum.....	45
3.3.2 Mistura com sílica fumê.....	45
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>47</b>
4.1 Rendimentos na formação da ZSM-5.....	47
4.1.1 Difração de Raios-X .....	47
4.1.2 Adsorção e Dessorção de N <sub>2</sub> .....	52
4.1.3 Fluorescência de Raios-X (FRX) .....	54
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
4.1.5 Análises Termogravimétricas (ATG).....	58
4.2 Atividade Catalítica.....	62
4.2.1 Ensaio com HZSM-5.....	63
4.2.1.1 Catalisadores ZT.....	64
4.2.1.2 Catalisadores ZB.....	66
4.1.2.4 Importância da SAR.....	69
4.1.2.5 Desativação e ativação do catalisador.....	71
4.1.2.6 Avaliação da influência da massa do catalisador na seletividade entre olefinas.....	73
4.1.2.7 Efeito da diluição do catalisador com material inerte.....	75

4.1.2.8 Impregnações.....	77
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>88</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO .....</b>	<b>90</b>
<b>7. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>91</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>102</b>
<b>APÊNDICE B .....</b>	<b>103</b>
<b>APÊNDICE C .....</b>	<b>105</b>
<b>APÊNDICE D .....</b>	<b>106</b>
<b>APÊNDICE E .....</b>	<b>112</b>

# **1. Introdução e Objetivos**

---

# 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Segundo Armor (2011), aproximadamente 90 % dos produtos químicos fabricados industrialmente necessitam de catalisador para viabilizar sua produção, mostrando a importância da catalise para nossa sociedade. Dentre os setores industriais muito dependentes da catálise podemos citar a petroquímica (refino) e a química fina.

O setor petroquímico é um dos ramos da cadeia produtiva da indústria química com maior importância à nível mundial e nacional. Os seus derivados são matéria-prima para diversos produtos, além daqueles com intuito energético, por exemplo, na produção de polímeros (fibras e plásticos), borracha, solventes e fertilizantes.

O eteno e propeno, chamados de olefinas leves, são alguns dos derivados gerados por esse setor e encontram-se como um dos mais importantes, já que são utilizadas para geração de diversos materiais poliméricos. Do propeno produzido no mundo no ano de 2009, cerca de 70 % ou algo em torno de 52 milhões de toneladas, foram provenientes do craqueamento a vapor da nafta, 25 % (19 milhões de toneladas) foram obtidos pelo método de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) e os 5 % restantes (4 milhões de toneladas por ano) produzidos via outras tecnologias. Há uma estimativa de crescimento na demanda anual de olefinas até 2020, de 3,5 % para eteno e de 5 % para propeno (BASTOS, 2009).

As tecnologias empregadas atualmente na produção de olefinas leves utilizam predominantemente fontes não renováveis, como petróleo e gás natural. Além disso, o processamento destas matérias-primas contribui para o aumento na emissão de gases de efeito estufa. Logo, novas rotas são desejadas, que sejam mais “limpas” e que ao mesmo tempo sejam viáveis técnica e economicamente para que possam substituir as fontes não renováveis. O processo de conversão de metanol em olefinas, chamado de *Methanol to Olefins* (MTO) surgiu como uma nova rota para indústria petroquímica e é largamente estudada.

Porém, como o metanol é obtido industrialmente a partir de gás natural, fonte não renovável, esta rota não possui apelo ecológico e não auxilia na redução das emissões de carbono para atingir alguns objetivos como os acordados entre os países no protocolo de Kyoto.

Dentro deste cenário, o etanol surge como nova matéria-prima para a produção de olefinas leves, pois é uma fonte renovável, fazendo com que o processo seja

sustentável do ponto de vista ambiental. Em 2010, o etanol e o setor açucareiro brasileiro foram responsáveis por 19,1 % do suprimento energético primário ((EPE), 2011). Assim, apresenta-se como uma opção já que além do seu uso como combustível também pode ser utilizado como matéria-prima em diversos processos da indústria química.

A reação para produção de olefinas a partir de etanol, denominado processo *Ethanol to Olefins* (ETO), possui a vantagem de no processo global permitir a retirada do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) presente na atmosfera e fixar nos produtos finais, neste caso os polímeros, conhecidos como “plásticos verdes”. No Brasil, a empresa Braskem já realiza esse tipo de processo, produzindo polietileno verde no Polo Petroquímico de Triunfo, no Rio Grande do Sul (RS), em uma planta com capacidade para a produção de 200 mil toneladas anuais (Braskem, 2013).

Nesse processo ETO, novos estudos estão sendo realizados para otimizar essa reação, principalmente através do uso de diferentes catalisadores para o aumento do rendimento nos produtos de interesse. Pode-se destacar entre os mais utilizados as peneiras moleculares, principalmente devido a suas propriedades físico-químicas. Destaca-se, a zeólita ZSM-5 que com suas propriedades como seletividade de forma, acidez, estabilidade térmica e reatividade surge como opção nesse tipo de reação (Shibata *et al.*, 2010; Strohmaier *et al.*, 2003).

A utilização do catalisador ZSM-5 na reação MTO já é bastante estudada (Bleken *et al.*, 2012; Lacarriere *et al.*, 2011; Li *et al.*, 2009; Sun *et al.*, 2014; Yu *et al.*, 2013), porém, para a reação com etanol, os estudos são recentes, gerando grande interesse de pesquisadores por ser uma reação promissora e com um maior apelo “verde”.

Estudos com a zeólita ZSM-5 buscam aperfeiçoar o processo de síntese dessa zeólita e realizar modificações em suas características através da incorporação de metais (Lu and Liu, 2011; Wang *et al.*, 2007), já que os mesmos alteram a sua acidez auxiliando a diminuir a desativação do catalisador, permitindo que ele atue por mais tempo com maior rendimento, aumentando a eficiência do processo. A zeólita ZSM-5 modificada para o uso na reação ETO confere maior seletividade na formação de olefinas, como eteno e propeno (Inoue *et al.*, 2010b; Rahimi e Karimzadeh, 2011).

Desta forma, o objetivo do trabalho é sintetizar e caracterizar catalisadores zeolíticos ZSM-5 através de diferentes rotas, utilizando dois métodos tradicionais como meio de comparação para uma terceira rota sintética mais rápida e econômica a qual

envolve a formação de um gel nucleante. Posteriormente, avaliar as zeólitas ZSM-5 obtidas na reação de etanol para olefinas, comparando a seletividade à olefinas em função da temperatura, valor de SAR ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), e da massa, diluição e modificação das zeólitas ZSM-5.

Para melhor entendimento, os objetivos dessa dissertação estão resumidos esquematicamente na Figura 1.

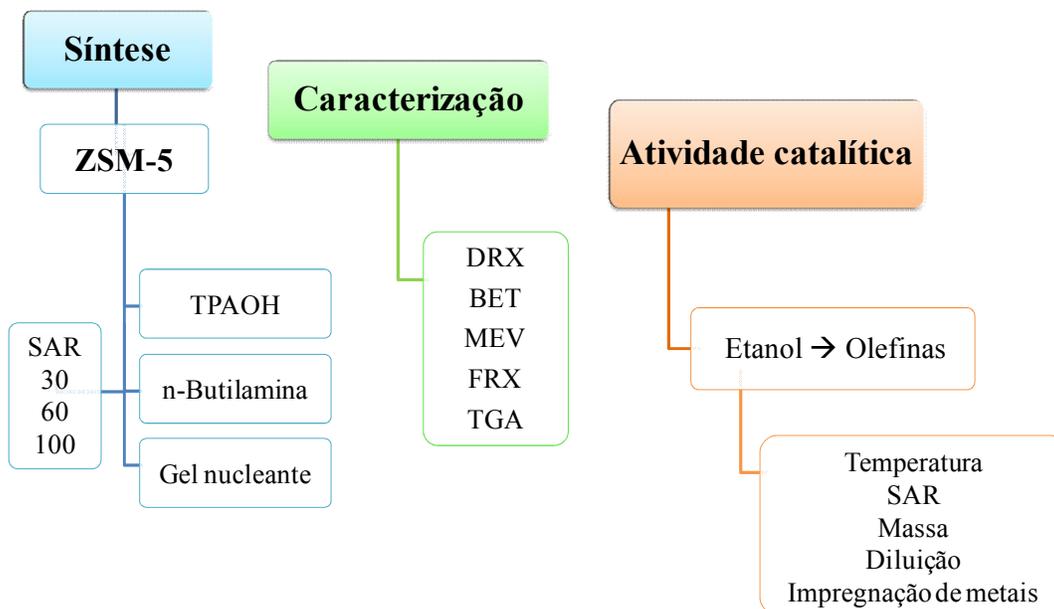


Figura 1 – Esquema dos objetivos desta dissertação.

## **2. Revisão da Literatura**

---

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção será apresentado um resumo das referências encontradas na literatura que estão relacionadas com os estudos conduzidos neste trabalho. Dessa forma, esta revisão tem como objetivo abordar a síntese dos catalisadores, bem como sua atividade catalítica.

### 2.1 Setor petroquímico

Muitos dos produtos básicos para o cotidiano são gerados pela indústria petroquímica a partir de diversas matérias-primas, como por exemplo, a nafta ou gás natural. Este setor da indústria tem sua cadeia produtiva dividida em três níveis, a primeira, segunda e terceira geração (Figura 2).

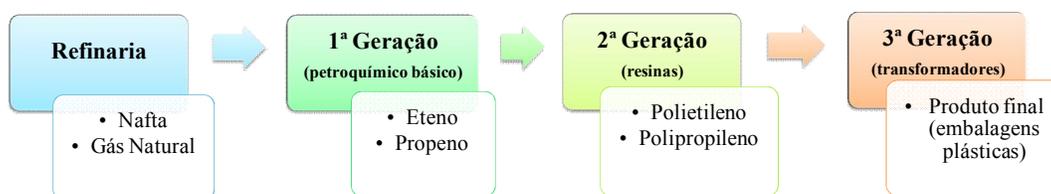


Figura 2 - Cadeia produtiva do setor petroquímico. Fonte: Adaptado de (Schuck, 2002).

Como mostrado na Figura 2, as olefinas leves normalmente são geradas na indústria de primeira geração através do craqueamento de nafta ou desidrogenação de etano e propano contidos no gás natural. Nas empresas de segunda geração, estas olefinas, em sua grande maioria, são transformadas em resinas (polímeros) que são transformados em produtos de consumo nas empresas de terceira geração (Schuck, 2002).

Entre os principais produtos obtidos nas empresas de primeira geração, estão o eteno, propeno e butadieno, juntamente com butenos e são denominadas de olefinas leves. Outros produtos como o benzeno, tolueno e xilenos são hidrocarbonetos aromáticos e o seu conjunto é abreviado para BTX. Pela possibilidade de gerar diversos produtos químicos, as olefinas leves são conhecidas como petroquímicos básicos (Braskem, 2013).

## 2.2 Olefinas

A palavra olefina é um sinônimo utilizado para alcenos, que são hidrocarbonetos insaturados de cadeia aberta. As olefinas com maior valor agregado são o propeno e eteno, motivação desse estudo. Estes produtos estão entre os mais consumidos mundialmente, já que são intermediários importantes da indústria, tendo como principal uso a produção de polietileno (PE) e polipropileno (PP). A demanda brasileira por Poliolefinas (PE e PP) foi de 4,1 milhões de toneladas em 2013, 7 % superior à demanda de 2012, mostrando o incremento no consumo destes insumos (Braskem, 2013).

Atualmente a produção destes compostos (olefinas) ocorre, principalmente, a partir de frações do petróleo (nafta, gasóleo e GLP) e do gás natural via craqueamento catalítico ou térmico de produtos como nafta, etano, gasóleo. Uma alternativa interessante para esse processo de produção é a obtenção dessas olefinas a partir de alcoóis inferiores, como o metanol e o etanol, ou até mesmo éteres ou ésteres (Qi *et al.*, 2011).

A grande demanda mundial atual é pela produção de propeno visando a produção de polipropileno, polímero que apresenta baixo preço, mas possui características de plástico de engenharia, permitindo a substituição de polímeros com custos de produção mais elevados. Assim, um grande desafio é a busca de tecnologias que permitam elevar a produção de propeno.

### 2.2.1 Eteno

O eteno ou etileno é o alceno mais simples, cuja fórmula molecular é  $C_2H_4$ , sendo uma molécula plana com ângulos muito próximos a  $120^\circ$  (Allinger *et al.*, 1976).

No processo de refino, o eteno é obtido convencionalmente pelo craqueamento térmico de gás liquefeito de petróleo (GLP) ou nafta. Seu principal uso é como matéria-prima na produção de compostos como o polietileno (PE), cloreto de polivinila (PVC), além de outros. Estes por sua vez, são utilizados para gerar produtos como, embalagens e frascos para as indústrias dos setores de alimentos, limpeza, cosméticos, bebidas, eletroeletrônicos, entre outros (Braskem, 2013)

Rotas alternativas de obtenção devem ser buscadas já que é um produto com alta demanda e que prioritariamente é proveniente do petróleo, fonte não renovável e

poluente (Ouyang *et al.*, 2009). Algumas rotas alternativas são por meio da desidrogenação do etano, encontrado no gás natural, ou pela desidratação de álcool etílico.

### 2.2.2 Propeno

O propeno ou propileno, de fórmula molecular  $C_3H_6$ , tem valor agregado superior em relação ao eteno, devido ao crescente consumo dos seus derivados (Goto *et al.*, 2010). O polipropileno, sendo o principal derivado, possibilita a produção de diversos materiais. Entre alguns dos produtos possíveis, estão cobertores, plásticos, solventes, plastificantes para PVC e borracha sintética (Braskem, 2013).

Realizando uma busca de patentes no portal de propriedade intelectual *Questel Orbit* empregando a classificação internacional C07C 11/06 (*Acyclic or Carbocyclic compounds. Acyclic unsaturated hydrocarbons. Propene*), relacionada diretamente a tecnologias destinadas à obtenção de propeno, foram identificados 2047 (dois mil e quarenta e sete) documentos de patentes depositados nos últimos 20 anos. Os dados por ano são apresentados na Figura 3.

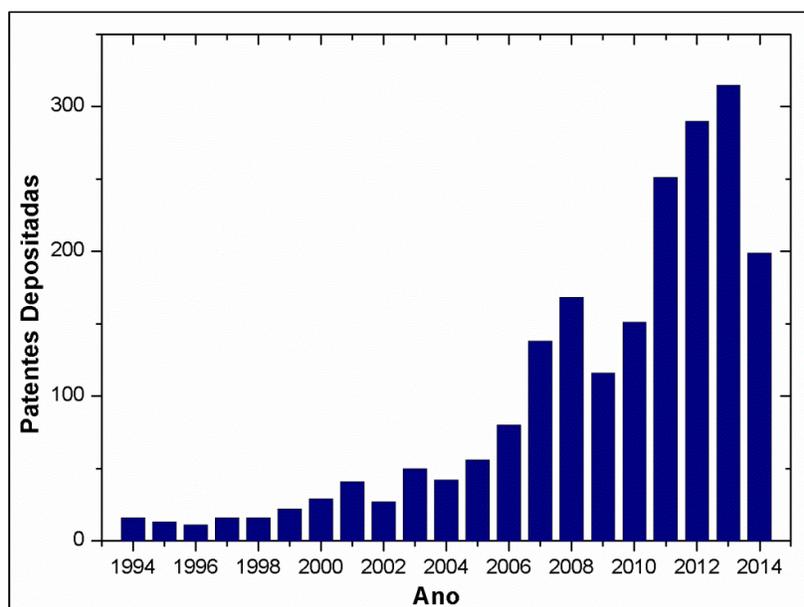


Figura 3 - Patentes depositadas por ano em relação à produção de propeno (1994 - 2014) (*Questel Orbit*).

Pode-se observar na Figura 3 um número crescente de depósitos de patentes relacionadas à produção de propeno. Este resultado mostra o interesse no desenvolvimento de tecnologias relacionadas à produção deste insumo. Vale salientar que os dados para 2014, apesar de apresentarem patentes relacionadas ao primeiro semestre do ano, já apresenta valor maior do que a metade de todo o ano de 2013.

A Figura 4 apresenta dados relacionados aos países onde as tecnologias foram desenvolvidas, países onde a tecnologia foi protegida e o número de patentes depositadas por empresas externas ao país.

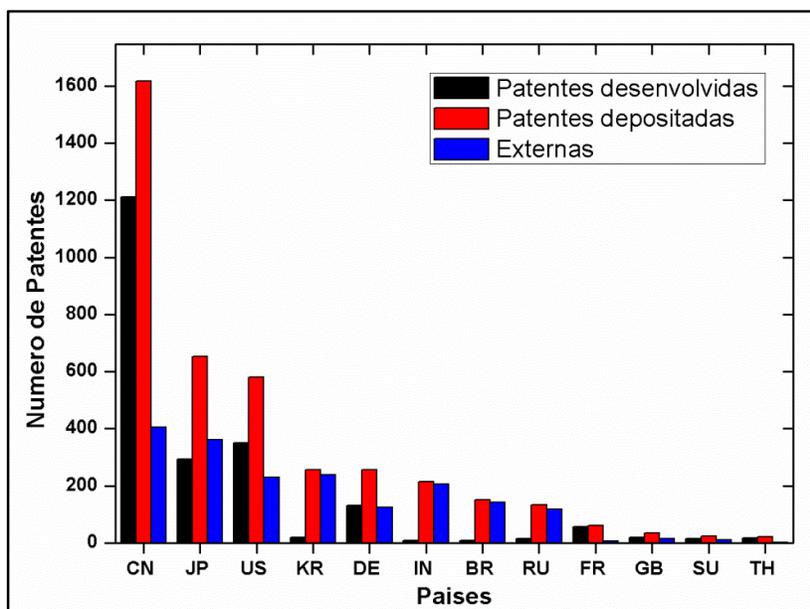


Figura 4 - Número de patentes desenvolvidas, depositadas e externas por país (1994 - 2014).

Podemos verificar que o país que mais desenvolve tecnologia nesta área é a China, seguida do Japão e dos Estados Unidos. O Brasil figura como décimo segundo país que mais desenvolve tecnologia nesta área, com um total de oito depósitos realizados neste período. Para determinar o número de depósitos realizados por empresas externas ao país foi realizada a subtração do número de patentes desenvolvidas do número de patentes depositadas em cada país, resultando na coluna denominada de Externas. Pode-se constatar a seguinte ordem com relação aos países de destino: China > Japão > Coréia do Sul > Estados Unidos > Índia > Brasil. Esta informação demonstra que o Brasil é o sexto país no mundo de destino de proteção com

relação à produção de propeno, mostrando que empresas multinacionais tem interesse em explorar o mercado nacional deste produto.

Destes dados, pode-se constatar que são poucas as tecnologias desenvolvidas no Brasil com relação à produção de propeno e que a grande maioria dos depósitos realizados ocorre por empresas cuja sede não está situada no Brasil.

### 2.3 Etanol

Na química orgânica os alcoóis ocupam uma posição central. Eles podem ser preparados a partir de muitos compostos (alquenos, halogenetos de alquila, cetonas, ésteres e aldeídos) e também podem ser transformados em diversos outros compostos, conforme mostrado na Figura 5.

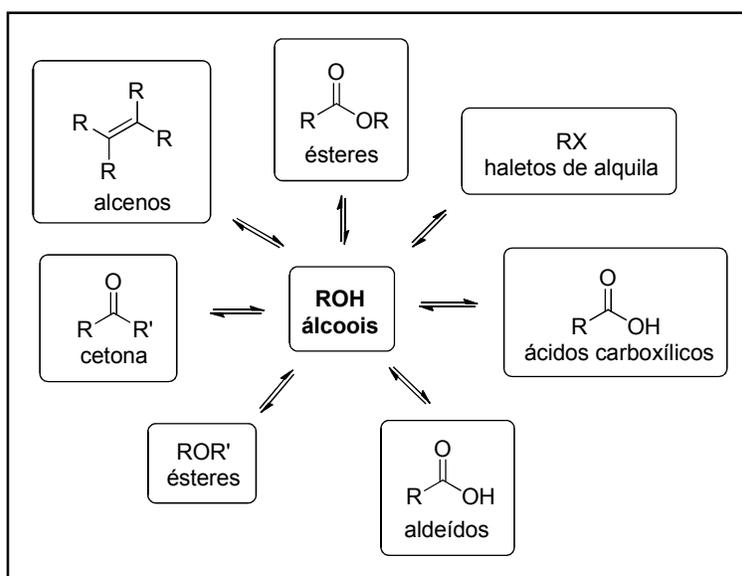


Figura 5 - Posição central dos alcoóis na química orgânica.

O etanol ou álcool etílico, de fórmula molecular  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , apresenta baixo peso molecular com ponto de ebulição a pressão atmosférica de  $78\text{ }^\circ\text{C}$ . Seu principal uso é como combustível, porém é utilizado em diversos processos e na produção de diversos materiais como em produtos farmacêuticos, na fabricação de tintas, vernizes, perfumes (Allinger *et al.*, 1976).

A produção de etanol tem um papel determinante na economia brasileira. Em 2010, os setores de açúcar e etanol foram responsáveis por 19,1 % do suprimento energético primário (EPE, 2011).

O Brasil possui uma alta produção de bioetanol, que provém da fermentação da biomassa, obtida principalmente da cana-de-açúcar. Em 2012, 8,4 milhões de hectares de cana-de-açúcar foram cultivados, particularmente no estado de São Paulo. Em torno da metade da cana colhida foi utilizada pra produzir 405 kb d<sup>-1</sup> (equivalente a 0,3 milhões de barris de petróleo por dia [mboe d<sup>-1</sup>]) de etanol (Iea, 2013).

A utilização de etanol proveniente da biomassa para produção de olefinas torna o processo ambientalmente correto uma vez que substitui o petróleo como matéria-prima. Além disso, a produção a partir do bioetanol promove um processo mais sustentável e auxilia na diminuição do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), já que a cana-de-açúcar fixa o CO<sub>2</sub> no processo de fotossíntese e esse carbono continuará depositado nos produtos finais. Assim, fechando o ciclo e diminuindo a quantidade de emissões de CO<sub>2</sub> na atmosfera, como representado na Figura 6. Os produtos finais, na sua maior parte, podem passar por processos de reciclagem, mantendo o caráter “verde” do processo. Diferentes rotas de reciclagem podem gerar novos produtos, como é o caso da pirólise que pode auxiliar para formar novamente olefinas (Achilias *et al.*, 2012).

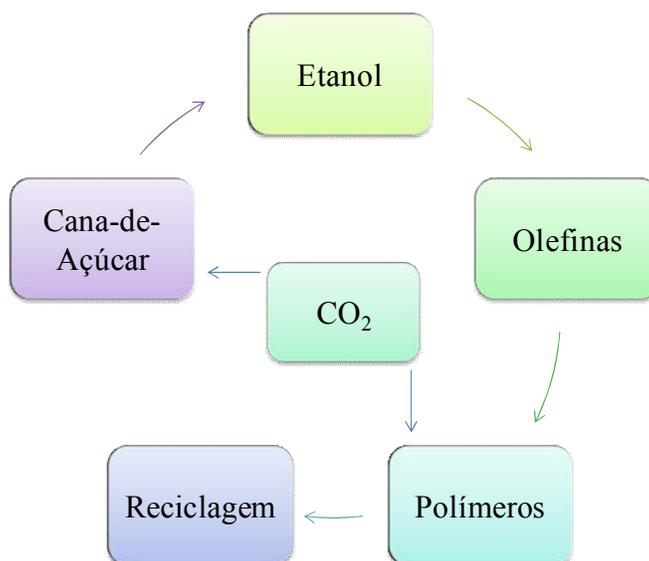


Figura 6 - Ciclo de produção de olefinas a partir de etanol.

Para a obtenção das olefinas leves a partir de alcoóis é possível utilizar metanol ou etanol como matérias-primas nos processos reacionais, estes denominados de *Methanol to Olefins* (MTO) e *Ethanol to Olefins* (ETO).

## 2.4 Processo MTO

Uma rota alternativa é o processo *Methanol to Olefins*, ou metanol para olefinas (MTO) proveniente de um método descoberto pela empresa *Mobil Oil Corporation*. Em 1980, a empresa produziu gasolina a partir de metanol, utilizando um catalisador sólido ácido, a zeólita ZSM-5. Nesse processo, observou-se que modificando as condições reacionais seria produzido olefinas leves, assim surgiu o interesse da empresa em desenvolver o processo MTO (Spitz, 2003).

O metanol pode ser convertido para gasolina ou olefinas, dependendo do tipo de catalisador e procedimentos empregados. Tanto o processo metanol a gasolina (MTG) (Almaraz, 2011) quanto o metanol a olefinas (MTO) são uma maneira indireta para gerar produtos com alto valor agregado (Dubois *et al.*, 2003; VU *et al.*, 2010).

No processo MTG, o metanol é primeiramente convertido a dimetiléter (DME). Logo, a mistura formada (metanol, DME e água) é convertida a olefinas. Uma etapa final produz diversas olefinas pesadas, n-parafinas e aromáticos (Aguayo *et al.*, 2005).

De maneira geral, o processo MTO pode ser resumido na Figura 7. Este consiste em gerar metanol a partir de gás natural, carvão ou outros resíduos petroquímicos, para então ser utilizado no processo para formar olefinas.

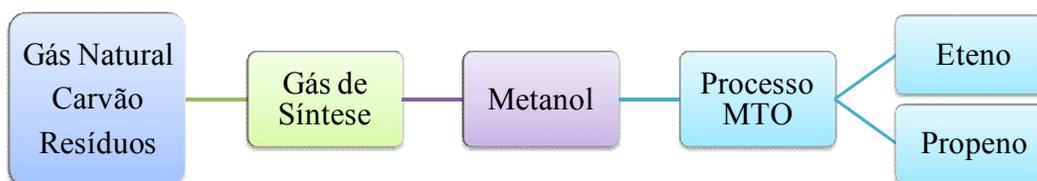


Figura 7 - Etapas gerais do processo MTO (UOP, 2013b).

Após o metanol ser formado através do gás de síntese, ele é transformado em olefinas pelo processo MTO, com geração de diversos subprodutos. Pode se destacar entre eles, água, hidrocarbonetos superiores como os BTX e as olefinas. Essa conversão envolve catalisadores sólidos ácidos, como por exemplo, a zeólita ZSM-5 (Bleken *et al.*,

2012). Altos rendimentos para eteno podem ser obtidos, porém uma das limitações do processo é a grande quantidade de água formada (Spitz, 2003). As variáveis do catalisador que influenciam no processo MTO são as mais diversas, mas o resultado é muito dependente da SAR ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Quando são utilizadas razões altas, estas apresentam melhor estabilidade e rendimento para olefinas quando comparado do desempenho do catalisador com valores de SAR de 30, 80 e 280.

Outros catalisadores zeolíticos são estudados para esse tipo de reação, como as peneiras moleculares MCM-22, MCM-36 (Lacarrière *et al.*, 2011) e a SAPO-34 que tem originado bons rendimentos para olefinas (Li *et al.*, 2011; Travalloni *et al.*, 2008) e a zeólita ZSM-11 (Yu *et al.*, 2013).

Wang *et al.* (2011) verificaram a influência da temperatura na conversão e seletividade, utilizando os catalisadores ZSM-5 e SAPO-34. A conversão de metanol aumentou com a temperatura, e a seletividade a eteno e propeno também aumentaram. A peneira SAPO-34 apresentou aumento da seletividade para eteno com a elevação da temperatura e, para propeno, a seletividade aumentou com a elevação da temperatura até 450 °C para depois decair.

Sun *et al.* (2014) estudaram o impacto da adição de diversas moléculas aromáticas (BTX) e olefinas (eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno e 1-hexeno) conjuntamente com o metanol. Foi empregado o catalisador ZSM-5 na atividade e seletividade dos produtos. Foi observado que a razão de propeno/eteno é influenciada pela concentração das moléculas aromáticas adicionadas. A adição de pequenas concentrações de olefinas (10–40 C%) com 100 % de metanol não levou a mudanças nas seletividades à formação de eteno e de olefinas superiores. Porém, a seletividade para propeno diminuiu e o rendimento para butenos aumentou com o aumento da concentração da alimentação de olefinas.

De maneira geral, a rota metanol a olefinas leva vantagem frente aos métodos convencionais. Contudo, necessita rígido controle térmico, pois a reação é fortemente exotérmica, além disso, é um processo que utiliza uma matéria-prima proveniente do petróleo, fonte não-renovável e poluidora, não se tratando de uma rota ecologicamente correta, que não traz consigo o apelo verde tão necessário nos dias atuais. Em vista disso, outro processo surge com a possibilidade de sanar essa questão, juntamente a bons rendimentos para olefinas leves, este sendo o processo *Ethanol to Olefins* (ETO), ou etanol para olefinas.

## 2.5 Processo ETO

Como já mencionado anteriormente, a grande vantagem de se utilizar o etanol como fonte para gerar olefinas é a questão ambiental. Além disso, como já fundamentado, o Brasil tem grande potencial e capacidade para aproveitar o ciclo de produção de etanol já existente para gerar olefinas.

O processo consiste na conversão do álcool etílico, com auxílio de catalisadores sólidos ácidos, para olefinas leves. Esta rota tem semelhanças com a empregada na conversão de metanol a olefinas, utiliza temperaturas altas e moderadas para alcançar altos rendimentos em eteno e olefinas em geral (Bedia *et al.*, 2011). A faixa de temperatura empregada varia desde 250 até 650 °C, dependendo muito do processo que está sendo utilizado e o catalisador utilizado. Temperaturas entre 500 e 650 °C são as mais comuns (Kagymanova *et al.*, 2011; Lu *et al.*, 2006; Wakui *et al.*, 2002), no entanto gerando alto custo energético para o processo.

Diversos catalisadores são utilizados na reação ETO, como a  $\gamma$ -alumina (Zhang *et al.*, 2008) que possui a vantagem de ter baixo custo, carbonos ácidos (Bedia *et al.*, 2011), modernita (Takahara *et al.*, 2005), HZSM-11 (Inoue *et al.*, 2010a), SAPO-34 e SAPO-11 (Chen *et al.*, 2010), também compósitos HZSM-5/SAPO-34 (Duan *et al.*, 2011).

A ZSM-5 tem sido bastante empregada e estudada para esse tipo de reação com bons resultados, tanto sendo utilizada diretamente ou após a modificação com diversos metais (Rahimi and Karimzadeh, 2011; Wang, Luo and Xiao, 2011). A escolha pelo catalisador zeolítico ZSM-5 é devido a suas características como acidez, área superficial e seletividade de forma (Shibata *et al.*, 2010). Além disso, são observados melhores rendimentos para olefinas para o catalisador ZSM-5 quando comparados com outros catalisadores (Zhang *et al.*, 2008).

### 2.5.1 ZSM-5 modificada

O tratamento da zeólita através da impregnação de diferentes metais tem como intuito modificar algumas de suas propriedades, principalmente a acidez, para melhorar os rendimentos para olefinas. Além disso, é uma tentativa para aumentar a estabilidade do catalisador pela diminuição da formação de coque e possível desaluminização que ocorre na zeólita não modificada em maiores temperaturas.

A impregnação dos metais na ZSM-5 auxilia em diferentes reações, tais como na decomposição de N<sub>2</sub>O (Kondratenko *et al.*, 2008), na redução de NO em N<sub>2</sub> (Martins *et al.*, 2006) em reações de alquilação (Sugi *et al.*, 2006), desidratação de alcoóis (Water, De *et al.*, 2004) e etilação de etilbenzeno (Sugi *et al.*, 2005).

Em relação à reação ETO, inúmeros estudos com diferentes metais e concentrações, cada um em determinadas condições de reação, são observados na literatura. Entre os metais que são impregnados na zeólita ZSM-5 está o fósforo (Inaba *et al.*, 2011; Lu and Liu, 2011), que não só diminuiu a densidade total de sítios ácidos do catalisador como também a sua força ácida (VU *et al.*, 2010), este é o principal motivo do favorecimento para a formação de olefinas. Além disso, também é observada uma melhora na resistência à formação de coque durante a reação e, por conseguinte, maior durabilidade (Takahashi *et al.*, 2012)

São relatados trabalhos com a impregnação de gálio (Furumoto *et al.*, 2011; Saha and Sivasanker, 1992), ferro (Inaba *et al.*, 2007), lantânio (Murata, Inaba and Takahara, 2008), zinco (Saha and Sivasanker, 1992), metais alcalinos terrosos (Goto *et al.*, 2010), entre outros (Rahimi and Karimzadeh, 2011).

Também a casos de HZSM-5 co-modificada, ou seja, com outro metal na estrutura e algum metal impregnado, como por exemplo, a HZSM-5(Ga) impregnada com lantânio ou fósforo (Furumoto *et al.*, 2012).

## **2.5.2 Conversão do etanol em olefinas**

Existem diversos mecanismos propostos para a reação de conversão de etanol sobre catalisadores ácidos sólidos, discute-se sobre a interação entre os sítios ácidos e o etanol no momento da reação e na formação de produtos secundários.

Para compreender um pouco sobre a interação do etanol com os sítios ácidos de um catalisador sólido, podemos observar o mecanismo sugerido por (Dabrowski, Butt and Bliss, 1970) para a produção de eteno a partir de etanol, utilizando  $\alpha$ -alumina como catalisador (Figura 8). De forma geral, os autores propuseram que essa reação ocorre devido à existência de uma espécie do tipo etóxido quimioadsorvida na superfície do óxido, que resulta de uma adsorção química dissociativa do álcool permitindo a ocorrência de um grupo etil adsorvido no oxigênio do catalisador.

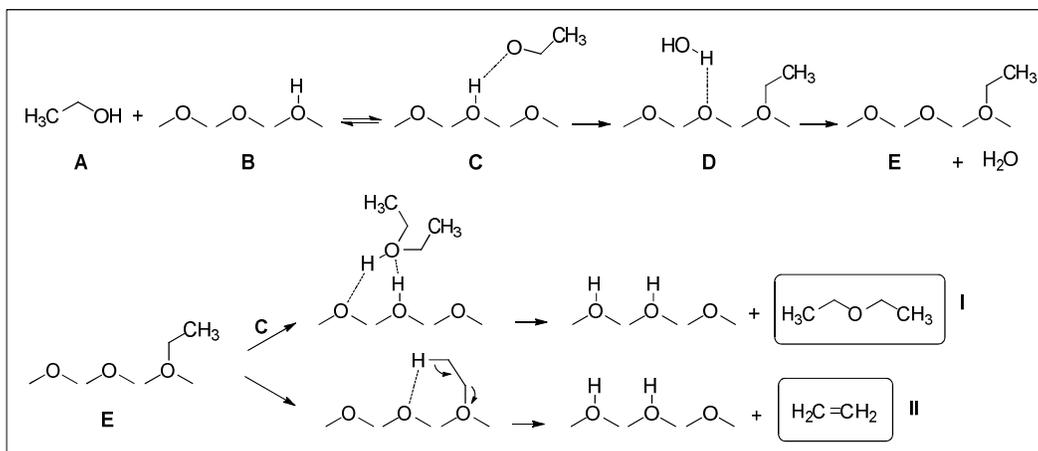


Figura 8 - Mecanismo sugerido para a formação de éter e eteno a partir de etanol, sobre  $\alpha$ -alumina. A (etanol), B (catalisador ácido), C (etanol adsorvido), D (dissociação do etanol), E (grupo etil). I (éter) e II (eteno). Adaptado de Dabrowski, Butt e Bliss (1970).

No mecanismo apresentado na Figura 8 (Dabrowski, Butt and Bliss, 1970), é possível supor algumas etapas na reação para a formação de eteno e éter a partir do etanol. A primeira seria a adsorção do etanol (A) na superfície do catalisador ácido (B), representado pela letra C. Na etapa seguinte ocorre a dissociação do etanol e a formação do grupo etil adsorvido no oxigênio da superfície do catalisador (D). Com a liberação da água, a estrutura com apenas o grupo etil na superfície é formado (E). Na próxima etapa, irá ocorrer à formação de éter e/ou eteno. Há dois caminhos reacionais que podem ocorrer, os quais dependem exclusivamente da temperatura aplicada. Em temperaturas mais baixas (menores que  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ) ocorrerá preferencialmente à formação de éter (reação exotérmica), enquanto em temperaturas mais elevadas o eteno (reação endotérmica) é o produto majoritário.

Para a formação do éter, ocorre uma reação intermolecular com outra molécula formada na primeira etapa, ou seja, outra molécula de etanol adsorvida (C). Dessa forma ocorre a saída do éter (I), do catalisador sólido. Para a formação de eteno ocorre uma reação intramolecular, como demonstrado na Figura 8, onde um dos hidrogênios da metila se liga a um dos oxigênios da estrutura, levando ao deslocamento das ligações, formação da dupla ligação entre os carbonos e consequente liberação do eteno (II) da estrutura.

No mesmo estudo verificou-se, a partir de dados experimentais e simulação clássica de Monte Carlo, que em temperatura de até  $245\text{ }^\circ\text{C}$  ocorre somente à formação

de éter. Entretanto, em temperaturas acima de 360 °C observou-se somente a formação de eteno. Dabrowski, Butt e Bliss (1970) concluíram que a seletividade a eteno ou éter depende da temperatura da reação.

O mecanismo discutido anteriormente é apenas o início de um caminho reacional muito maior até que a reação forme propeno e outros compostos mais pesados. O mecanismo proposto na Figura 9, é outro dos diversos mecanismos sugeridos para a reação ETO.

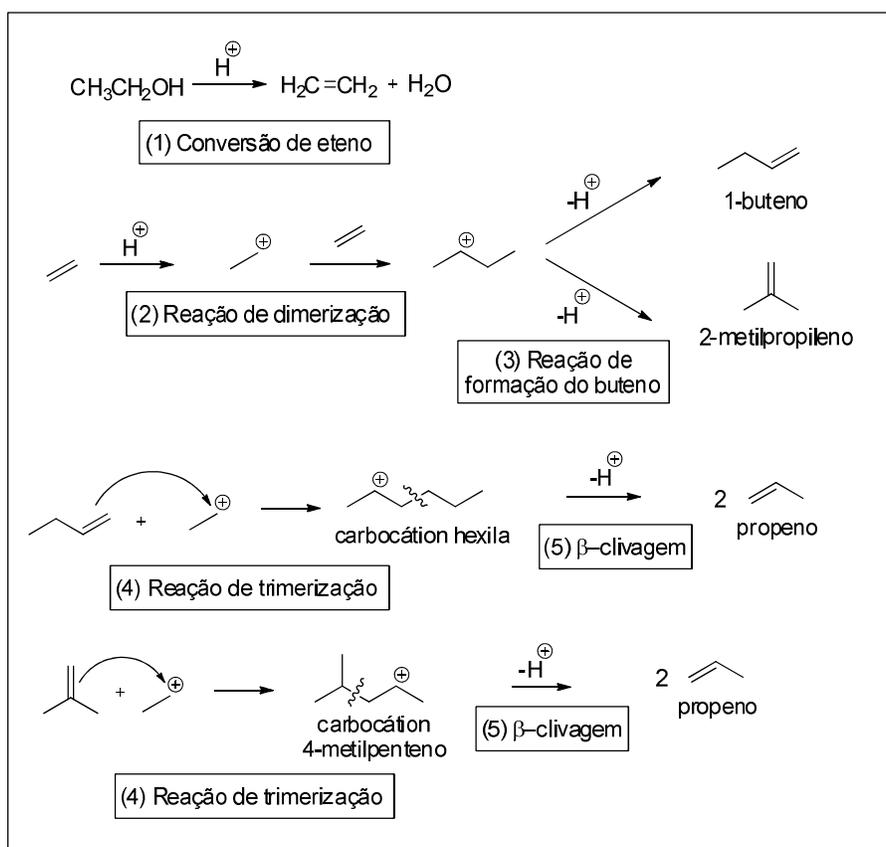


Figura 9 - Mecanismos propostos para a produção de propeno a partir de etanol. Adaptado de Homma, Ono and Baba (2011).

Como demonstrado na Figura 9, o propeno é formado por meio de um intermediário carbocatiônico. Primeiramente, o eteno é formado a partir de etanol através de uma reação de desidratação na presença de um catalisador ácido, como apresentado anteriormente na Figura 8. Em seguida, o eteno formado dimeriza com o cátion etila provido pelo catalisador ácido, ocorrendo a reação de formação de cátions butila. A partir disso, 1-buteno e/ou 2-metilpropeno são formados a partir dos cátions

butila, e para cada um dos isômeros de buteno ocorre à reação de trimerização com adição de cátions etila (reação de formação de carbocátions tipo 4-metilpenteno ou carbocátions tipo hexila). Finalmente, o propeno é formado através de uma  $\beta$ -clivagem.

Como pode se observar nos mecanismos propostos, é um longo caminho reacional até a formação do propeno no meio. Como consequência disso, para se obter um rendimento considerável de propeno, provavelmente seja necessário um maior tempo de contato entre os reagentes, além de temperaturas elevadas e disponibilidade de hidrogênios ácidos no catalisador sólido.

## 2.6 Zeólitas

Com a descoberta da stilbita em 1756, começou a ser difundido o conhecimento sobre as zeólitas. Mencionada pela primeira vez pelo mineralogista sueco Baron Cronstedt, as zeólitas receberam essa denominação (do grego *zeo*, ferver e *lithos*, pedra) devido ao comportamento que apresentavam quando eram aquecidas (Ciola, 1981).

A partir da descoberta e aplicação de zeólitas seletivas na década de 60 (N.Y. Chen, W. Garwood, 1996) em processos de craqueamento de petróleo, estas assumiram um papel determinante como catalisador na indústria química, já que a partir desse momento novos processos e rotas catalíticas foram desenvolvidas.

Na definição clássica, o termo zeólita abrange somente os aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si por átomos de oxigênio. Porém, atualmente o uso do termo foi estendido para outras estruturas semelhantes, hoje consideradas como zeólitas, aluminossilicatos cristalinos hidratados, constituídos por tetraedros  $\text{TO}_4$  (T podendo ser: Si, Al, B, Ge, Fe, P, Ti) ligados entre si através de átomos de oxigênio e possuindo estrutura aberta. A fórmula química das células unitárias é dada por  $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , onde M representa o cátion de valência n,  $x + y$  é o número total de tetraedros por célula unitária e por fim m, o número de moléculas de água (Afonso, Pontes and Santos, 2004; Luna and Schuchardt, 2001).

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas através de um código com três letras que indica a estrutura, independente da composição química. Os microporos das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho dos poros: pequenos ( $< 4 \text{ \AA}$ ), médios ( $4 - 6 \text{ \AA}$ ), grandes ( $6 - 8 \text{ \AA}$ ), ou supergrandes ( $> 8 \text{ \AA}$ ). Peneiras moleculares que possuem poros maiores do que  $20 \text{ \AA}$ ,

com paredes amorfas, são classificadas como mesoporosas (Luna and Schuchardt, 2001).

Uma das principais características das zeólitas é a seletividade de forma ou geométrica que é principal característica necessária em processos industriais e de refino, já que favorece a formação do produto de interesse, evitando reações indesejadas. As diferentes formas de seletividade de forma apresentadas pelas zeólitas estão descritas na Figura 10.

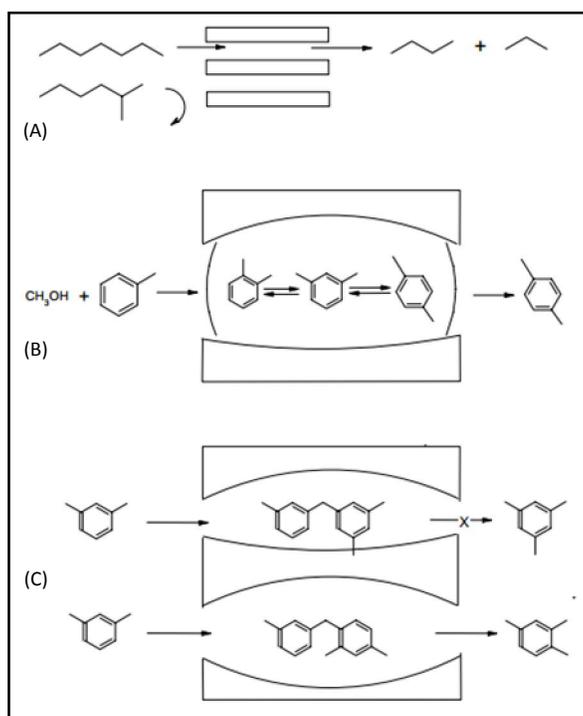


Figura 10 - Diferentes formas de seletividade das zeólitas: Seletividade a reagentes (a), a produto (b), ao estado de transição (c). Adaptado de Luna e Schuchardt (2001).

### 2.6.1 Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 foi sintetizada pela primeira vez 1978, e consiste em aluminossilicato pertencente à família pentasil, onde seu nome é referente à sua inventora, a empresa *Mobil Oil Corporation*. ZSM é abreviação para *Zeolite Socony Mobil* e o número 5 é referência ao tamanho da abertura de seus poros, em angstroms. A fórmula molecular da estrutura é representada por  $M_xAl_xSi_{96-x}O_{192} \cdot mH_2O$ , onde  $M$  representa um cátion monovalente ( $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ) e  $x$  é a fração de substituição dos

átomos de silício da rede por átomos de alumínio, que pode variar de zero a oito átomos de alumínio por célula unitária (Mccuster, L. B.; Baerlocher, 2007). A Figura 11 traz uma representação da estrutura dos tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  na zeólita, a qual é extremamente ordenada e formada por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  ou  $\text{AlO}_4^-$  ligados entre si por átomos de oxigênio.

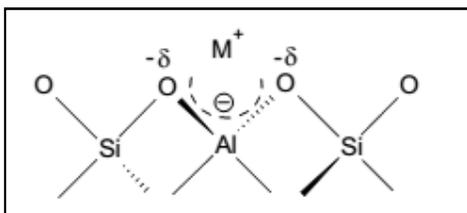


Figura 11 - Estrutura dos tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  na zeólita.

A ZSM-5 possui os seguintes parâmetros de célula unitária:  $a = 20,10 - 20,07 \text{ \AA}$ ,  $b = 19,90 - 19,86 \text{ \AA}$  e  $c = 13,40 - 13,36 \text{ \AA}$  (Mignoni, Detoni and Pergher, 2007; Shirazi, Jamshidi and Ghasemi, 2008).

Há diversas estruturas pelas quais as zeólitas podem ser identificadas (Figura 12), onde a ZSM-5 possui uma estrutura do tipo MFI (*Mordenite Framework Inverted*) (Figura 13).

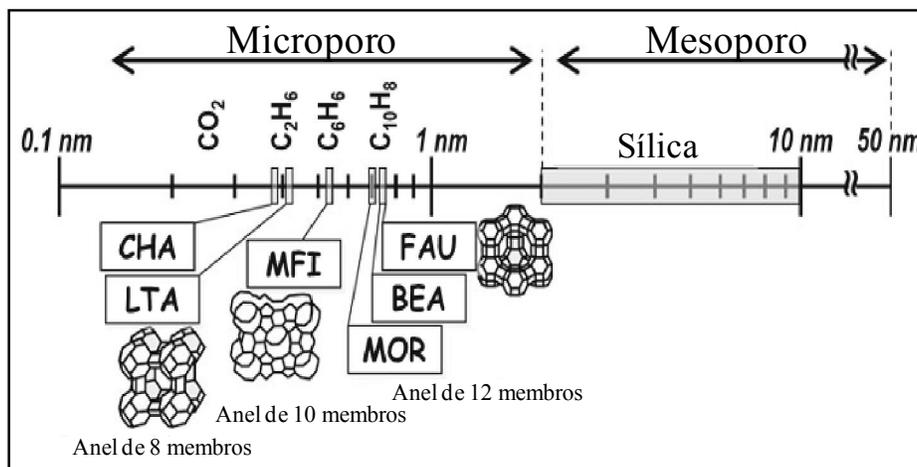


Figura 12 - Estruturas de zeólitas, tamanho do poro e diâmetro molecular de hidrocarbonetos. Adaptada de Tago *et al.* (2012).

Como observado na Figura 13, a estrutura da zeólita ZSM-5 é baseada em células unitárias com oito anéis de cinco átomos (Figura 13a), as quais se ligam para formar

uma cadeia pentasil (Figura 13b), que, por sua vez, se ligam por meio de ligações de oxigênio a uma cadeia idêntica originando os orifícios referentes aos canais sinuosos com anéis de dez membros, região destacada na Figura 13c. Estes, por sua vez, quando ligadas uns aos outros, também por ligações de oxigênio, formam a estrutura tridimensional da zeólita ZSM-5 (Mccuster, L. B.; Baerlocher, 2007), onde a mesma pode ser melhor visualizada na Figura 14.

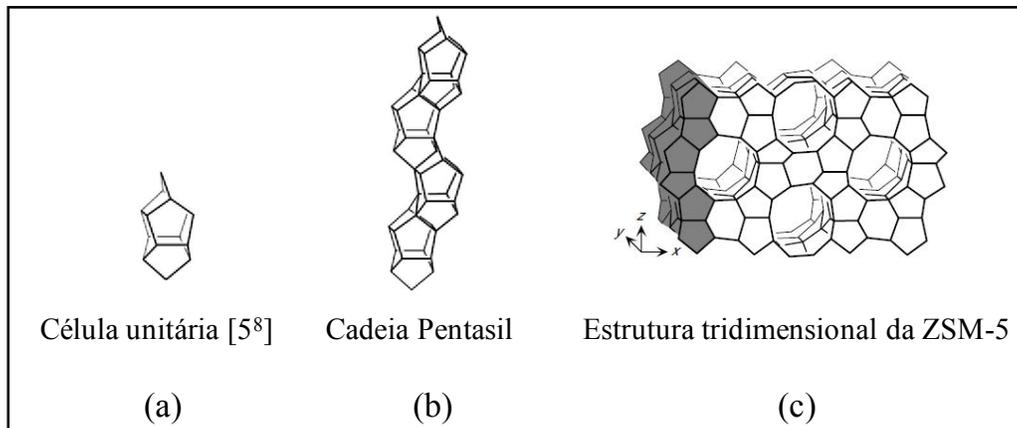


Figura 13 - Estruturas formadoras da zeólita ZSM-5, a) célula unitária, b) cadeia pentasil e c) estrutura tridimensional. Adaptada de Mccuster, L. B.; Baerlocher (2007).

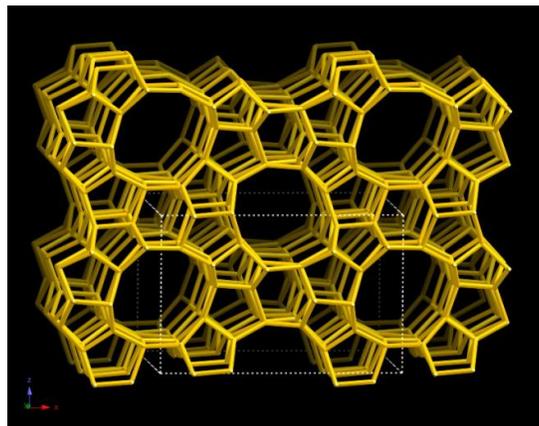


Figura 14 - Estrutura tridimensional da ZSM-5. Adaptado de IZA online (*International Zeolite Association*).

O sistema poroso das zeólitas ZSM-5 é constituído por dois tipos de canais, que estão conectados entre si. Os canais retilíneos formados por anéis de 10 tetraedros, paralelos a direção [010] e canais sinuosos também formados por anéis com 10

tetraedros, que ligam os canais retilíneos, paralelos à posição [100] (Schenk *et al.*, 2005). Estes canais estão representados na Figura 15.

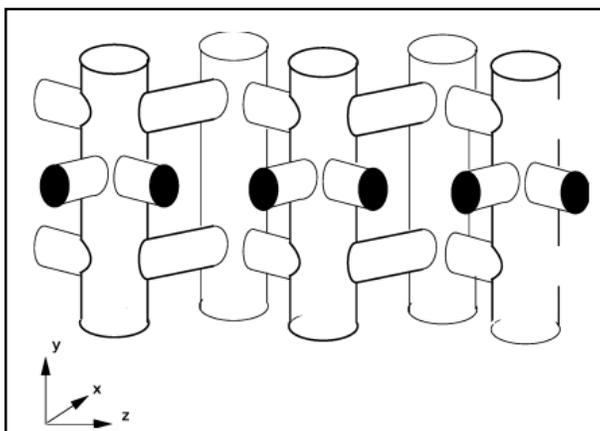


Figura 15 - Representação esquemática de uma estrutura típica MFI com os canais retilíneos (direção y) e os canais sinuosos (plano x-z). Adaptado de Schenk *et al.* (2005).

A zeólita ZSM-5 apresenta elevada relação  $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$  (SAR) (compreendida entre 11 e infinito). Essa relação tem grande influência sobre as propriedades do material. Para a capacidade de troca iônica, por exemplo, quanto maior for a quantidade de alumínio na estrutura, maior será o número de cátions compensadores de carga presentes ( $\text{Na}^+$  por exemplo).

Além disso, é um material com alta estabilidade térmica, hidrotérmica e ácida, sendo assim resistente e útil para diversas reações. Além disso, possui diversas aplicações industriais devido a suas propriedades de alta seletividade, principalmente a seletividade de forma (Shaikh *et al.*, 2015).

A catálise surgiu há mais de 250 anos e até hoje possui papel determinante na indústria em geral. Consiste no fenômeno pelo qual reações químicas são aceleradas por uma pequena quantidade de substâncias presentes no meio (os catalisadores) (Armor, 2011). Um catalisador ideal pode aumentar a velocidade de uma reação termodinamicamente possível, mas não alterar a posição do equilíbrio termodinâmico. Dessa maneira a zeólita ZSM-5 atua como catalisador.

A ZSM-5 está presente em vários estudos, devido às suas características como alta área superficial, acidez, capacidade adsorptiva e microporosidade. É utilizada em estudos do papel da acidez de Brønsted para a esterificação do glicerol com t-butanol

(González, Cesteros and Salagre, 2013), na separação de para-xileno de misturas na fase líquida contendo isômeros aromáticos (C<sub>8</sub>) (Rasouli *et al.*, 2012). Também, na recuperação de 1-butanol de soluções aquosas utilizando a característica de adsorção da zeólita ZSM-5 (Saravanan *et al.*, 2010). Em reações de pirólise de polímeros é empregada para aumentar o rendimento dos produtos de interesse (Artetxe *et al.*, 2013; López *et al.*, 2011). No entanto, a sua principal aplicação é como catalisador, como por exemplo, utilizado na metilação do tolueno para a produção seletiva de xilenos (70 - 80 %) (Jahn, 1987), no craqueamento catalítico de n-dodecano (Bao *et al.*, 2011) e na conversão de glicerol para olefinas leves (Zakaria, Linnekoski and Amin, 2012). Na indústria química, a ZSM-5 é utilizada como um dos componentes no processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (*Fluid Catalytic Cracking*, FCC). Também é empregada em reações de desidratação, como a de alcoóis para produção de olefinas, como no processo MTO (Lacarrière *et al.*, 2011; Wei *et al.*, 2011) e ETO (Colpo, 2013; Goto *et al.*, 2010; Meng *et al.*, 2012).

### 2.6.2 Síntese da ZSM-5

Os compostos necessários para realizar a síntese de ZSM-5 são: fontes de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O e H<sub>2</sub>O e, composto orgânico, catiônico ou não, que atue como agente direcionador de estrutura (Fouad *et al.*, 2006).

As fontes de alumínio são diversas, podendo ser utilizado o sulfato de alumínio (Huang and Wang, 2011), hidróxido de alumínio (Kim and Chung, 2003), nitrato de alumínio (Berggrund *et al.*, 2009; Makarfi *et al.*, 2009), cloreto de alumínio (Calsavara, 2000), aluminato de sódio (Panpa and Jinawath, 2009) e isopropóxido de alumínio (Aguado *et al.*, 2004).

Para a fonte de silício, se utiliza o tetraetilortosilicato (TEOS) (Berggrund *et al.*, 2009), o silicato de sódio (Shirazi, Jamshidi and Ghasemi, 2008), sílica coloidal (Yu *et al.*, 2013) e a sílica fumê (Iwakai *et al.*, 2011). É possível também se utilizar a sílica obtida a partir da extração do óxido de silício na cinza da casca do arroz (Ali *et al.*, 2011; Colpo, 2013; Foletto *et al.*, 2009). A fonte de sílica tem papel determinante na cristalização do catalisador ZSM-5, afetando as propriedades do material final, sendo que a área superficial da mesma é fator importante no processo de síntese.

Em busca de uma maior estabilidade estrutural e uma partícula mais definida, direcionadores de estrutura são utilizados na síntese do catalisador ZSM-5 com finalidade de induzir a cristalização (Sang *et al.*, 2004).

Diversos compostos são utilizados como direcionador de estrutura, sejam eles orgânicos, inorgânicos, carregados ou neutros. Estes vão desde os direcionadores mais tradicionais como o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) (Xue, Wang and He, 2012), hidróxido de tetraetilamônio (Duan *et al.*, 2011), hidróxido de tetrabutilamônio (Fouad *et al.*, 2006), brometo de tetrapropilamônio (Schmidt *et al.*, 2007), brometo de tetraetilamônio (Zhao *et al.*, 2007), n-butilamina (Wei *et al.*, 2011) e para diversos outros que utilizam como direcionador até mesmo líquidos iônicos (Kore and Srivastava, 2012), etanol (Sang *et al.*, 2004) e hexametilenoimina (Jun *et al.*, 2014). Alguns trabalhos buscam métodos sem o auxílio de direcionadores (Cheng *et al.*, 2008; Dey *et al.*, 2013; Huang and Wang, 2011), no entanto nessas sínteses, além de serem processos complexos (Gu *et al.*, 2013), os produtos finais se apresentam com baixa área superficial e menor estabilidade estrutural (Vempati *et al.*, 2006).

Entre todos os direcionadores, as moléculas orgânicas são mais vantajosas, uma vez que para serem removidas do catalisador basta serem calcinadas após o final da síntese. A morfologia, bem como a estrutura e conteúdo de alumínio da ZSM-5 é afetada pela diferença dos direcionadores e a razão direcionador/SiO<sub>2</sub> (Gervasini, 1999; N.Y. Chen, W. Garwood, 1996).

Outro fator importante na síntese da ZSM-5 é o valor da SAR. Shirazi, Jamshidi e Ghasemi (2008) observaram que com diferentes valores de SAR na síntese se obtêm mudanças na morfologia e no tamanho de partícula do produto final, onde o tamanho médio do cristalito aumenta quando a SAR é aumentada. Além disso, o aumento da SAR tem impacto na superfície ácida das amostras (Shirazi, Jamshidi and Ghasemi, 2008; Wei *et al.*, 2011).

O tempo e temperatura de cristalização também são variáveis essenciais no processo de síntese. Com o maior tempo de reação, ocorre um avanço da cristalização, já que há um aumento na nucleação e crescimento dos cristais. A temperatura de cristalização afeta diretamente a cinética da cristalização levando a diferentes produtos finais. Uma temperatura muito baixa pode não ser suficiente para formação dos cristais, enquanto uma temperatura muito alta pode levar a um avanço da cristalização para outras formas cristalinas (Gervasini, 1999). Logo, a temperatura possui uma grande influência na morfologia final do material desejado.

A maioria das sínteses ocorre em meio alcalino e isso afeta o tamanho do cristalito no produto final (Gervasini, 1999; N.Y. Chen, W. Garwood, 1996). A função dos íons  $\text{OH}^-$  no meio é aumentar a solubilidade das fontes de silício e alumínio fornecendo os monômeros aluminato e silicato para a reação e, assim, acelerando a cristalização das zeólitas (Jahn, 1987). Uma concentração de  $\text{OH}^-$  muito alta no meio de síntese pode dissolver os núcleos, enquanto uma baixa concentração pode não solubilizar os mesmos.

O método mais comum utilizado para a síntese do catalisador ZSM-5 é o tratamento hidrotérmico do gel de síntese, apesar de haver outros métodos para alcançar o produto final, por exemplo, com a utilização de microondas (Jin, Ansari and Park, 2013). Até mesmo síntese de ZSM-5 em ambiente de microgravidade já foi realizada, ocorrendo com menor interferência das paredes do teflon, com menor aglomeração e obtendo um produto final com um menor número de grupos silanois do que os sintetizados sob gravidade (Warzywoda *et al.*, 2000).

O tratamento hidrotérmico consiste na mistura dos materiais de partida, seguido pelo acondicionamento em recipiente inerte e colocado em frasco de aço inox para suportar altas temperaturas e pressões autógenas. A Figura 16 mostra uma sequência geral para obtenção do catalisador na forma ácida (HZSM-5).

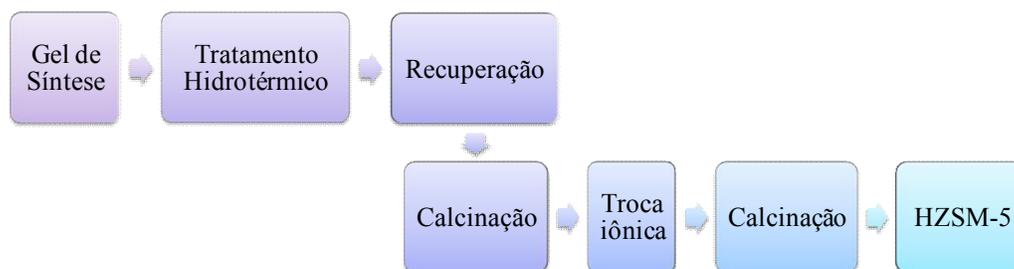


Figura 16 - Etapas para síntese do catalisador HZSM-5.

Após a síntese, o catalisador encontra-se com seus microporos obstruídos pela presença da molécula orgânica utilizada como agente direcionador de estrutura e, em vista disso, um processo de calcinação deve ser realizado para remoção do mesmo. Depois do processo de retirada do direcionador, o catalisador se encontra na sua forma sódica (NaZSM-5), não apresentando as propriedades ácidas apropriadas para as reações catalíticas. Para que a forma ácida (HZSM-5) seja obtida, é necessária a etapa de troca iônica. Este processo pode ser realizado com soluções de sais de amônio em

excesso, como o cloreto de amônio, o que resulta na forma  $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ . O composto é submetido a mais um processo de calcinação e a forma ácida é obtida. Os métodos de troca iônica são muito diversos na literatura, tanto em relação à fonte de amônia como em relação ao procedimento de troca iônica (temperatura e tempo). Outra metodologia que pode ser utilizada é a protonação direta com o auxílio de ácidos, como o ácido clorídrico. As reações que ocorrem nas etapas da troca iônica, como a formação de sítios ácidos de Bronsted (a e b) e desidratação para formação de sítios ácidos de Lewis (c) são representadas na Figura 17.

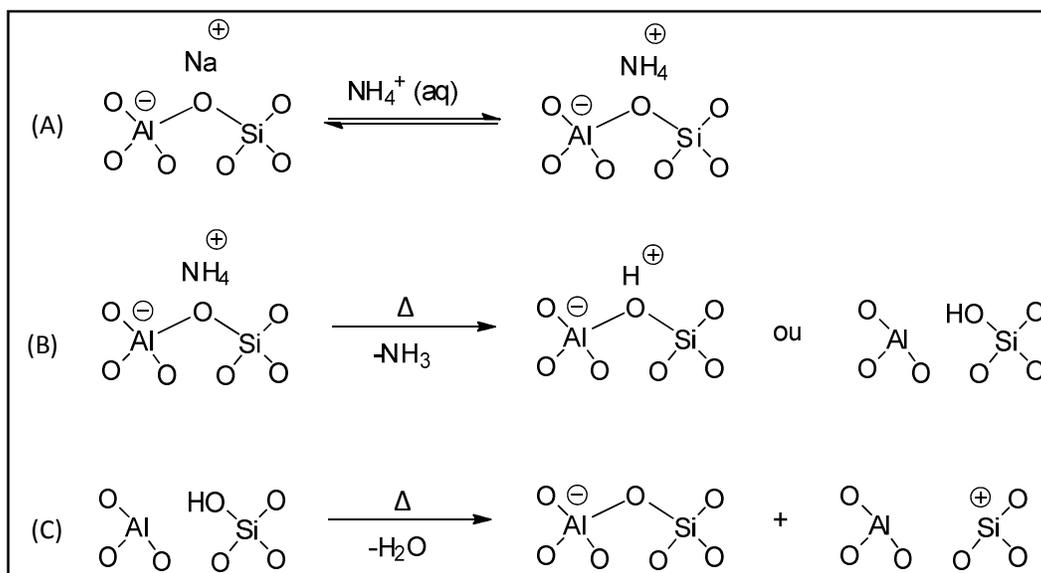


Figura 17 - Etapas e reações da troca iônica, e consequente, formação de sítios de Bronsted (a - b) e de Lewis (c). Adaptado de Moreno e Rajagopal (2009).

## 2.7 Desativação do catalisador

Um dos problemas enfrentados em processos reacionais na catálise heterogênea, onde as zeólitas são empregadas, é a progressiva diminuição da eficiência do catalisador, que é chamada de desativação. Isso acarreta em altos custos para os processos devido à necessidade de substituição ou regeneração do catalisador. Este fenômeno ocorre, principalmente, pelo aprisionamento de diferentes compostos orgânicos (coque) no interior dos microporos ou na superfície do catalisador. Essa formação é devido a reações secundárias ou por causa do depósito de impurezas, provenientes da alimentação da reação. O coque atua envenando os sítios ácidos ou

bloqueando os microporos, impedindo a difusão dos reagentes aos sítios, logo desativando o catalisador (Bartholomew, 2001).

Os principais mecanismos de desativação são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Mecanismos de desativação mais comuns de ocorrer nos catalisadores. Adaptado de Bartholomew (2001).

Efeito	Mecanismo	Definição
Envenenamento	Químico	Quimissorção de espécies nos sítios ácidos.
Formação de vapor	Químico	Reação de gás com o catalisador gerando composto volátil.
Reações gás-sólido	Químico	Reação do fluido com o catalisador formando uma fase inativa.
Degradação térmica	Térmico	Perda de área superficial e de suporte.
Incrustação	Mecânico	Deposição física de espécies da fase fluida na superfície e no interior do catalisador.
Atrito	Mecânico	Perda de material catalítico devido à abrasão frente a esmagamento das partículas.

O ideal em um catalisador zeolítico é que os poros do mesmo sejam grandes o suficiente para permitir a reação e pequenos o suficiente para limitar a formação do coque (Guisnet, M.; Costa, L. e Ribeiro, F., 2009).

### 2.7.1 Processo de regeneração

A regeneração do catalisador, através da remoção do coque, pode ser realizada através de um tratamento oxidativo com o auxílio de altas temperaturas. Porém, dependendo das condições submetidas, alguns efeitos contrários podem ser observados, tais como a desaluminização e a degradação da estrutura ou até a sinterização de metais suportados (Guisnet, M.; Costa, L. e Ribeiro, F., 2009).

### **3. Materiais e Métodos**

---

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados e detalhados os materiais, equipamentos e procedimentos experimentais utilizados na síntese e caracterização dos materiais em estudo, além dos testes catalíticos realizados e as condições empregadas.

#### 3.1 Síntese ZSM-5

Foi realizada a síntese da zeólita ZSM-5 utilizando três diferentes métodos, dois deles de maneira tradicional com uso de direcionadores de estrutura e um terceiro empregando gel nucleante.

No primeiro método foi utilizado o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) como direcionador de estrutura, seguindo o procedimento tradicional segundo Argauer e Landolt (1972). A segunda síntese foi realizada com o direcionador n-butilamina baseando-se no processo descrito por Rubin *et al.* (1979), e o terceiro é um método alternativo que utiliza um gel nucleante com uma pequena quantidade de TPAOH na sua composição. O preparo do gel e sua síntese foi baseada na patente WO2006/08733711, de Lam *et al.* (2006).

Apesar de as três sínteses terem sido baseadas em métodos já realizados e reportados na literatura, diversas modificações foram introduzidas, principalmente no que se refere aos reagentes utilizados. A seguir estão listados os reagentes comuns para realização dos três procedimentos de síntese da zeólita ZSM-5:

- Fontes de Silício:
  - Silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , Sigma Aldrich, 53 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 47 %  $\text{SiO}_2$ );
  - Sílica Fumê ( $\text{SiO}_2$ , Sigma Aldrich, 0,2 – 0,3  $\mu\text{m}$ ).
- Fonte de Alumínio:
  - Sulfato de Alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , Sigma Aldrich).
- Ácido Sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 95 %, Vetec).

Duas fontes de silício foram utilizadas devido à concentração do silicato de sódio, onde a sílica fumê foi empregada como uma maneira de alterar a concentração de silício de cada síntese com intuito de alcançar o valor de SAR ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  *ratio*) desejada.

Foi utilizado como direcionador de estrutura:

- Hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) (Sigma Aldrich, 20 % v/v);
- n-butilamina (Sigma Aldrich, 98 %).

Com o objetivo de realizar a síntese da ZSM-5 com menor custo, foi utilizado o método alternativo empregando um gel nucleante em substituição ao direcionador. O gel nucleante foi preparado de acordo os seguintes passos e estão representados na Figura 18.

- Silicato de sódio (A) e sílica fumê (B) foram misturados com água, separadamente, para homogeneização. O primeiro sob agitação magnética.
- Ambos foram misturados, deixando-se sob agitação mecânica por 10 minutos (C).
- TPAOH (D) é adicionado à mistura anterior mantendo a agitação.
- Ácido Sulfúrico (E) é adicionado lentamente ao gel.
- O gel final foi mantido a 60 °C durante o período de sete dias em teflon, acondicionado em autoclave.

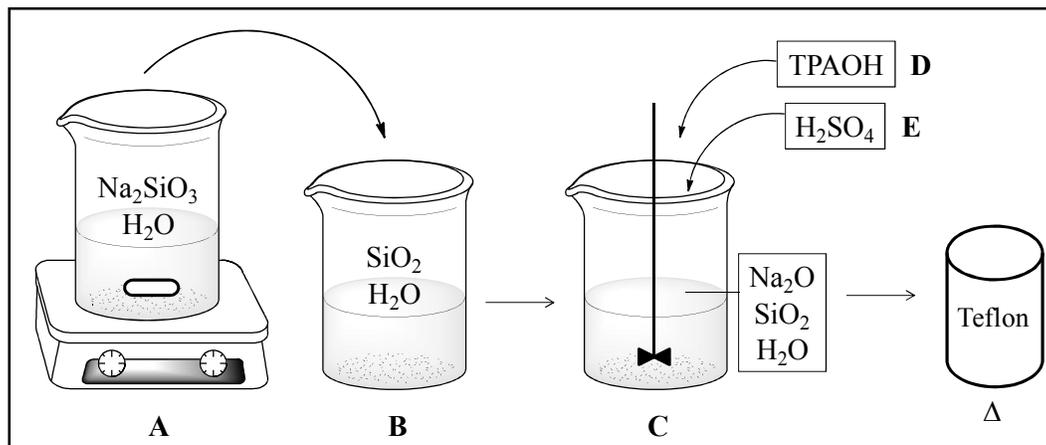


Figura 18 - Esquema de preparo do gel nucleante.

A composição, em mols, utilizada no preparo do gel nucleante, está descrita na Tabela 2, junto às razões em relação ao óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ).

Tabela 2 - Composição do gel nucleante.

Razão	Valor
$\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	0,297
$\text{TPAOH}/\text{SiO}_2$	0,104
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	24,025
$\text{OH}^-/\text{SiO}_2$	0,297

As zeólitas foram sintetizadas por rota hidrotérmica com temperatura de síntese de 170 °C para os três métodos. Foi estudada a variação da SAR nos compostos, realizando as sínteses em três valores distintos, estes sendo: 30, 60 e 100. O número de ânions hidroxila livres no sistema foi ajustado para uma relação final de  $\text{OH}^-/\text{SiO}_2$  de 0,25 para todos os métodos.

Em relação ao método geral de síntese, foram utilizados os procedimentos mencionados abaixo e estão descritos na Figura 19.

- (i) Silicato de sódio e sílica fumê foram misturados com água, separadamente, para homogeneização. O primeiro sob agitação magnética.
- (ii) Direcionador de estrutura (TPAOH ou *n*-butilamina) ou gel nucleante, água deionizada, silicato de sódio e sílica fumê foram misturados para obter a solução A.
- (iii) Sulfato de alumínio foi dissolvido em água para obter a solução B.
- (iv) Ácido sulfúrico foi adicionado na solução B.
- (v) Solução A foi mantida sob agitação mecânica durante 10 minutos para se obter um gel homogêneo.
- (vi) Solução B foi adicionada, lentamente, na solução A.
- (vii) A agitação mecânica foi mantida por 15 minutos e então foi obtido o gel de síntese.
- (viii) O gel foi acondicionado em recipiente de teflon para tratamento hidrotérmico no tempo necessário.

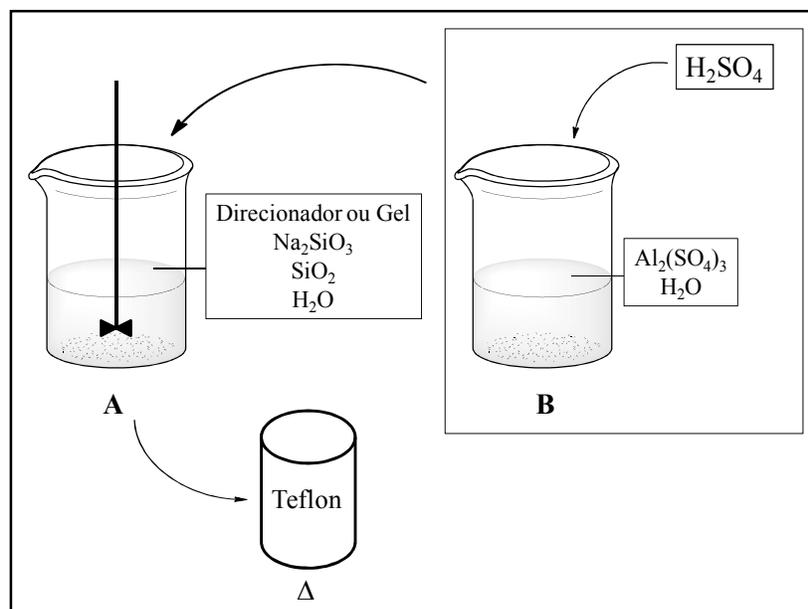


Figura 19 - Esquema geral de síntese para os três métodos.

Os catalisadores, para melhor entendimento, foram codificados de acordo com o seu direcionador e valor de SAR. O código utilizado segue a seguinte regra para os catalisadores sintetizados:  $ZX_1X_2$ , onde Z corresponde a zeólita,  $X_1$  refere-se ao direcionador/método utilizado, sendo T para a síntese com TPAOH, B com n-Butilamina e G para a síntese via gel nucleante.  $X_2$  indica o valor de SAR empregado, podendo ser 30, 60 ou 100. Exemplificando, o código para o catalisador sintetizado utilizando TPAOH em SAR 30, foi identificado como ZT30.

As razões molares utilizadas nas diferentes sínteses estão descritas na Tabela 3, e os valores estão em função da quantidade de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ).

Tabela 3 - Razões molares utilizadas nas diferentes sínteses.

Catalisador	Razão molar			
	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Direcionador/SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>
ZT30	30,40	0,03	0,1984	18,13
ZT60	59,92	0,03	0,1969	20,21
ZT100	92,50	0,03	0,1982	18,14
ZB30	30,09	0,32	0,3956	42,24
ZB60	61,66	0,32	0,3920	38,94
ZB100	96,00	0,32	0,4552	41,65
ZG30	30,35	0,30	0,0010	26,89
ZG60	59,90	0,30	0,0010	26,64
ZG100	101,41	0,30	0,0010	24,22

O gel final de síntese foi acondicionado em copo de politetrafluoretileno (PTFE), comumente conhecido como Teflon, com volume de 170 mL e tampa (Figura 20a), inseridos em recipientes de aço inox com rosca (Figura 20b), que será mencionado como autoclave durante o trabalho. A reação ocorria de forma estática em estufa pelo tempo determinado por cada método na temperatura de 170 °C.

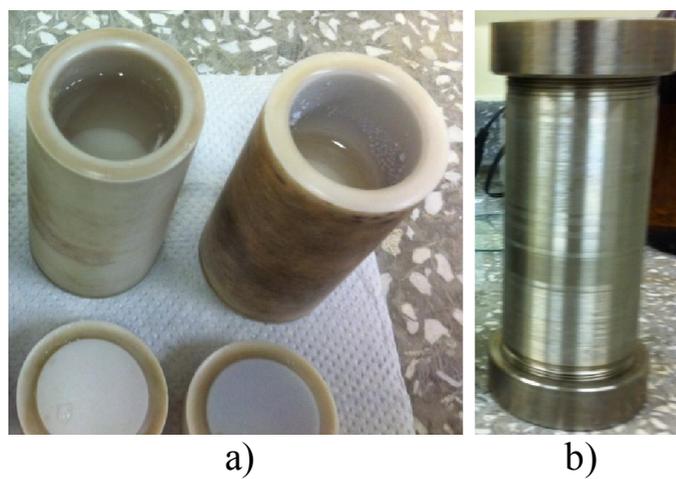


Figura 20 - Foto dos teflons (a) após reação e (b) autoclave.

As diferentes condições empregadas foram o tempo reacional e o tipo de direcionador de estrutura, ou a presença do gel nucleante no lugar do direcionador.

Os tempos reacionais utilizados foram de acordo com o reportado como ideal nos estudos utilizados como referência. O intuito do presente estudo não é comparar ou otimizar o tempo reacional dos três métodos, e sim sintetizar pelos métodos convencionais e comparar seus produtos finais com o terceiro método, este alternativo com menor custo e tempo reacional. A síntese pelo método via TPAOH teve um tempo de reação de 60 h, o segundo utilizando n-butilamina de 50 h e a síntese via gel nucleante foi realizada com tempo reacional de 12 h.

Após decorrido o tempo reacional predeterminado, as autoclaves eram retiradas da estufa e esfriadas em água corrente em temperatura ambiente, para interromper a reação e a consequente cristalização. Os produtos obtidos foram filtrados até a água de lavagem atingir um pH menor que 8. Os sólidos filtrados foram secos em estufa a 110 °C por 24 h.

### **3.1.1 Remoção do direcionador**

A remoção do direcionador de estrutura foi realizada, após a síntese, em uma mufla a 550 °C com a duração de 6 h. Todas as amostras foram submetidas, inclusive o composto obtido via gel nucleante, apesar de possuir uma quantidade muito baixa de direcionador.

### **3.1.2 Obtenção da forma ácida**

Com a intenção de obter a forma ácida do composto (HZSM-5), foi realizada troca iônica com uma solução 1 mol L<sup>-1</sup> de cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) a 80 °C durante 2 h com agitação magnética. Esse processo foi repetido duas vezes, cada um seguido de filtração, após os produtos foram secos a 110 °C durante 24 h. Os produtos secos foram levados para mufla e submetidos a calcinação em temperatura de 500 °C durante 5 h a fim de obter a ZSM-5 na forma ácida. As amostras foram então maceradas e peneiradas em uma peneira com granulometria de 50 mesh.

### 3.1.3 Impregnação com metais

Os catalisadores na forma ácida foram modificados utilizando lantânio, gálio, índio e fósforo. Foram utilizados como fonte para impregnação:  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  e  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ .

Todos foram impregnados na ZSM-5 via impregnação úmida sob agitação magnética durante 2 h. Foram adicionados metais nas proporções de 0,1, 0,5 e 1 % de metal em relação à massa total de catalisador e também em uma proporção com excesso de metal, com relação molar 1:1 de metal em relação a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Os catalisadores foram secos em estufa durante 24 h a 110 °C. As amostras foram, então, calcinadas durante 5 h a uma temperatura de 650 °C para lantânio, 550 °C para fósforo, 500 °C para gálio. As amostras contendo índio foram calcinadas a 500 °C por 12 h. A taxa de aquecimento empregada no processo de calcinação foi de 10 °C  $\text{min}^{-1}$ .

As amostras de catalisadores metal/zeólita ZSM-5 preparadas foram codificadas adicionando o símbolo do metal seguido de sua respectiva concentração em %, como por exemplo, ZG30-P(0,1) para a zeólita via gel nucleante, impregnada com 0,1 % de fósforo.

### 3.2 Caracterização

As técnicas empregadas na caracterização dos diferentes catalisadores são descritas na sequência do trabalho. A Figura 21 apresenta um resumo esquemático destas técnicas bem como os parâmetros analisados.

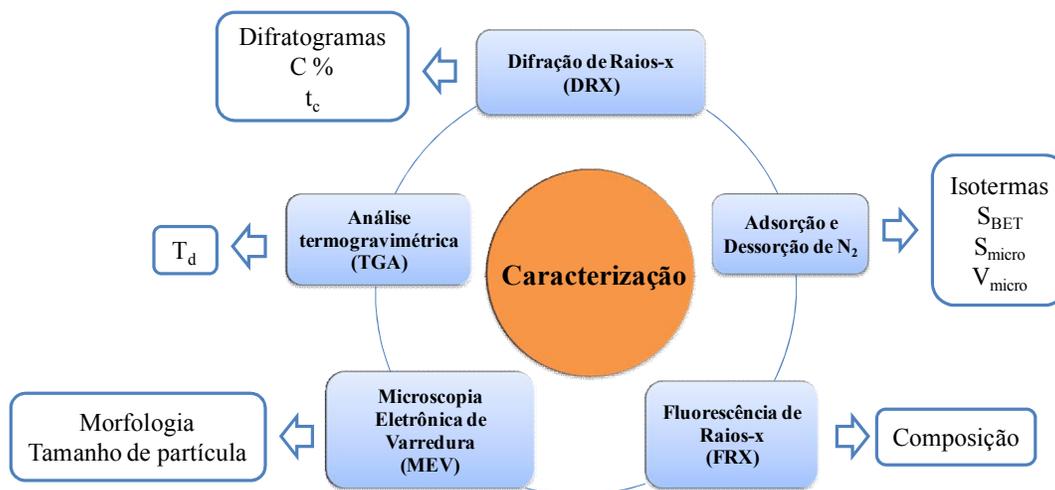


Figura 21 - Resumo esquemático das técnicas e parâmetros avaliados.

#### 3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raios-X apresenta-se como a ferramenta mais utilizada para identificar e caracterizar catalisadores. Cada conjunto de planos atômicos do material cristalino gera um pico de difração, e o conjunto deles permite observar o perfil de difração do material, podendo assim identificá-lo, já que cada material terá o seu difratograma característico (Cullity, 1967).

A análise foi realizada utilizando um difratômetro de raios-X Rigaku modelo Miniflex 300, com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), fonte de energia com 30 kV e 10 mA, analisados sob ângulo  $2\theta$  na faixa entre 5 a  $50^\circ$  com um grau de avanço de  $0,03^\circ$  e com um tempo de aquisição de 0,9 s. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da UFSM.

Dois dados importantes foram obtidos além dos difratogramas, sendo a cristalinidade relativa das amostras (C) e o tamanho médio dos cristalitos ( $D_c$ ).

A cristalinidade relativa das amostras foi calculada de acordo com a Equação 1. No caso em estudo, foi selecionado os picos com valores de  $2\theta$  entre 22 e 25 °.

$$C (\%) = \left( \frac{\Sigma A_a}{\Sigma A_p} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Na equação 1, o  $C$  é a cristalinidade relativa em porcentagem,  $A_a$  o somatório das áreas sob os picos de difração de maior intensidade a ser analisado e  $A_p$  é a soma das áreas sob os mesmos picos da amostra com maior área, definida como padrão.

O tamanho médio de cristalitos,  $T_c$ , foi calculado através da Equação de Scherrer (Cullity, 1967), segundo a Equação 2.

$$t_c = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (2)$$

Na equação 2, o  $k$  é uma constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas a serem analisadas (em geral assume-se como esféricas, com valor igual a 0,94) e o  $\lambda$  representa o comprimento de onda médio da fonte de radiação utilizada na análise ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).  $\beta$  representa a largura a meia altura da região de pico considerada, em radianos (rad), e  $\theta$  é o ângulo de Bragg no ponto máximo deste pico cujos valores são convertidos para radianos.

### 3.2.2 Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub>

A análise pela técnica de adsorção é realizada com o objetivo de se obter informações sobre a área superficial e identificar a estrutura porosa do material, através de uma isoterma de adsorção.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a -196 °C foram obtidas utilizando um aparelho Micromeritics ASAP 2020. As análises foram realizadas com aproximadamente 0,2 g de catalisador, onde as amostras foram pré-tratadas, sob vácuo, a 150 °C durante 12 h para remoção de água ou impurezas adsorvidas na superfície. O método BET (Brunauer-Emmett-Teller) foi utilizado para obter a área superficial. A área e volume dos microporos foram obtidos através do método t-plot. As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da UFSM.

### 3.2.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise por fluorescência de raios-X é uma técnica não destrutiva semiquantitativa amplamente utilizada para determinar a composição elementar de certos materiais. Uma fonte de excitação (raios-X), ao atingir a amostra a ser analisada, pode ser absorvida pelos átomos ou se dispersar no material. No processo os elétrons serão retirados de camadas mais internas, criando vacâncias. Estas apresentam uma condição instável para o átomo, logo ele retorna à sua condição mais estável. Neste processo de retorno dos elétrons, raios-X característicos são emitidos e essa energia é analisada para fornecer informações do tipo de material da amostra.

A composição dos óxidos de interesse nas amostras foi determinada através de análises por fluorescência de raios-X, utilizando um aparelho Bruker S8 Tiger com tubo gerador de radiação Rh  $K_{\alpha}$  (4 kW). As amostras foram preparadas em forma de pastilhas, prensadas em uma proporção de 0,125 g de catalisador para 0,125 g de ácido bórico. As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFSM.

### 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise consiste em uma fotografia da topografia da superfície da amostra. É analisada a reflexão na superfície do material, após um feixe de elétrons ser emitido na amostra, para isso a superfície deve ser condutora. No caso de materiais não condutores, o caso desse trabalho, um recobrimento com uma camada de metal condutor deve ser realizado.

A morfologia das zeólitas foi observada utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL JSM 6060, permitindo avaliar, também, o tamanho das partículas, além de seu formato e homogeneidade.

As amostras foram dispersas em acetona e colocadas durante 10 minutos em um banho de ultrassom à temperatura ambiente, para "quebrar" os agregados que poderiam estar formados. Foram despejadas algumas gotas da solução no porta-amostras, deixou-se secar o solvente para então levar para análise. O porta-amostra foi recoberto com uma camada fina de ouro através do processo de *sputtering* (DENTON VACUUM, DESK II) para aumentar a condutividade elétrica da amostra. As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Centro de Tecnologia da UFSM.

### 3.2.5 Análise Termogravimétrica (ATG)

A análise termogravimétrica revela dados importantes sobre a estabilidade térmica das estruturas. Esta técnica fornece as temperaturas de decomposição da amostra, além da porcentagem de perda de massa em cada pico. As análises foram realizadas com um equipamento TGA Q5000 (TA Instruments Inc., USA) que monitora as perdas de massa que ocorrem na amostra em função da temperatura. A derivada do termograma resultante da análise de ATG revela o pico máximo de decomposição do composto analisado.

As análises de ATG foram realizadas nas amostras de ZSM-5 na forma sódica. Foi realizada com o objetivo de quantificar a massa perdida pelas amostras bem como identificar a presença e as temperaturas em que o direcionador de estrutura é liberado.

A análise na zeólita ZSM-5 trocada com amônia foi realizada com o objetivo de identificar a temperatura em que este cátion é liberado na amostra.

A taxa de aquecimento utilizada foi de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  ( $50\text{ ml min}^{-1}$ ). O equipamento foi calibrado com  $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (99,9 %). A massa de amostra pesada foi de aproximadamente 0,01 g. Os dados foram tratados utilizando o Software TA Universal Analysis 2000, versão 4.5 (TA Instruments Inc., USA). As análises foram realizadas no Departamento de Química da UFSM.

### 3.3 Atividade Catalítica

A avaliação catalítica foi realizada em uma unidade reacional, representada na Figura 22 e demonstrada na Figura 23. Foi empregado um reator de vidro borosilicato de diâmetro interno de 4 mm no formato de “U”. O reator era acoplado no interior de forno elétrico (Sanchis) com controle digital de temperatura (Novus, N1200). O termopar utilizado foi do tipo K.

A alimentação do etanol (EtOH 95 %, Vetec) foi realizada empregando sistema de vaporização e utilizando nitrogênio (N<sub>2</sub>) (White Martins, 6.0) como gás de arraste. A alimentação foi controlada e ajustada utilizando controlador de vazão mássica Mass-Flo<sup>®</sup> Controller MKS. O etanol foi colocado em um saturador (0,5 L), dentro de um banho onde a temperatura era controlada e mantida em 23 °C. As linhas de alimentação e de saída do reator foram aquecidas com um controlador (Novus, N480D) e mantidas com auxílio de uma manta térmica a uma temperatura de 120 °C para evitar condensação do etanol e de outros compostos. Para a análise dos produtos, o reator estava acoplado em linha com um cromatógrafo Shimadzu (GC-17A) equipado com coluna capilar HP-PLOT-Q (Agilent Technologies) de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,20 µm de espessura de fase estacionária (Poliestireno-divinilbenzeno) e com detector de ionização de chama (FID).

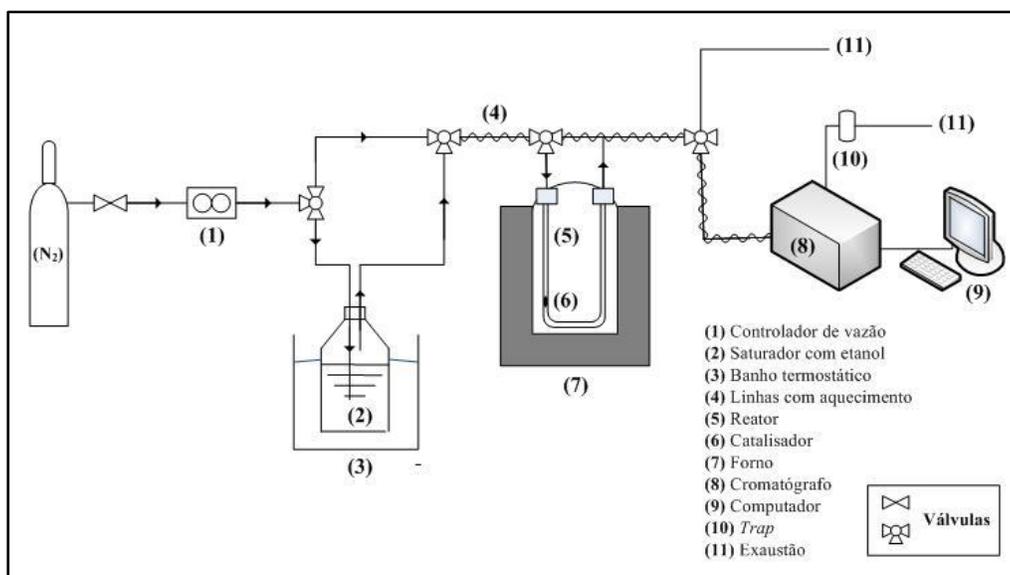


Figura 22 - Esquema da unidade reacional utilizada para os testes catalíticos.



Figura 23 - Foto da unidade reacional utilizada para os testes catalíticos.

Os testes iniciais foram realizados com 0,025 g de catalisador. Primeiramente foi realizado um processo de secagem do catalisador, sob vazão de nitrogênio ( $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) durante 1 h a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , para eliminar possível água adsorvida, que comprometeria a atividade catalítica inicial (Jahn, 1987). Após a secagem, o sistema foi desviado do reator e a alimentação de etanol para os testes foi ajustada.

Antes do início dos testes, o sistema foi estabilizado com etanol com um alta vazão de nitrogênio de  $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  e mantendo sob esse fluxo por 30 minutos. Ao término da etapa anterior, a vazão foi ajustada para  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , e mantida por mais 30 minutos. Após as etapas de estabilização da alimentação, uma primeira análise era realizada apenas com etanol para observar se não havia nenhuma contaminação e se estava apenas sendo analisado o etanol no CG. O forno, ao mesmo tempo, tinha sua temperatura ajustada e aumentada para  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ . Após a primeira análise, uma segunda era realizada apenas com etanol. Depois de injetada essa corrida, o fluxo era redirecionado para o reator para início da reação e dos testes catalíticos.

As reações foram conduzidas em cinco temperaturas diferentes entre  $250$  e  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , com intervalos de  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para cada análise/injeção, a reação era mantida com um tempo de contato entre o catalisador e o etanol de 40 minutos. Todos os testes com os catalisadores sintetizados foram realizados com 0,025 g de material, com vazão de  $\text{N}_2$  fixada em  $100 \text{ mL min}^{-1}$  e etanol a  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ . As condições empregadas na atividade catalítica estão resumidas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições empregadas nos testes catalíticos.

<b>Condições Reacionais</b>	
Temperatura de reação	250 a 450 °C
Tempo de reação	40 min
Vazão de N <sub>2</sub>	100 mL min <sup>-1</sup>
Vazão molar de etanol	0,0188 mol h <sup>-1</sup>
Temperatura do etanol	23 °C
Massa do catalisador	≈ 0,025 g

A partir dos cromatogramas dos produtos, foi calculada a conversão de etanol e os rendimentos para eteno, propeno e éter em todas as temperaturas de reação. O método de cálculo foi seguindo as equações abaixo.

A partir da vazão volumétrica de N<sub>2</sub>, foi calculada a sua vazão molar ( $F_{N_2}$ ) utilizando a equação de estado de gás ideal (Equação 3), com valor obtido de 0,2454 mol h<sup>-1</sup>.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (3)$$

Onde  $P$  representa a pressão (101,325 kPa),  $V$  o volume de N<sub>2</sub> (100 mL min<sup>-1</sup>),  $n$  o número de mols do N<sub>2</sub>,  $R$  a constante dos gases perfeitos e  $T$  a temperatura em Kelvin. O valor encontrado em  $n$  será considerado como  $F_{N_2}$ .

A vazão molar de etanol ( $F_{EtOH_0}$ ) alimentada no reator foi de aproximadamente 0,0188 mol h<sup>-1</sup>. Primeiramente, utilizando-se a Equação de Antoine (Equação 4) foram obtidos os valores de pressão de vapor para etanol e água:

$$\log_{10} p = A - \frac{B}{C + T} \quad (4)$$

Para obter a pressão de vapor ( $p$ ), utiliza-se a temperatura ( $T$ ) e as constantes  $A$ ,  $B$  e  $C$ . Dependendo da faixa de temperatura e do solvente, obteremos diferentes valores para as constantes e, conseqüentemente, para o valor da pressão ( $p$ ), em kPa, para o etanol e a água.

Com os valores de pressão ( $P_A$ ) obtidos nas condições empregadas, podemos calcular a fração molar dos mesmos (Equação 5), onde  $P$  é a pressão atmosférica em kPa.

$$y_{EtOH} = \frac{P_A}{P} \quad y_{H_2O} = \frac{P_A}{P} \quad (5)$$

Então, a vazão molar de etanol na alimentação ( $F_{EtOH_0}$ ) foi calculada com a Equação 6, utilizando-se a vazão de  $N_2$  e as frações de etanol e água previamente calculadas.

$$F_{EtOH_0} = \frac{y_{EtOH_0} \cdot F_{N_2}}{1 - (y_{EtOH_0} + y_{H_2O_0})} \quad (6)$$

Para o cálculo da conversão e das seletividades foram utilizadas as seguintes equações. A partir dos cromatogramas, é possível calcular a fração molar dos produtos orgânicos obtidos ( $x_i$ ) através da Equação 7. A área obtida no cromatograma relativa ao produto em análise ( $A_p$ ) é dividida pelo seu respectivo  $f_p$ , o qual representa o fator resposta do produto em um detector FID (Dietz, 1967).

$$x_i = \frac{A_p / f_p}{\sum A_p / f_p} \quad (7)$$

Para fins de cálculo é desprezada a formação de coque, e considerou-se que todos os átomos de carbono que entram no reator (etanol) saem formando algum composto orgânico que pode ser detectado pelo FID.

Logo, se calcula a fração molar na fase gasosa ( $y_i$ ) e a vazão molar do produto orgânico desejado ( $i$ ) na saída do reator nas Equações 8 e 9, respectivamente. O número total de átomos de carbono presentes no composto desejado está representado por  $n_C$ , já  $F_{total}$  é a vazão molar total de saída do produto, que foi calculada pela Equação 10.

$$y_i = \frac{x_i}{\frac{1 + F_{N_2} \cdot (\sum x_i \cdot n_C)}{2 \cdot F_{EtOH_0}}} \quad (8)$$

$$F_i = y_i \cdot F_{total} \quad (9)$$

$$F_{total} = \frac{F_{N_2} + (2 \cdot F_{EtOH_0})}{(\sum x_i \cdot n_C)} \quad (10)$$

A partir dos dados obtidos para todos os compostos orgânicos, calculou-se a conversão de etanol ( $X$ ) através da Equação 11, utilizando o  $F_i$  calculado para o etanol seguindo a Equação 9 e o  $F_{EtOH_0}$  segundo a Equação 6.

Os rendimentos  $R_i$  de eteno, propeno e éter foram obtidos com Equação 12.

$$X_{etanol} = \left( \frac{F_{EtOH_0} - F_{iEtOH}}{F_{EtOH_0}} \right) \times 100 \quad (11)$$

$$R_i = \frac{F_i}{(F_{EtOH_0} - F_{iEtOH})} \times 100 \quad (12)$$

No Apêndice A, são mostrados os fatores de resposta utilizados para cada composto analisado.

Além dos testes mencionados acima, foram realizadas outras corridas com o catalisador ZG30, em uma tentativa de aumentar o rendimento para olefinas leves:

- Uso de uma quantidade maior de catalisador (0,050 e 0,100 g).
- Diluição do catalisador com areia, sendo mantidos 0,025 g de catalisador e modificando-se a quantidade de areia para as proporções de catalisador final de 50, 33 e 20 % em relação a massa total.
- O catalisador foi misturado com sílica fumê para obter partículas maiores.
- Por fim, foi testada a atividade catalítica do catalisador ZG30 impregnado com diferentes metais.

### **3.3.1 Tratamento da areia comum**

Para os testes catalíticos foi diluído o catalisador com areia, com intuito de aumentar o tamanho do leito. Para tal fim, foi obtida areia comum (AC) junto ao departamento de Engenharia Civil da UFSM. A mesma foi submetida a um pré-tratamento, que consistiu em adicionar ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , concentração 95-99 %) e mantê-la por 12 horas no banho de ácido. A areia foi posteriormente lavada diversas vezes com água desionizada e então levada para secagem em estufa durante 24 horas a 110 °C. A areia foi peneirada em uma malha 50 mesh.

Em relação à atividade catalítica, as amostras foram identificadas de acordo com a porcentagem de diluição, por exemplo, para a amostra com 0,025 g de catalisador com 0,025 g de areia, o valor identificado foi de 50 %. Foi realizada uma análise cromatográfica apenas com a presença de areia comum (0,050 g) para atestar que a areia não possuía nenhum tipo de metal ou substância que pudesse atuar como catalisador na reação.

### **3.3.2 Mistura com sílica fumê**

Em uma tentativa de aumentar o tamanho das partículas, para reduzir a perda de carga no leito e realizar um teste catalítico para observar se haveria mudança nos rendimentos, foi realizada uma mistura do catalisador ZG30 (0,150 g) com sílica fumê (0,300 g). Primeiramente, foi colocada sílica fumê com uma pequena quantidade de água para gerar uma pasta, então foi adicionado o catalisador e deixou-se sob agitação. Posteriormente, a amostra foi seca em estufa e identificada como ZG30-SF.

## **4. Resultados e Discussão**

---

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Rendimentos na formação da ZSM-5

Todas as sínteses realizadas resultaram em bons rendimentos experimentais, como apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 - Rendimentos experimentais das sínteses realizadas.

Catalisador	Rendimento Experimental (%)
ZT30	91
ZT60	94
ZT100	93
ZB30	66
ZB60	65
ZB100	68
ZG30	68
ZG60	70
ZG100	62

#### 4.1.1 Difração de Raios-X

A partir dos difratogramas obtidos (Figura 24) para os catalisadores sintetizados, obteve-se picos intensos característicos da zeólita ZSM-5, confirmando uma estrutura do tipo MFI (Bi *et al.*, 2010; Foletto *et al.*, 2000; Travalloni *et al.*, 2008; Yu *et al.*, 2013).

Para a síntese ZT em todos os valores de SAR foram obtidos apenas os picos característicos para ZSM-5, confirmando estrutura pura do composto (Figura 24a) e um perfil cristalino em todos os valores de SAR.

Cabe salientar que as amostras ZB60 e ZB100, sintetizadas com n-butilamina, apresentaram um pico de difração compatível com  $\alpha$ -quartzo, na região próxima de  $27^\circ$  ( $2\theta$ ) (Figura 24b), o que evidencia a evolução do material para uma fase mais estável de  $\text{SiO}_2$ , resultado também encontrado por Anuwattana *et al.* (2008) e Colpo (2013). Apenas em maiores valores de SAR foi observado o pico referente a  $\alpha$ -quartzo, em SAR 30 apenas os picos característicos para ZSM-5 foram obtidos.

Para a síntese ZG, em todos os valores de SAR foi possível observar os picos característicos de zeólita ZSM-5, porém entre os diferentes valores de SAR apresentou diferenças em seu difratograma (Figura 24c). Um aumento na cristalinidade é observado do composto com SAR 100 para o de SAR 30. Este comportamento mostra que quanto maior o teor de alumínio na composição de síntese maior é a cristalinidade, indicando que nesse método a presença de altos teores deste metal é necessário para a formação de catalisadores ZSM-5 com alta cristalinidade. O alumínio auxiliaria na formação estrutural, compensando a baixa concentração de direcionador de estrutura na síntese.

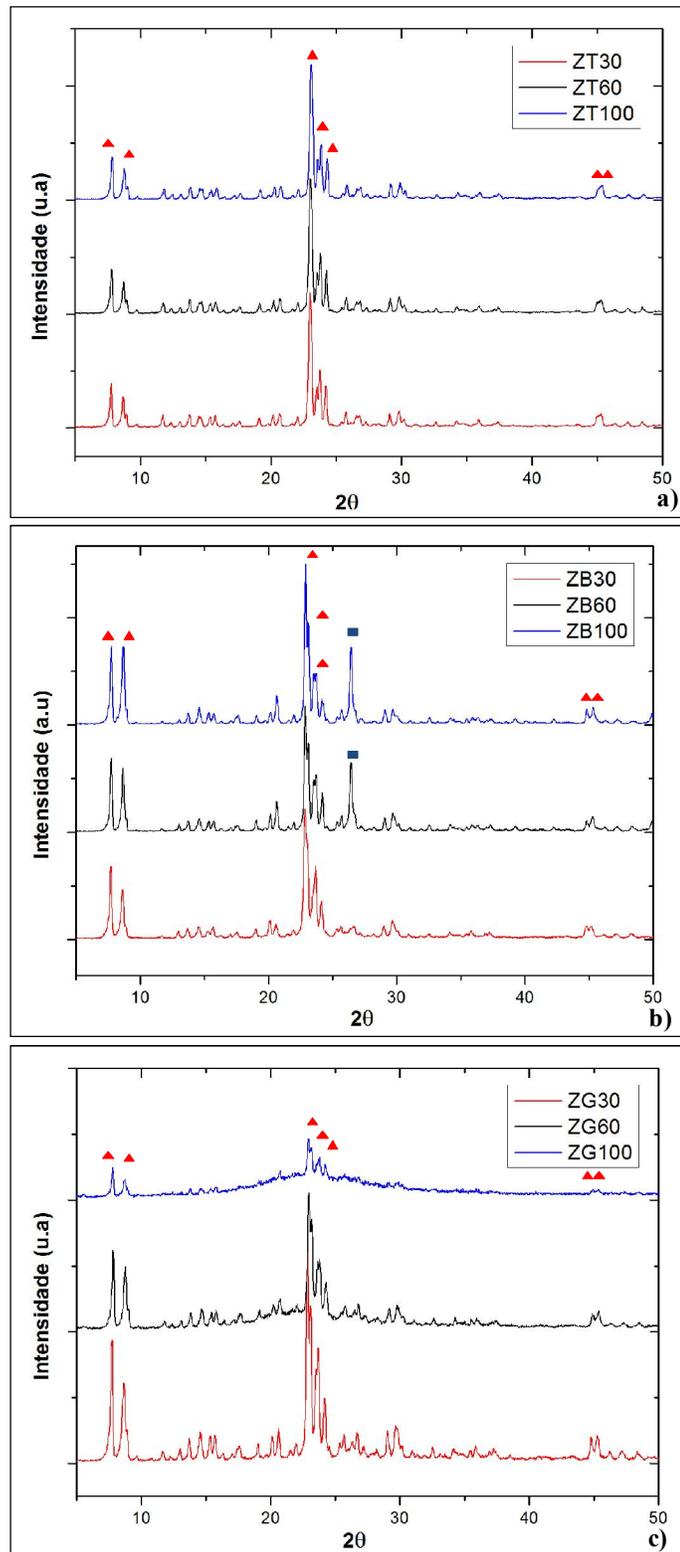


Figura 24 - Difratoformas das zeólitas ZSM-5 sintetizadas, a) ZT; b) ZB e c) ZG. Os picos característicos da ZSM-5 indicados por ▲ e a fase  $\alpha$ -quartzo por ■.

Em todos os catalisadores, nenhum outro pico característico de outra fase cristalina foi observado além dos já mencionados, como por exemplo, da fase cristobalita ( $\approx 22^\circ 2\theta$ ) (Kordatos *et al.*, 2008).

Na Tabela 6 são apresentados resultados de cristalinidade relativa (C %) e tamanho médio do cristalito ( $t_c$ ) das amostras sintetizadas pelos diferentes métodos.

Tabela 6 - Cristalinidade relativa (C %) e tamanho médio do cristalito ( $t_c$ ) para os catalisadores.

<b>Catalisador</b>	<b>C %</b>	<b><math>t_c</math> (Å)</b>
<b>ZT30</b>	99	335
<b>ZT60</b>	99	312
<b>ZT100</b>	100	318
<b>ZB30</b>	98	239
<b>ZB60</b>	83	236
<b>ZB100</b>	89	235
<b>ZG30</b>	86	215
<b>ZG60</b>	56	208
<b>ZG100</b>	31	204

A amostra utilizada como padrão foi a de maior intensidade na região de picos entre  $22$  e  $25^\circ (2\theta)$ , esta sendo a ZT100, considerada então 100 % cristalina. Os difratogramas das amostras foram realizados no mesmo dia que a amostra padrão, para maior confiabilidade dos resultados.

Para as outras duas sínteses ZT com menores valores de SAR foi encontrado um alto valor de cristalinidade, juntamente com a amostra ZB30 que obteve cristalinidade semelhante aos catalisadores sintetizados via direcionador TPAOH. Já para as amostras ZB60, ZB100 e ZG30, foram encontrados valores menores de cristalinidade apesar destas amostras aparentemente não terem apresentado fase amorfa, como indicado nos seus difratogramas (Figura 24) e nas suas imagens de MEV apresentadas posteriormente no trabalho (Figura 26). O menor valor de cristalinidade para as amostras ZB60 e ZB100 pode ser devido à presença da fase cristalina  $\alpha$ -quartzo.

Independentemente do tipo de direcionador estudado, todas as amostras sintetizadas com SAR 30 apresentaram alta cristalinidade. Os catalisadores obtidos com TPAOH também apresentaram alta cristalinidade em todos os valores de SAR,

indicando que este componente auxilia na estabilização da estrutura cristalina da ZSM-5.

Na síntese realizada com n-butilamina, as amostras com SAR 60 e 100 apresentaram a formação de  $\alpha$ -quartzo, uma fase cristalina mais estável termodinamicamente que a fase ZSM-5. Isso pode indicar que este direcionador é menos efetivo que o TPAOH na manutenção da estrutura cristalina formada no início do processo de cristalização.

Nas amostras sintetizadas empregando gel nucleante e com valores mínimos de direcionador de estrutura, o teor de alumínio no meio de síntese mostrou ser um parâmetro determinante para a obtenção de catalisadores ZSM-5 com elevada cristalinidade. A zeólita sintetizada com SAR de 30 apresentou cristalinidade relativa pouco abaixo das sintetizadas utilizando TPAOH. Já as amostras sintetizadas com valores de SAR de 60 e 100, apresentaram cristalinidade de 56 e 31 %, respectivamente.

Outro parâmetro calculado a partir dos difratogramas foi o tamanho do cristalito ( $t_c$ ), apresentado na Tabela 6. Pode-se observar que o tipo de direcionador de estrutura utilizado afeta o tamanho médio do cristalito formado. As amostras sintetizadas com TPAOH apresentaram os maiores valores para este parâmetro, seguido dos catalisadores sintetizados com n-butilamina e com gel nucleante. Este resultado aponta que direcionadores mais efetivos acarretam na formação de cristalitos de maior tamanho.

#### 4.1.2 Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub>

A Figura 25 representa as isotermas das amostras sintetizadas com SAR 30 para os três diferentes métodos. As demais isotermas estão demonstradas no Apêndice B.

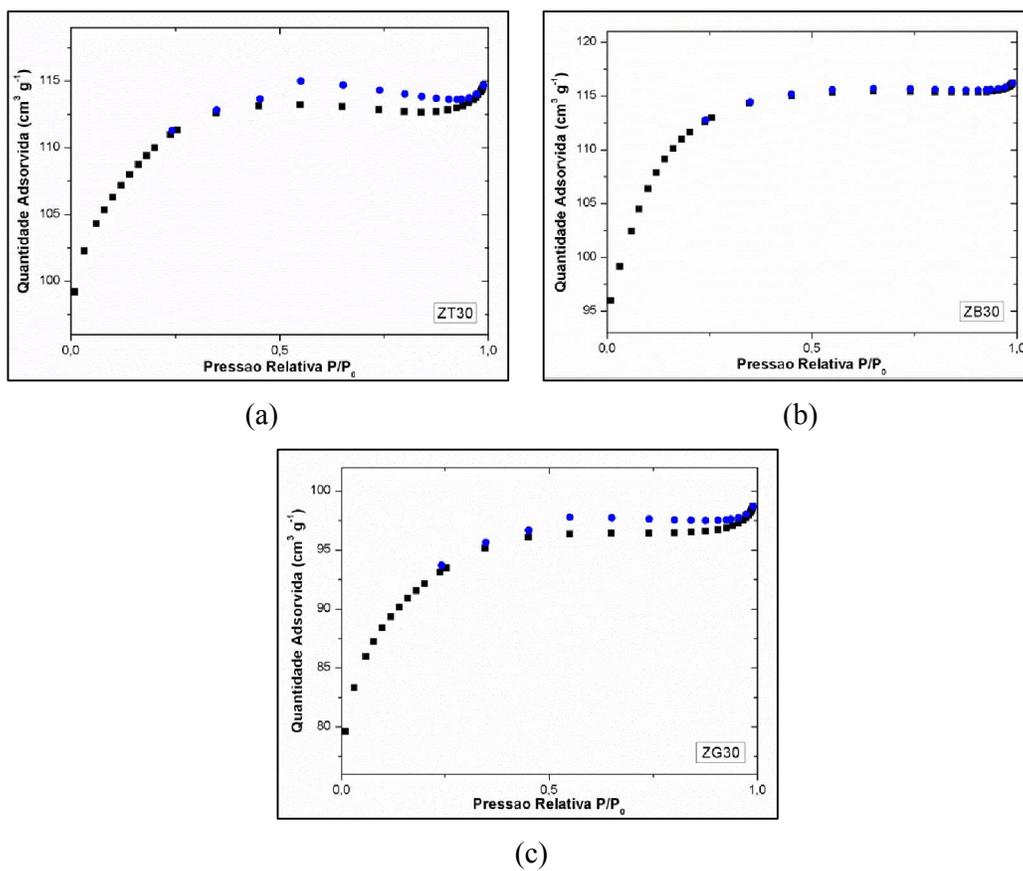


Figura 25 - Isotermas de (●) adsorção e (●) dessorção de N<sub>2</sub>. a) ZT30, b) ZB30 e c) ZG30.

Foram identificadas isotermas do tipo I e III nas diferentes sínteses realizadas. O comportamento do tipo I, que se analisa a partir de grandes mudanças no volume adsorvido em pressões relativas mais baixas, foi observado em todas as zeólitas exceto ZG 60 e ZG 100, que obtiveram um comportamento do tipo III. O tipo I se relaciona com o mecanismo de adsorção na região de microporos, correspondendo ao preenchimento completo dos mesmos, onde a sua altura é proporcional ao volume de microporos. Nas pressões relativas mais elevadas, onde a quantidade adsorvida tende ao infinito, apresenta semelhança com a isoterma do tipo III.

As amostras ZG 60 e ZG 100 demonstraram isotermas com comportamento do tipo III, que é característica de sólidos não porosos, associados à mesoporos. Isso, somado a discussão anterior sobre o DRX, onde se observou baixa cristalinidade, indica que não ocorreu a formação adequada do produto e logo, uma redução de microporos.

Foi observado, em alguns casos, a ocorrência do fenômeno de histerese, quando as isotermas de adsorção e dessorção não são coincidentes. Não foram observadas isotermas do tipo IV, estas que em pressões em torno de 0,30 demonstram uma certa condensação capilar, indicativo da presença de mesoporos.

Dados importantes foram retirados dessa análise, tais como: área superficial, área de microporos e volume de microporos, os quais podem ser visualizados na Tabela 7. Em geral, as características texturais das zeólitas ZSM-5 sintetizadas foram semelhantes às encontradas na literatura ( Ivanova *et al.*, 2009; Ramesh *et al.*, 2009; Yu *et al.*, 2013).

Tabela 7 - Propriedades texturais das amostras.

Composto	Área superficial BET		Área de Microporos	Volume de Microporos	Área Amostra/Padrão
	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )		$S_{micro}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$S_{BETA}/S_{BETP}$ (%)
<b>ZT30</b>	371	± 8	292	0,14	97
<b>ZT60</b>	346	± 7	227	0,12	90
<b>ZT100</b>	384	± 8	257	0,12	100
<b>ZB30</b>	380	± 8	271	0,12	99
<b>ZB60</b>	308	± 7	218	0,10	80
<b>ZB100</b>	284	± 4	158	0,07	74
<b>ZG30</b>	312	± 7	231	0,11	81
<b>ZG60</b>	171	± 4	132	0,06	45
<b>ZG100</b>	45	± 1	30	0,01	12

Como mostrado na Tabela 7, a área superficial BET de todas as amostras ZT medidas obtiveram valores em torno ou maiores do que  $350 m^2 g^{-1}$ . As amostras ZB possuem pequenas diferenças na área superficial em relação a sua SAR, variando de 280

a  $380 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , já que se observa que os catalisadores ZSM-5 com menor valor de SAR possuem maior área superficial pois são formados por partículas de menor tamanho. Pode se adicionar a isso o fato de que as amostras ZB60 e ZB100 apresentaram pico de difração relativo à  $\alpha$ -quartzo (Figura 24b) e esse avanço da cristalinidade também afeta a área superficial total.

As amostras ZG60 e ZG100 obtiveram baixa área superficial quando comparadas aos outros catalisadores, devido aos motivos já apresentados relativos à estrutura amorfa. Os valores quase insignificantes de área de microporos corroboram a discussão apresentada e confirma o comportamento característico demonstrado nas isotermas dos respectivos catalisadores (Apêndice B). Por outro lado, a síntese ZG30 forneceu alto valor de área superficial e de microporos. Os dados apresentados na Tabela 7 e a isoterma apresenta na Figura 25c, somam-se a difração de raios-X (Figura 24c) confirmando a formação do produto ZSM-5, com características e valores próximos das sínteses convencionais, estas sendo rotas de maior custo e com maior tempo reacional.

Foi calculada uma relação entre a área superficial das amostras e área superficial do mesmo padrão adotado para o cálculo de cristalinidade (ZT100). Foram obtidos valores que seguem a mesma relação da cristalinidade obtida a partir da análise por DRX. As amostras mais cristalinas e com maior área superficial são as provenientes das sínteses ZT e ZB30, seguidas das amostras ZB60 e ZB100. As amostras ZG também possuem o mesmo comportamento, onde essa relação aumenta de acordo com a estrutura mais definida e cristalina. ZG 30 demonstrou uma relação de 81 % e o catalisador com SAR 100 apresentou um valor de apenas 12 % em relação ao padrão.

#### **4.1.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)**

A análise com fluorescência de raios-X foi realizada para obter os teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentes no sólido. Os valores finais de SAR encontram-se na Tabela 8. A análise com os valores dos óxidos presentes na estrutura se encontram no Apêndice C deste trabalho.

Pode-se constatar que para todas as amostras, a SAR presente no sólido formado é maior que a SAR empregada no meio reacional, indicando uma incorporação preferencial do silício com relação ao alumínio. Observa-se também que a razão entre a  $\text{SAR}_{\text{experimental}}/\text{SAR}_{\text{teórica}}$  tende a ser menor para as amostras sintetizadas com SAR

maiores, independente do método de síntese. Este resultado indica que quanto maior o teor de alumínio no meio de síntese menor a sua incorporação na estrutura da zeólita.

Tabela 8 - Valores de SAR experimental e teórico para amostras sintetizadas por diferentes métodos.

Amostra	SAR		SAR <sub>exp</sub> /SAR <sub>teo</sub> <sup>1</sup>
	Teórica	Experimental	
ZB30	30	38,3	1,28
ZB60	60	72,3	1,21
ZB100	100	103,4	1,03
ZG30	30	36,9	1,23
ZG60	60	71,4	1,19
ZG100	100	114,5	1,15
ZT30	30	42,6	1,42
ZT60	60	69,2	1,15
ZT100	100	108,3	1,08

<sup>1</sup>Razão entre SAR experimental e SAR teórica.

#### 4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia para as diferentes sínteses pode ser observada nas imagens de MEV (Figura 26). No geral, diferentes formas e estruturas foram obtidas e nos casos com SAR 30, foram geradas estruturas bem definidas. As diferentes formas de partículas observadas correspondem com as formas referentes à zeólita ZSM-5 (Karimi *et al.*, 2012; Martins *et al.*, 2006; Rahimi and Karimzadeh, 2011; Sang *et al.*, 2004).

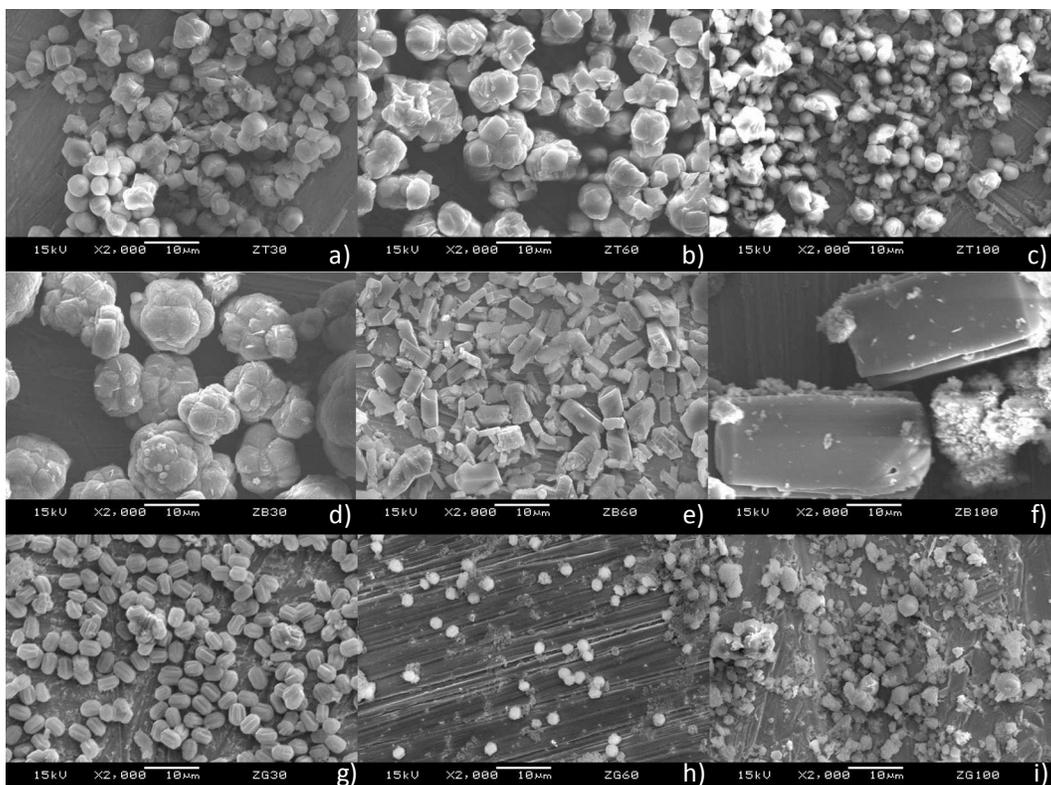


Figura 26 - Imagens de MEV para os nove catalisadores sintetizados (2000x; 10  $\mu\text{m}$ ). ZT30 (a), ZT60 (b), ZT100 (c), ZB30 (d), ZB60 (e), ZB100 (f), ZG30 (g), ZG60 (h) e ZG100 (i).

As zeólitas ZT, nos três valores diferentes de SAR apresentaram diferentes formas cristalinas, principalmente arredondadas, demonstrando uma grande uniformidade, efeito da qualidade do direcionador de estrutura utilizado nesse método de síntese (TPAOH). As amostras ZB além de mudança na morfologia, também apresentam mudança de tamanho das partículas para os diferentes valores de SAR ensaiados. Fica demonstrado que o direcionador de estrutura tem papel determinante na síntese, quando se observa que o TPAOH compensa a falta de alumínio, em valores de SAR maiores, mantendo a morfologia. Por outro lado, a n-Butilamina não compensa essa falta de alumínio, demonstrando diferentes morfologias com a mudança do valor de SAR, mostrando-se menos efetiva do que o TPAOH na síntese de ZSM-5.

As amostras ZB, com SAR 60 e 100 demonstraram morfologia com formato retangular, o que fica mais claro em maiores ampliações (Apêndice D), principalmente em SAR 60 a presença de partículas em formatos hexagonais, característicos da estrutura da ZSM-5 sintetizada com o direcionador de estrutura n-Butilamina (Jahn,

1987). Fica demonstrado também que com o aumento da SAR, partículas maiores são formadas, maiores que 20  $\mu\text{m}$  em SAR 100, confirmando o que foi discutido no tópico 4.1.2, onde ZB100 apresenta valor de área superficial menor que ZB60 e, conseqüentemente, menor que ZB30, já que partículas maiores possuem menor área superficial.

Em relação à ZG, se confirma por MEV que no catalisador ZG100 não houve a formação em grande quantidade da fase cristalina ZSM-5, corroborando os resultados obtidos na discussão do DRX (tópico 4.1.1) e da área superficial BET (Tabela 7). Nas imagens, uma grande desordem nas partículas é observada, demonstrando o caráter predominantemente amorfo dessa amostra. O mesmo é observado em menor proporção na amostra ZG60. Mesmo na síntese ZG30 que possui alta cristalinidade, é possível observar pequenas regiões amorfas.

Destaca-se a síntese ZG30, onde se obteve uma estrutura bem definida, pequenas partículas de tamanho próximo a 3  $\mu\text{m}$  e com alto grau de uniformidade, com morfologia semelhante a partículas obtidas por Sang et al., 2004. A imagem de MEV, juntamente ao difratograma da amostra (Figura 24c) e a informação de sua alta área superficial (Tabela 7) confirmam a formação da fase ZSM-5.

Um comparativo das imagens de MEV entre as três sínteses em SAR 30 é mostrado na Figura 27. Para a síntese ZT30, obteve-se mais de uma morfologia, entre elas a forma cúbica. E, enquanto para a amostra ZB30, camadas sobrepostas de forma esférica foram observadas. ZG 30 destaca-se por ser uma alternativa viável para a síntese de catalisadores ZSM-5 com tamanho e morfologia de partícula bem definidos. Outras imagens com diferentes ampliações estão presentes no Apêndice D.



Figura 27 - Imagens de MEV dos catalisadores em SAR 30 (5000x; 5  $\mu\text{m}$ ). ZT30 (a), ZB30 (b) e ZG30 (c).

#### 4.1.5 Análises Termogravimétricas (ATG)

Na maior parte das análises termogravimétricas foi observado perdas de massa em faixas menores de temperatura, entre 40 até 200 °C, o que pode ser atribuído a água adsorvida no composto, como mencionado por Wei *et al.*, 2006. É possível observar claramente o pico de decomposição pertinente à presença do direcionador de estrutura nessas análises. Alguns termogramas apresentaram dois picos de decomposição, indicando que os catalisadores apresentam átomos de alumínio com diferentes graus de acidez.

As análises de ATG para os três compostos em SAR 30 estão demonstradas nas Figura 28 (ZT30), Figura 29 (ZB30) e Figura 30 (ZG30), onde estão representadas as temperaturas máximas de decomposição e a quantidade (em %) de perda de massa do composto (as faixas de temperatura escolhidas estão assinaladas). As demais análises se encontram no Apêndice E. Foram observados em todas as análises termogravimétricas os picos de decomposição referentes ao direcionador, comprovando a presença do mesmo nas estruturas pós-síntese. Foi possível também através do termograma confirmar a escolha da temperatura de calcinação para retirada do direcionador, demonstrando a total retirada do mesmo na temperatura escolhida (550 °C).

O termograma da amostra ZT30 (Figura 28) não apresentou liberação de massa em baixa temperatura. Constata-se que a decomposição do TPA<sup>+</sup> adsorvido sobre os sítios ácidos do catalisador inicia em temperatura na ordem de 360 °C e termina na faixa de 520 °C. Neste intervalo se observa a formação de 3 picos de decomposição em 409, 422 e 461 °C, referente as diferentes etapas de decomposição do direcionador presente na estrutura.

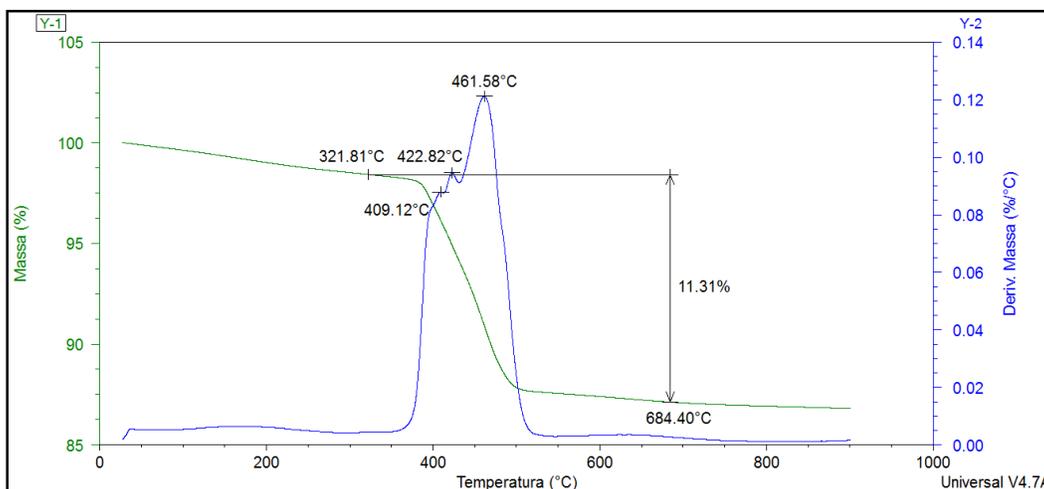


Figura 28 - Termograma do catalisador ZT30.

As amostras ZT60 e ZT100 (Apêndice E) apresentaram comportamento térmico semelhante ao da amostra ZT30 com relação ao início e término do processo de decomposição dos cátions  $\text{TPA}^+$  presentes nas cavidades das zeólitas. Porém, estas amostras apresentam somente dois picos de máxima decomposição (ZT60 a 411 e 460 °C; ZT100 a 498 e 457 °C). Para todas as amostras da série ZT, a massa perdida ficou na faixa de 11 a 12 % e não foi verificada a liberação de água, indicando que as moléculas do direcionador preenchem todos os espaços do catalisador.

Para a amostra ZB30 (Figura 29), o termograma do catalisador apresentou liberação de massa na faixa de 25 a 150 °C na ordem de 1 %, que pode ser atribuída à liberação de água. Na faixa de 150-350 °C, com pico em 235 °C, a amostra liberou aproximadamente 1,6 % de massa que pode ser atribuída a n-Butilamina não adsorvida sobre sítios ácidos. Na faixa de 350-600 °C, a amostra liberou 7,8 % de massa que pode ser atribuída a decomposição da n-Butilamina adsorvida sobre sítios ácidos do catalisador.

A decomposição do direcionador quimissorvido inicia em 350 °C e termina em 520 °C. Neste intervalo verifica-se um ombro em aproximadamente 410 °C e um pico de grande intensidade em 461,7 °C, indicando que a zeólita apresenta sítios de diferentes forças ácidas.

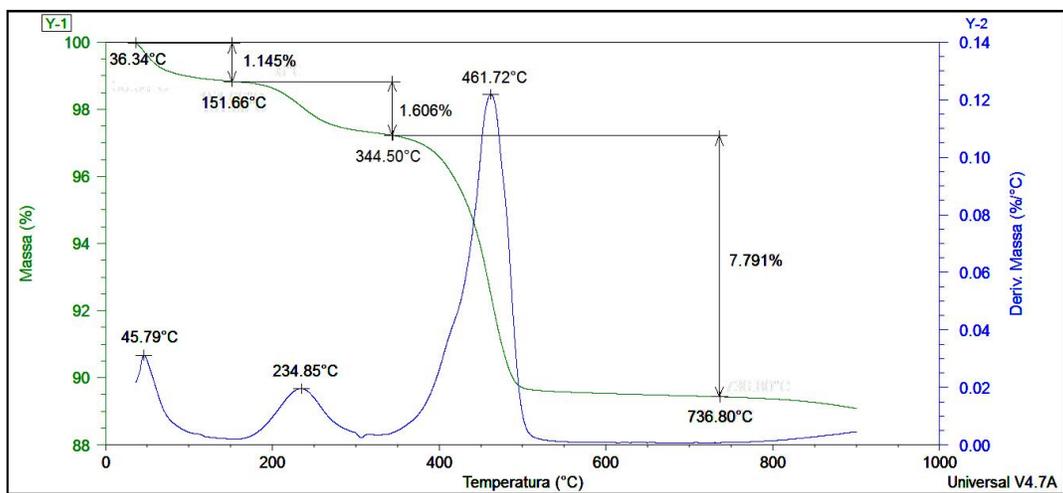


Figura 29 - Termograma do catalisador ZB30.

As amostras ZB60 e ZB100 (Apêndice E), apresentaram termogramas com comportamento muito parecido com o da amostra ZB30 com relação às temperaturas de decomposição dos materiais oclusos no interior dos canais das zeólitas. Com relação à massa despreendida na faixa de 350-600 °C, observa-se uma queda com o aumento da SAR da amostra, indicando uma queda no número de sítios ácidos presente nas amostras.

O termograma da amostra ZG30 (Figura 30), sintetizada empregando gel nucleante, apresenta comportamento distinto das amostras ZT e ZB, com relação a perda de massa. Apresenta grande liberação de massa na faixa de 125-150 °C (8,4 %) que pode ser atribuída a liberação de água. Na faixa de 350-600 °C, a amostra libera somente 0,94 % de massa que pode ser atribuída ao TPA presente no gel nucleante. Neste intervalo, verifica-se um pico de baixa intensidade em torno de 465 °C. A amostra ZG60 (Apêndice E) apresenta comportamento semelhante ao da amostra ZG30.

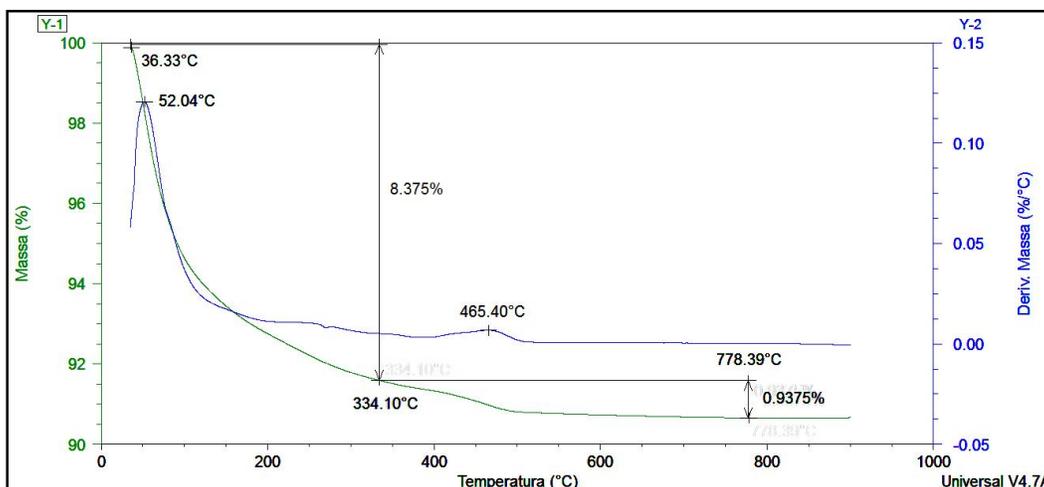


Figura 30 - Termograma do catalisador ZG30.

Pode-se fazer uma relação entre a temperatura de decomposição dos picos com a força dos sítios ácidos presentes nas amostras, considerando que quanto mais alta a temperatura, maior a força dos sítios devido a maior interação. Nas amostras mencionadas acima, observou-se que nos três catalisadores os picos de decomposição apresentaram temperaturas muito próximas, indicando a presença de direcionador.

Foi realizada também uma análise termogravimétrica após a troca iônica, para poder se observar a efetividade da mesma ao constatar a presença de amônia na amostra (Figura 31).

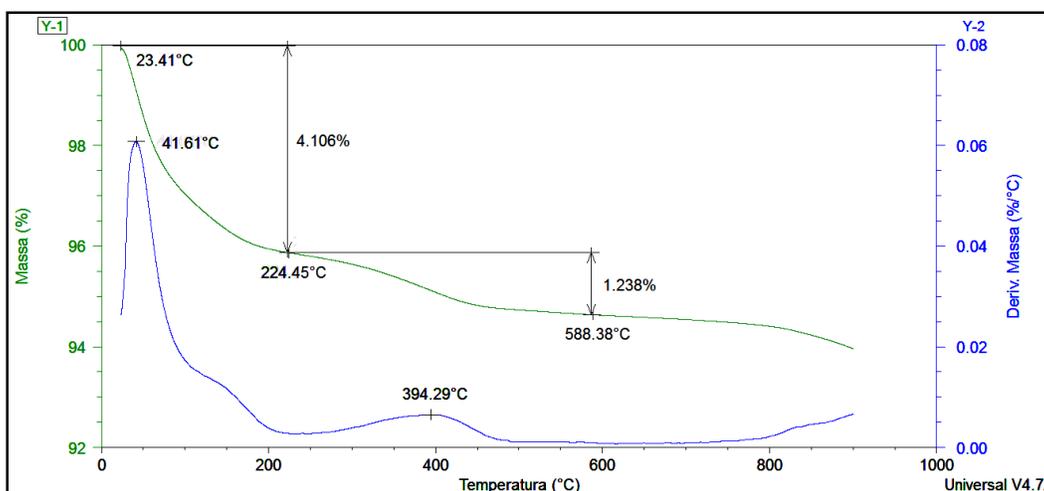


Figura 31 - Termograma do composto ZG30 após troca iônica (NH<sub>4</sub>-ZSM-5).

A análise da amostra ZG30, como mostra a Figura 31, demonstrou a efetividade da troca ao apresentar um pico de decomposição a 394 °C com pouco mais de 1,2 % de perda, este indicando a presença de amônia e confirmando a escolha correta da temperatura de calcinação para a geração da forma ácida (550 °C).

Pode se observar após todas as técnicas de caracterização que o catalisador sintetizado via rota alternativa, utilizando gel nucleante em um valor de SAR 30, gerou uma estrutura com alta área superficial e de microporos. Apresenta-se como uma síntese viável, já que é econômica pelo fato de utilizar pouco direcionador (TPAOH) e ao mesmo tempo rápida, com um tempo reacional de apenas 12 h. Além disso, as imagens de MEV mostraram que esse método é capaz de gerar um produto (ZG30) com uma morfologia bem definida, enquanto o difratograma de raios-X demonstrou um perfil de difração intenso e típico da zeólita ZSM-5.

#### **4.2 Atividade Catalítica**

Todos os catalisadores sintetizados foram utilizados na reação para produção de olefinas leves a partir de etanol. Os rendimentos a eteno, propeno e éter e as conversões de etanol foram avaliados com intuito de estudar a capacidade catalítica dos compostos sintetizados, principalmente dos catalisadores ZG. A atividade catalítica foi estudada variando-se a temperatura de reação, e a partir dos cromatogramas gerados a cada análise foi possível calcular a conversão e seletividade na reação.

Realizaram-se testes também com uma quantidade maior de catalisador (0,050 e 0,100 g), para observar o comportamento dos rendimentos da reação quando o leito é aumentado e, conseqüentemente, o tempo de contato e a maior disponibilidade de sítios ácidos para ocorrer a reação.

Houve tentativas de aumentar o rendimento para olefinas leves, principalmente propeno, ao diluir o catalisador com areia, para aumentar o tamanho do leito e conseqüentemente, o tempo de contato com o catalisador, já que o eteno pode ser convertido mais facilmente a propeno se for submetido a um maior tempo de contato com os sítios ativos da ZSM-5 (Homma, Ono and Baba, 2011). As diluições com areia foram realizadas nas proporções de 50, 33 e 20 % de catalisador em relação ao total de massa, onde a amostra com 50 % indica a presença de 0,025 g de catalisador para 0,025 g de areia comum (AC).

Realizaram-se também experimentos com o intuito de aumentar o tamanho das partículas ao misturar o catalisador com silicato de sódio e sílica fumê. Por fim, foi realizado um estudo inicial do comportamento catalítico do catalisador quando impregnado com fósforo, gálio, lantânio e índio, nas proporções de 0,1, 0,5, 1 % em massa e em uma relação molar de 1:1 em relação a  $\text{SiO}_2$ .

#### 4.2.1 Ensaios com HZSM-5

Em geral, as reações obtiveram comportamento semelhantes e que pode ser melhor observado no cromatograma da Figura 32, onde fica evidenciado os picos de cada produto principal em seus tempos de retenção característicos, sendo analisado ao longo da temperatura. Também está representada na primeira corrida a alimentação de etanol.

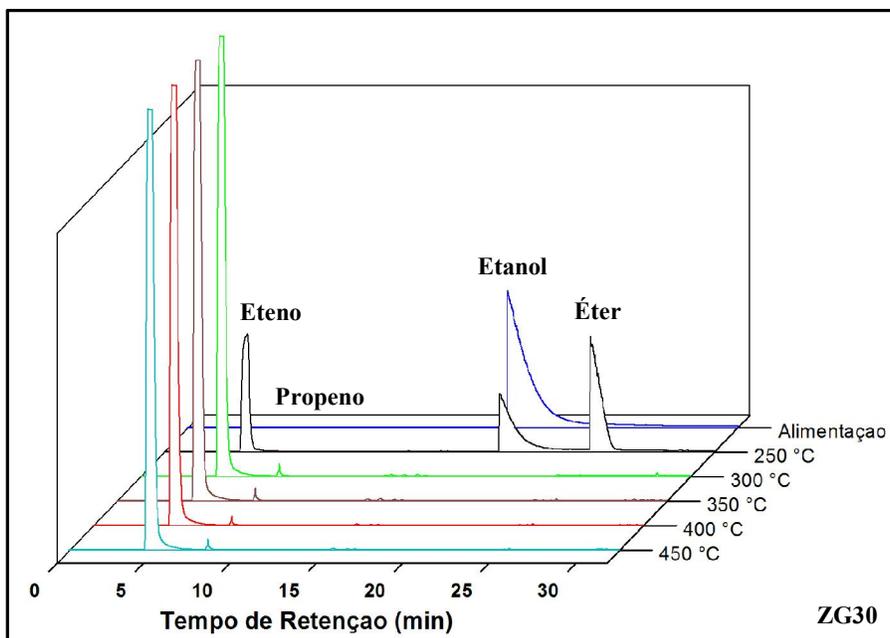


Figura 32 - Cromatograma da reação com o catalisador ZG30.

Todos os catalisadores HZSM-5 sintetizados apresentaram conversão completa do etanol nos produtos para temperaturas iguais e superiores a 350 °C. Sendo que alguns compostos obtiveram a conversão completa já em 300 °C. Para todos os catalisadores avaliados na temperatura de reação de 250 °C, o rendimento de éter ficou na faixa de 25 a 45 %. A partir dessa temperatura, a seletividade a éter é praticamente

nula. Há também em temperaturas mais altas, de 350 a 450 °C, a formação de subprodutos em menores concentrações.

#### 4.2.1.1 Catalisadores ZT

Na Figura 33 são apresentados resultados da avaliação catalítica das amostras ZT. São apresentados resultados da conversão de etanol em função da temperatura de reação bem como os rendimentos de éter, eteno e propeno.

A conversão de etanol (Figura 33a) para a formação de outros produtos também se mostra dependente da temperatura, onde apenas a 350 °C tem a sua total conversão em todos catalisadores. Vale destacar que a maior conversão foi observada no catalisador de menor valor de SAR, onde já a 300 °C obteve 100 % de conversão. Na ZSM-5 com SAR 60 a conversão foi ligeiramente menor. Em valor de SAR 100 foi observado comportamento distinto, com menor conversão nessa temperatura.

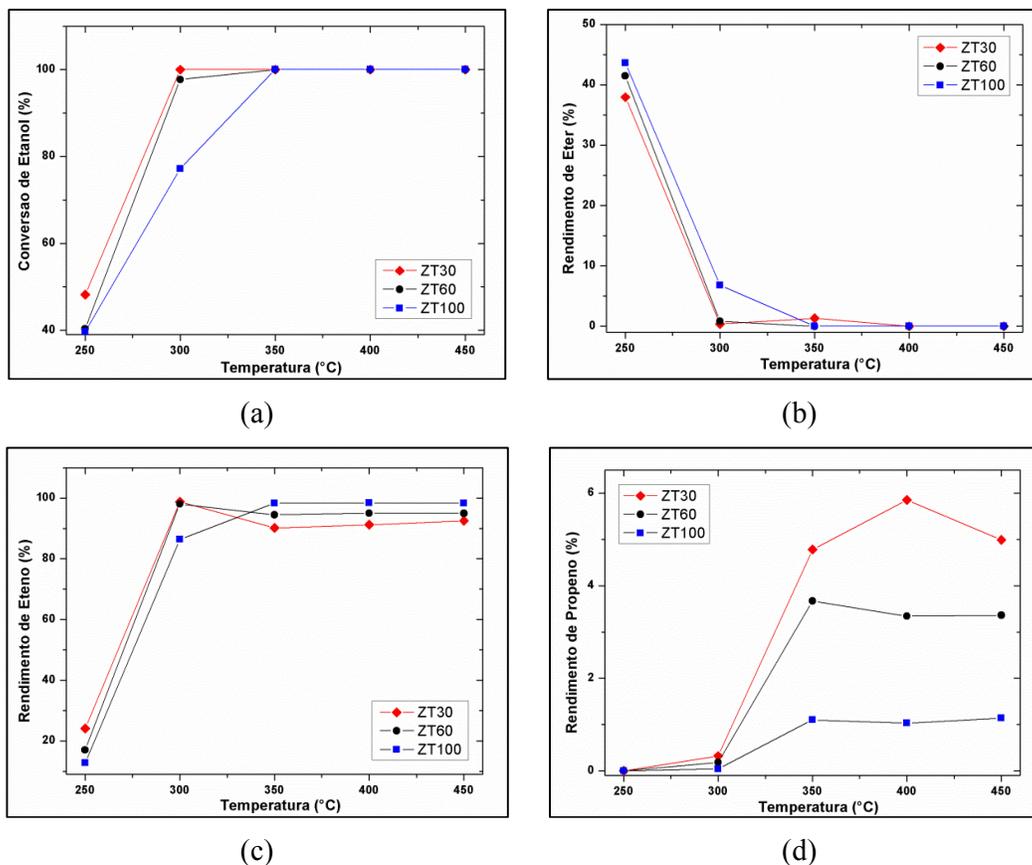


Figura 33 - Conversão de etanol (a) e rendimentos de éter (b), eteno (c) e propeno (d) para os catalisadores ZT.

Observa-se que para todas as amostras ocorre aumento do rendimento para eteno e propeno com o aumento da temperatura. Como já destacado anteriormente, a reação de formação do eteno é favorecida com maiores temperaturas em detrimento da formação do éter, o que é claramente observado na Figura 33b, onde a seletividade para éter é praticamente nula para temperaturas acima de 300 °C.

Os rendimentos para eteno e propeno (Figura 33c e Figura 33d, respectivamente) obtiveram os melhores rendimentos acima de 350 °C. Para o propeno, foi observado o maior rendimento no catalisador ZT30 e, conseqüentemente, o menor rendimento entre os três para eteno, apesar deste ser um valor bem elevado. O maior rendimento para propeno foi observado para a reação realizada a 400 °C para ZT30, que de maneira diferente do comportamento dos outros catalisadores (ZT60 e ZT100) teve um leve aumento na seletividade entre as temperaturas de 350 a 400 °C, enquanto os outros apresentaram uma leve queda para depois manter um valor constante. Destes resultados, pode-se concluir que a melhor temperatura de reação fica na faixa de 350 a 400 °C.

#### 4.2.1.2 Catalisadores ZB

Nos testes catalíticos conduzidos com as amostras ZB, também foram obtidos rendimentos satisfatórios para eteno e propeno, sendo que o último teve um leve aumento em relação ao catalisador ZT. Observa-se na Figura 34a o mesmo comportamento ocorrido para os catalisadores ZT, onde há maior conversão de etanol a partir da temperatura de 350 °C, observando maior conversão no catalisador de menor SAR.

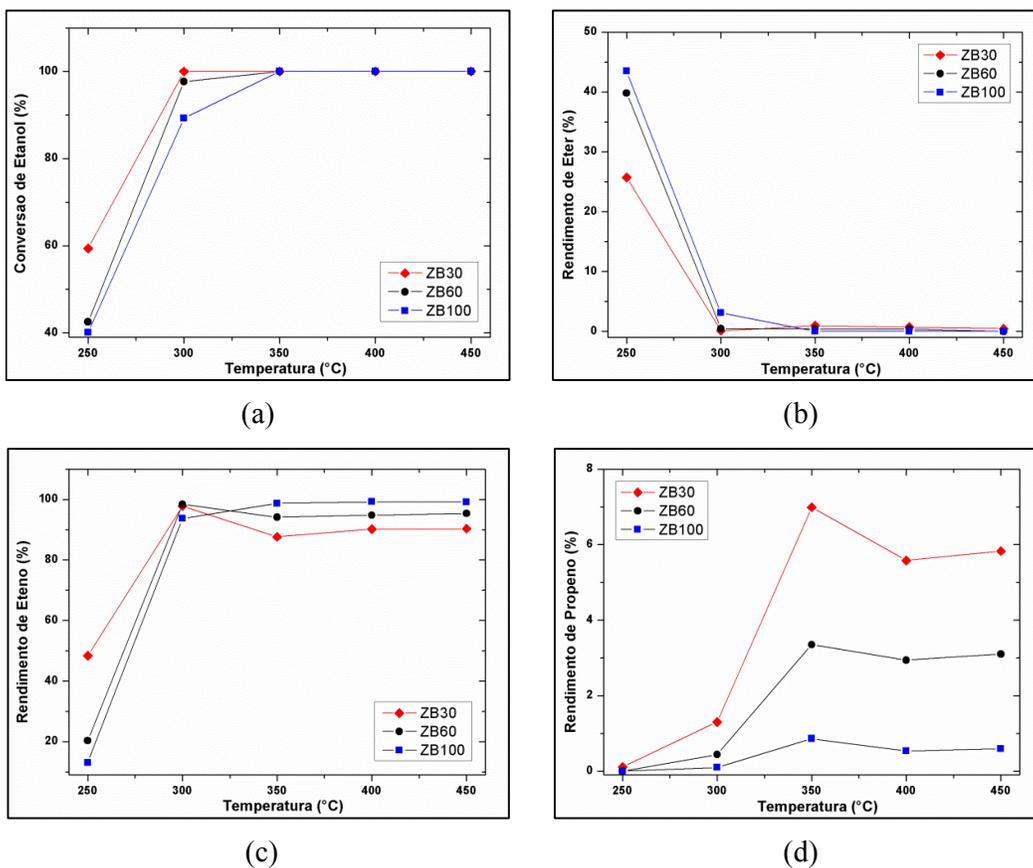


Figura 34 - Conversão de etanol (a) e rendimentos de éter (b), eteno (c) e propeno (d) para os catalisadores ZB.

A diminuição na formação de éter acompanha o aumento da temperatura, como já esperado (Figura 35b). Todos os três catalisadores ZB apresentaram o mesmo comportamento na formação das olefinas (eteno e propeno), onde se obteve a temperatura ideal de 350 °C para a formação de propeno, seguido de uma leve queda e

estabilidade na seletividade nas temperaturas mais elevadas. Mesmo à temperaturas elevadas, o rendimento se manteve com valores satisfatórios.

#### 4.2.1.3 Catalisadores ZG

Foram também realizados testes para os catalisadores sintetizados através de gel nucleante. Nas análises foi observado de que a conversão de etanol (Figura 35a) obteve diferentes valores de acordo com o valor de SAR do catalisador e com a temperatura empregada, seguindo o mesmo comportamento dos outros catalisadores. Para a temperatura de reação de 300 °C, observa-se que as amostras ZG60 e ZG100, que apresentam baixa cristalinidade, proporcionaram baixa conversão do etanol, mostrando que a redução na quantidade de alumínio presente no catalisador afeta a conversão.

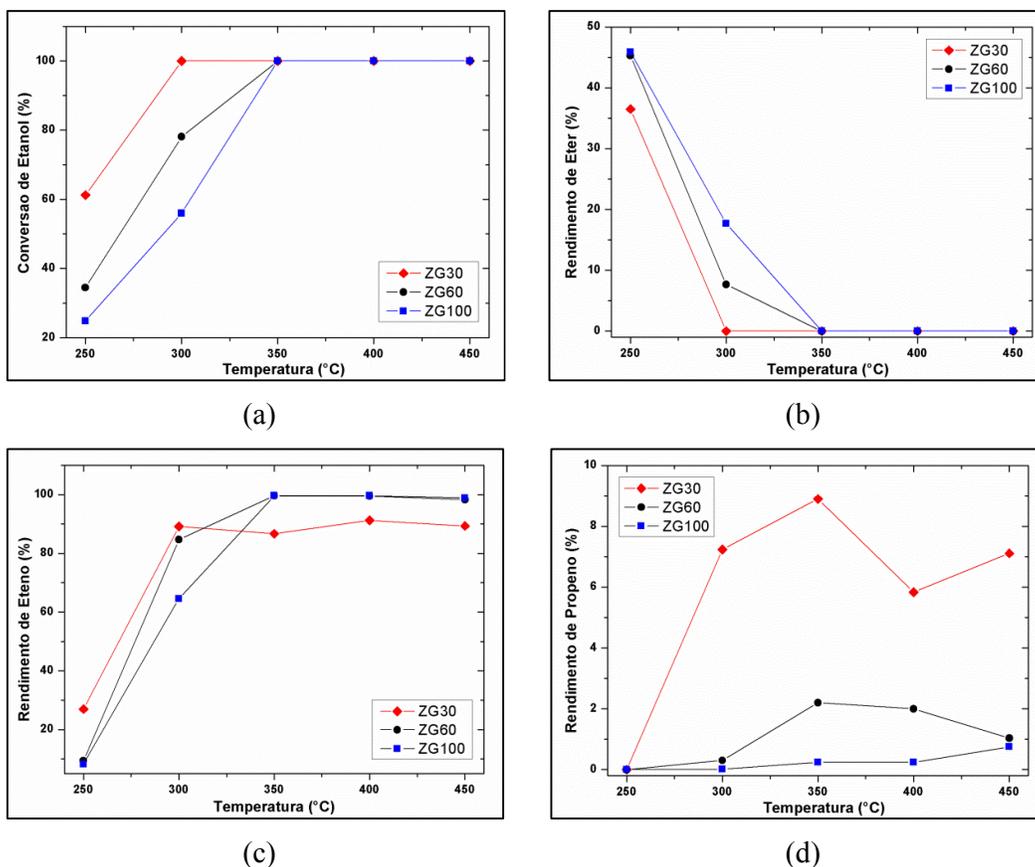


Figura 35 - Conversão de etanol (a) e rendimentos de éter (b), eteno (c) e propeno (d) para os catalisadores ZG.

Na mesma temperatura de 250 °C se observou o maior rendimento para éter entre os catalisadores, para em seguida manter o mesmo comportamento a 300 °C. A partir de 350 °C a formação de éter foi desprezível. O rendimento para eteno foi máximo a partir de 350 °C para os três valores de SAR (Figura 35c), onde ZG60 e ZG100 obtiveram os maiores valores, já que consequentemente foram os que formaram a menor quantidade de propeno (Figura 35d). Observou-se uma maior diferença na formação de propeno entre os catalisadores ZG30 e os catalisadores ZG60 e 100.

A ZSM-5 com SAR 30 apresentou o maior rendimento para propeno entre todos catalisadores, obtendo um comportamento semelhante a ZB30, onde ocorre a maior formação de propeno a 350 °C para logo haver uma queda em 400 °C. Vale salientar que além do resultado satisfatório para propeno, o catalisador ZG30 apresenta alta seletividade na formação de olefinas.

Mesmo apresentando baixos índices de cristalinidade, as amostras ZG60 e ZG100 mostraram conversão de etanol de 100 % em temperaturas iguais ou superiores a 350 °C. Isso demonstra que a reação de desidratação do etanol para a formação de eteno não necessita de sítios ácidos fortes, já que grande parte da reação ocorre sobre sílica/alumina amorfa. Já para a formação de propeno, nestas amostras, para temperatura de reação de 350 °C foi inferior ao das amostras sintetizadas com TPAOH e n-butilamina com SAR 60 e 100.

Em geral, a temperatura teve papel crucial na formação das olefinas, especialmente para o propeno. Como já discutido na seção dos mecanismos propostos para esse tipo de reação, quando há um aumento na temperatura a formação de eteno é favorecida, logo com a maior oferta do mesmo, a reação para butenos e consequentemente propeno é favorecida também.

Os rendimentos para eteno foram altos em todos catalisadores, sendo maior do que 85 % em todos eles, onde alguns obtiveram valores acima de 95 %. Para propeno em valores de SAR 60 foi obtido em média 3 %, enquanto para os catalisadores em SAR 30 foi obtido valores na faixa de 5 a 9 %, aproximadamente. Em acordo com os resultados obtidos neste trabalho, Inoue *et al.* (2010) também reportaram o maior rendimento para propeno em um menor valor de SAR, no caso 29, onde foi observado que a seletividade diminuiu com o aumento da SAR.

Na Figura 36 são apresentados resultados de rendimentos de eteno e propeno para as diferentes amostras sintetizadas com SAR de valor 30. Pode-se constatar que a seletividade a propeno nestas amostras aumenta com a elevação da temperatura de

reação, atingindo um máximo a 350 °C para as amostras sintetizadas com n-butilamina e gel nucleante e a 400 °C para a amostra sintetizada com TPAOH. Este resultado mostra que o tipo de síntese empregada afeta as características da amostra de forma que a seletividade a propeno passa ser alterada.

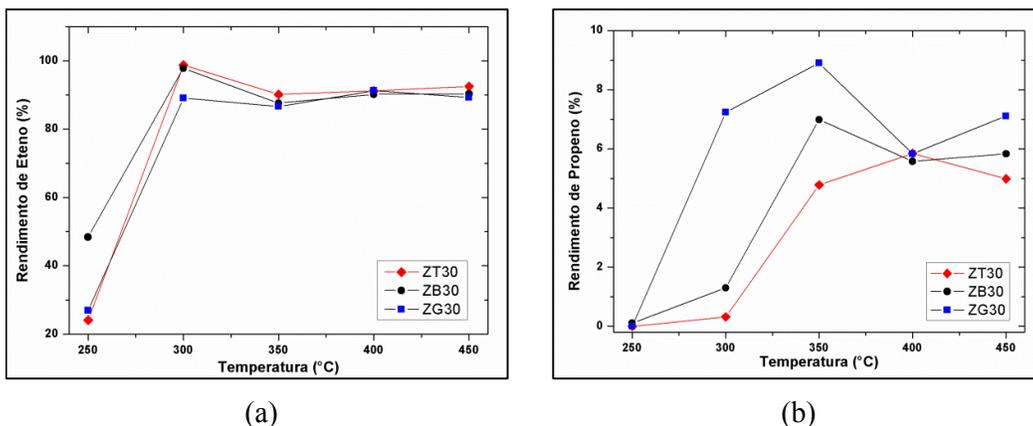


Figura 36 - Rendimentos para eteno (a) e propeno (b) de todos catalisadores em SAR 30.

Pode-se salientar também que, de modo geral, o tamanho da partícula também tem influência nos rendimentos da reação, já que as ZSM-5 com menor tamanho, quando comparadas com as de maior, obtiveram melhor seletividade para propeno. O mesmo foi observado por Meng *et al.* (2012), onde diminuindo o tamanho, a conversão para propeno foi beneficiada. Isso pode ser atribuído ao fato de que com menores partículas, haverá um aumento da área superficial e nos sítios disponíveis para ocorrer a reação.

Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, a amostra sintetizada empregando gel nucleante, com SAR 30, apresentou os melhores rendimentos para propeno.

#### 4.1.2.4 Importância da SAR

Fica clara a importância da temperatura na conversão de etanol na seletividade para olefinas, como observado nos tópicos anteriores. Porém, vale salientar que o valor da SAR da síntese também possui um papel determinante na atividade catalítica da reação ETO.

A Figura 37 apresenta resultados para seletividade de eteno e propeno para temperatura de reação de 350 °C para os três diferentes métodos de síntese e diferentes razões de SAR.

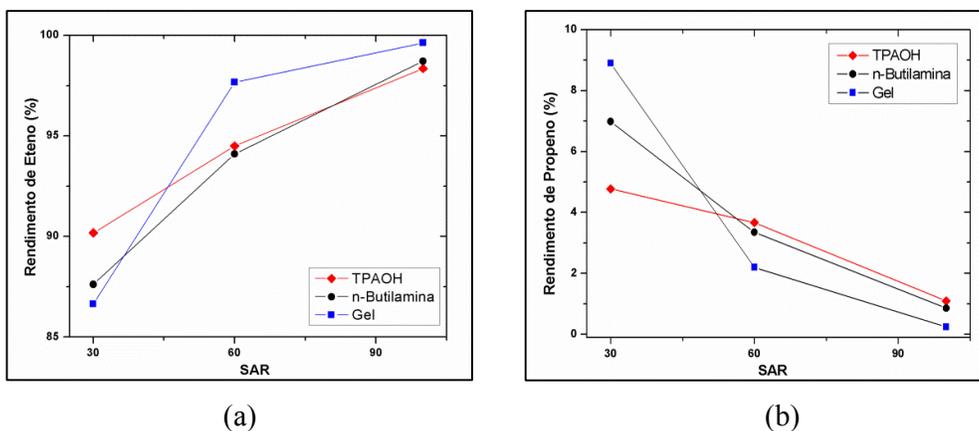


Figura 37 - Rendimentos para eteno (a) e propeno (b) nos diferentes valores de SAR.

Fica claro que com o aumento da SAR ocorre redução na seletividade para propeno em todos os métodos de síntese, assim demonstra-se que apesar das sínteses serem realizadas com direcionadores de estrutura distintos, a SAR tem papel crucial no rendimento deste composto.

Os sítios ácidos (Brønsted) da zeólita ZSM-5, essenciais para esse tipo de reação (Jahn and Cardoso, 1989; Wei *et al.*, 2011), são gerados pelos átomos de alumínio presentes na estrutura do catalisador. A Figura 38 correlaciona o teor de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) nas amostras com a seletividade a propeno obtida nos ensaios catalíticos realizados a 350 °C. Desta informação, observa-se a correlação entre o teor de alumina e a seletividade a propeno. Quanto maior o teor de alumina maior a seletividade a propeno. Este resultado mostra que a seletividade a propeno é dependente do teor de alumina presente na amostra.

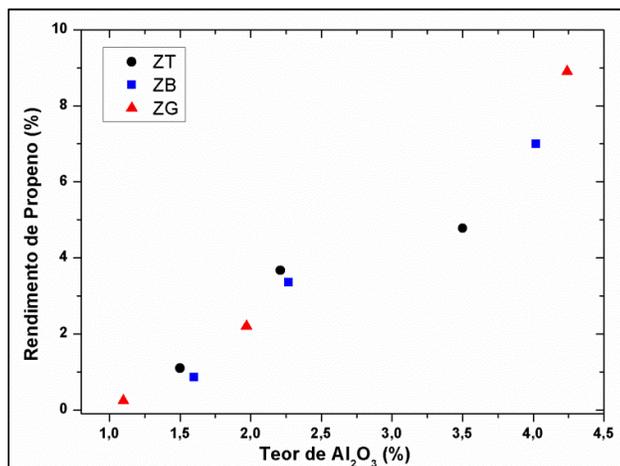


Figura 38 - Influência do teor de alumina na seletividade a propeno. Treação: 350 °C.

#### 4.1.2.5 Desativação e ativação do catalisador

Ao fim da reação com o catalisador ZG30, de 250 a 450 °C, o forno da unidade reacional foi ajustado até a temperatura ideal de 350 °C e outra análise foi realizada, com o intuito de avaliar a desativação do catalisador.

Neste ensaio foi observada uma forte diminuição no rendimento de propeno, dos anteriores 8,9 % para abaixo de 1 % (Figura 39b), e conseqüentemente houve aumento na seletividade a eteno (Figura 39a). Esta queda no rendimento pode ser consequência de dois fatores, uma provável deposição de carbono no catalisador durante a reação ocasionando uma diminuição na acidez ou devido à perda de alumínio na estrutura do catalisador (desaluminação), e conseqüente diminuição na oferta de sítios ácidos. Visto que nesta reação ocorre a formação de água que pode produzir a desaluminização nas amostras.

Em vista disso, para analisar a primeira hipótese, a temperatura do forno foi elevada a 500 °C e mantida por 8 h sob fluxo de ar sintético de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> e em uma tentativa de remover o carbono depositado e reativar o catalisador ZG30. Como pode ser observado na Figura 39b, o rendimento para propeno aumentou para um pouco mais de 2 % após reativação. Assim confirmando que o depósito de carbono na estrutura durante a reação tem papel determinante na atividade catalítica e durabilidade do catalisador. Possivelmente melhores resultados seriam obtidos se o catalisador após a reação fosse submetido a temperaturas maiores do que 500 °C sob ar sintético, porém

não foi possível realizar nessas condições devido às propriedades do material do reator utilizado (vidro).

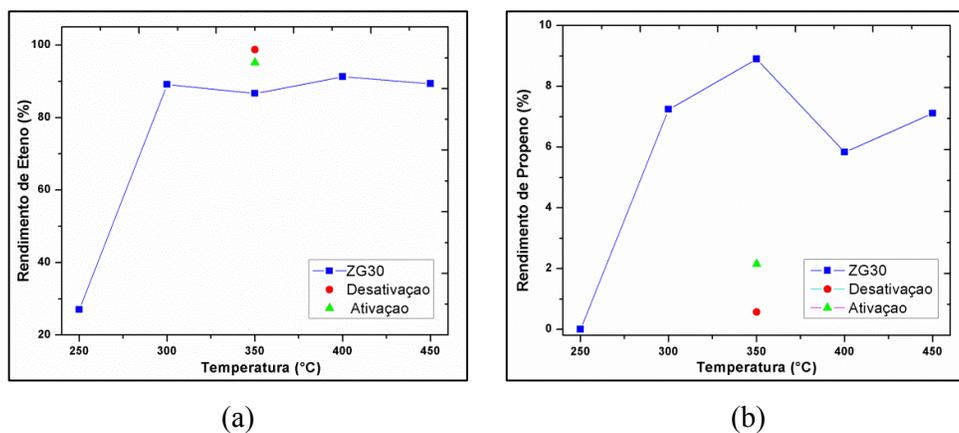


Figura 39 - Rendimentos de eteno (a) e propeno (b) para a desativação e ativação.

Após teste reacional, a amostra foi submetida a uma análise termogravimétrica com o intuito de determinar a presença do material depositado no catalisador. Como um teste “branco”, foi realizada a análise do catalisador na forma ácida e apenas se observou a presença de água. Na Figura 40 está representado o TGA da amostra após reação, onde se observa além dos picos de decomposição referentes a água adsorvida, a presença de material depositado (temperatura em torno de 291 °C) com uma perda de massa de 1,32 %. A partir dessa análise e da reação anterior (Figura 39), pode-se afirmar que houve a deposição de algum material no catalisador durante a reação de etanol para olefinas, ocasionando a desativação do mesmo.

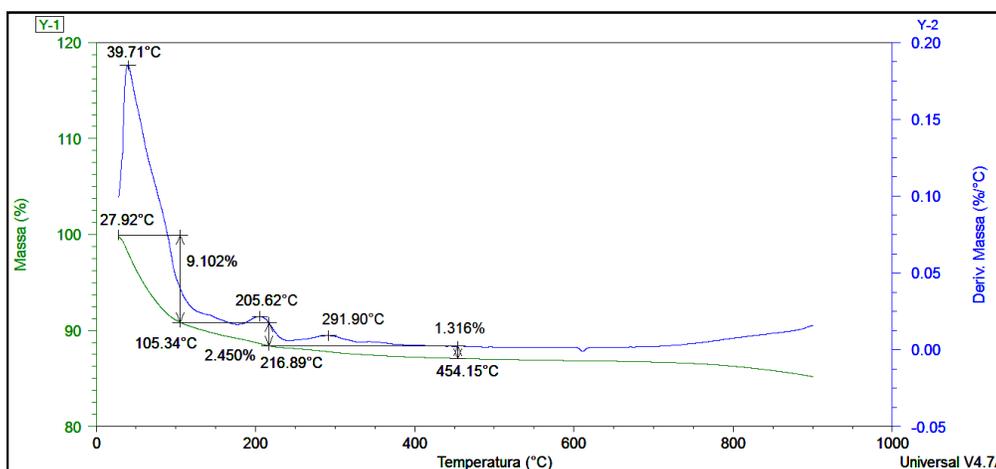


Figura 40 - Termograma do catalisado ZG30 após reação (250 - 450 °C).

A segunda hipótese para a desativação do catalisador, a desaluminação da estrutura da zeólita, não pode ser observada já que não foi possível realizar uma análise de RMN  $^{27}\text{Al}$ . Com essa análise seria possível identificar de que maneira os átomos de alumínio estão presentes antes e depois da reação, para constatar se há ou não contribuição de uma possível desaluminação na desativação do catalisador. Com a análise de RMN é possível diferenciar os átomos de alumínio incorporados na estrutura da zeólita com coordenação tetraédrica e as espécies presentes fora da estrutura coordenadas de forma octaédrica. Se a análise indicar que a quase totalidade dos átomos de alumínio estiverem presentes incorporados na estrutura, isso evidenciaria a alta estabilidade das amostras de ZSM-5 depois de submetidas às condições reacionais (Aguado *et al.*, 2004). Os dados apresentados apontam que o carbono depositado possuiu papel determinante na desativação da ZSM-5 sintetizada.

#### **4.1.2.6 Avaliação da influência da massa do catalisador na seletividade entre olefinas**

Baseado nos mecanismos propostos e discutidos anteriormente, foram realizados testes com o aumento na massa do catalisador, já que com maior massa de catalisador, maior será o leito da reação e, conseqüentemente, haverá maior tempo de contato entre reagente e catalisador. Lembrando que nos mecanismos apresentados, o caminho reacional é longo até a formação do propeno, logo quando se aumenta o tempo de contato com os sítios ácidos do catalisador, mais eteno será formado, favorecendo a produção de propeno.

Pode-se observar nos testes anteriores, com massa de 0,025 g, o papel crucial da temperatura. Para observar o efeito do aumento da massa foi realizado no presente estudo um aumento na quantidade do catalisador nos valores de 0,050 e 0,100 g e foi testada a atividade catalítica nas mesmas condições anteriores. O catalisador selecionado para os testes foi a zeólita ZG30, além de ser o método alternativo em estudo, obteve bons resultados nas corridas iniciais com 0,025 g (8,9 % de propeno).

Segundo estudo anterior reportado por Colpo (2013), que utilizou a mesma unidade reacional e ZSM-5 sintetizada com n-butilamina, bons rendimentos para olefinas, especialmente propeno, foram obtidos quando foram utilizadas maiores quantidades de catalisador. Isso se deve ao aumento do tamanho do leito e conseqüente

aumento do tempo de residência do etanol com os sítios ácidos do catalisador, assim beneficiando a seletividade para propeno (Xia *et al.*, 2010).

No entanto, foi observada uma limitação na unidade reacional, onde nas reações com maior massa (0,200 g), houve problemas de empacotamento do catalisador no leito do reator, ocasionando perda de carga e o aumento da pressão no sistema.

No presente estudo, como demonstrado na Figura 41a, obteve-se altos rendimentos para propeno com 0,05 g de catalisador e a conseqüente queda no rendimento para eteno. Foi obtido rendimento para propeno de 21,7 % a 350 °C, mais que dobrando o valor obtido em relação ao teste com 0,025 g. Na temperatura de 400 °C obteve-se 26,8 %, para logo registrar uma leve queda em 450 °C para 20,2 %. Esses valores foram superiores ao relatado por Colpo (2013), mesmo quando foi utilizado 0,100 g de catalisador. Apesar da diminuição de eteno pela formação de mais propeno, obtiveram-se bons rendimentos, próximos a 70 % em 350 °C, demonstrando a baixa formação de subprodutos (Figura 41b). A síntese com 0,025 g foi colocada como forma de comparação.

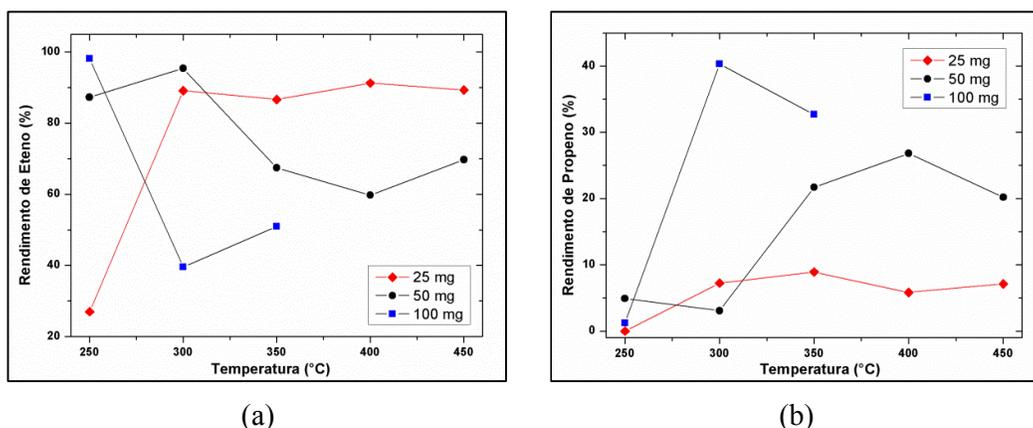


Figura 41 - Efeito da quantidade de catalisador para o rendimento de eteno (a) e propeno (b).

Na tentativa de otimizar a seletividade para propeno, realizou-se teste aumentando a quantidade de massa para 0,100 g de catalisador. Esse objetivo foi alcançado (Figura 41b), quando se observou na temperatura de 300 °C rendimento de 40,3 % e de 32,7 % a 350 °C. No entanto, foram encontradas dificuldades na unidade reacional quando colocada nessas condições, pois houve o empacotamento do catalisador no leito do reator, ocasionando muita perda de carga e um aumento

gradativo na pressão do sistema da unidade. A reação teve que ser interrompida para que não houvesse dano ao reator ou ao sistema.

Este comportamento deve ter ocorrido devido ao pequeno tamanho de partícula do catalisador ZG30 que leva a um fácil empacotamento. Colpo (2013) encontrou como limitação da unidade uma quantidade de 0,200 g de catalisador, e neste estudo foi observado o mesmo problema já a partir de 0,100 g. Isso ocorreu devido à diferença de tamanho de partícula do catalisador deste estudo e do estudo anterior realizado na mesma unidade reacional.

Vale destacar que ocorreu uma limitação da unidade reacional e não do catalisador sintetizado. A ZSM-5 utilizada mostrou grande potencial em reações com maior quantidade de massa, elevando os rendimentos e a seletividade para propeno.

Estes resultados indicam que o aumento no tempo de contato dos reagentes com o catalisador acarreta em elevação na quantidade de propeno obtido, a partir da reação de conversão de etanol para olefinas. Fica demonstrada também a influência da síntese na atividade catalítica, já que neste caso, o tamanho de partícula foi determinante para o rendimento e operação da unidade reacional.

#### **4.1.2.7 Efeito da diluição do catalisador com material inerte**

Com o objetivo de avaliar o efeito da diluição do catalisador com um elemento inerte, no rendimento e seletividade a olefinas leves, o catalisador ZG30 foi diluído com areia comum. Nestes ensaios os leitos catalíticos foram compostos de 0,025 g de catalisador e 0,025, 0,050 e 0,100 g de areia comum, correspondendo, respectivamente a leitos com 100, 50, 33 e 20 % de massa de catalisador.

Os rendimentos obtidos estão representados na Figura 42. A amostra denominada 100 % corresponde ao catalisador ZG30 (0,025 g) puro colocado para comparação.

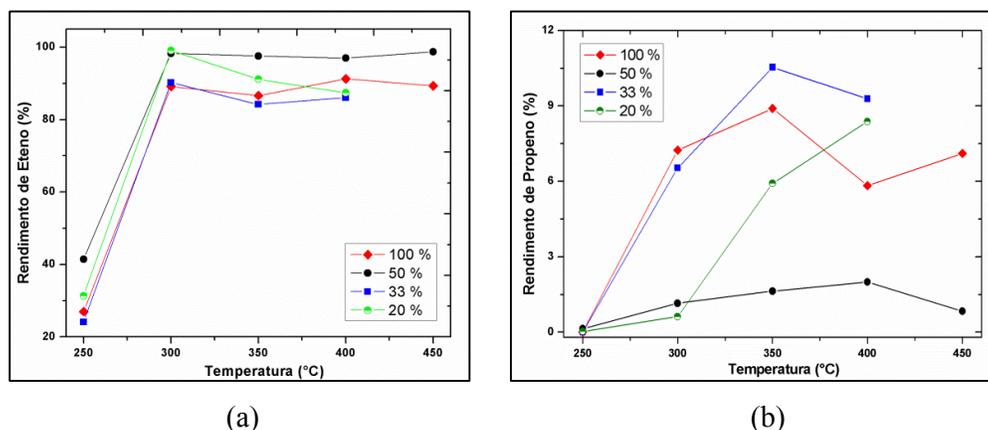


Figura 42 – Influência da diluição no rendimento para eteno (a) e propeno (b).

Tomando como referência os percentuais de eteno e propeno obtidos para a amostra sem adição de um componente inerte, verificou-se que a amostra contendo 50 % de diluente apresentou, para todas as temperaturas ensaiadas, rendimento inferior de propeno. Tal comportamento inesperado poderia ser atribuído, provavelmente, a caminhos preferenciais no leito catalítico.

O ensaio realizado com 33 % de catalisador na massa do leito proporcionou a formação de propeno igual ou pouco acima da amostra sem diluição, para todas as temperaturas ensaiadas. Na amostra onde a massa de catalisador representa 20 % da massa total do leito, o percentual de propeno formado foi inferior a 350 °C e superior na temperatura de reação de 400 °C, em relação à referência.

Os resultados obtidos para os ensaios realizados neste trabalho mostram que a diluição, em algumas condições, não afeta a seletividade a propeno. Assim, esta técnica pode ser empregada industrialmente, caso seja necessário o aumento da massa do leito catalítico visando o controle de temperatura.

Em um primeiro momento a diluição com areia parece uma boa alternativa, porém, a criação de caminhos preferenciais no reator faz com que seja imprevisível o rendimento e o comportamento da reação, podendo auxiliar ou prejudicar o rendimento.

Realizou-se também um método para alcançar partículas de maior tamanho em relação ao catalisador ZG30, este com partículas muito pequenas, já que com partículas maiores haveria um menor empacotamento das partículas no reator e conseqüentemente um maior número de caminhos preferenciais. Isto acarretaria em um aumento da área de contato, levando a uma maior disponibilidade de sítios do catalisador para ocorrer à reação. O catalisador ZG30 foi misturado à sílica fumê (ZG30-SF) e testado no reator

com as mesmas 0,025 g dos testes iniciais. Foi utilizada uma mistura de 0,150 g de catalisador com 0,300 g de sílica fumê. Os resultados obtidos estão demonstrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Conversão de etanol e rendimentos para eteno, propeno e éter para o catalisador ZG30-SF.

<b>ZG30-SF</b>				
°C	Conversão Etanol (%)	Rendimento (%)		
		Eteno	Propeno	Éter
250	44,63	8,42	0,00	35,98
300	86,39	76,39	0,06	7,56
350	100,00	99,67	0,04	0,00
400	100,00	98,74	0,00	0,00
450	100,00	99,09	0,00	0,00

É possível observar que na tentativa de aumentar o tamanho das partículas, a sílica fumê atuou reduzindo a seletividade do catalisador, de tal maneira que a formação de propeno foi desprezível em todas as temperaturas. No entanto, o rendimento para eteno se mostrou excelente a partir de 350 °C, obtendo quase que exclusivamente este produto. Em menores temperaturas, além da formação de eteno, foi obtida a formação inicial de éter. Assim, fica observado que a diluição do catalisador com sílica fumê torna o catalisador apenas seletivo para eteno, diminuindo a acidez e a atividade da ZSM-5 a tal ponto que o propeno não é formado mesmo em temperaturas mais elevadas.

#### 4.1.2.8 Impregnações

Foi realizado um estudo inicial do comportamento catalítico do catalisador ZG30 modificado com metais. Foram utilizados como metais de impregnação o gálio, lantânio, índio e fósforo, impregnados em proporções, de 0,1, 0,5, 1 % de massa de metal em relação à massa total e em uma relação molar de 1:1 em relação a alumina.

Após cada impregnação, foi realizado teste catalítico sob as mesmas condições iniciais, ou seja, 0,025 g de ZSM-5 modificada e a mesma alimentação de etanol ( $F_{EtOH_0} = 0,0188 \text{ mol h}^{-1}$ ). A faixa de temperatura utilizada foi de 250 a 450 °C, com intervalos de 50 °C, após um tempo de reação de 40 min.

De modo geral, o que foi identificado nos testes catalíticos nas condições particulares empregadas nesse estudo, foi uma desativação elevada do catalisador acarretando em alto rendimento de eteno na maioria dos casos, enquanto a seletividade para propeno caiu consideravelmente. Tendo em vista a soma dos rendimentos de eteno e propeno, observou-se a presença desprezível de subprodutos. Éter em maior quantidade foi observado apenas a 250 °C.

Na Tabela 10 são apresentados resultados de avaliação catalítica para as amostras de ZG30 impregnadas com diferentes teores de lantânio.

Tabela 10 - Conversão e rendimentos na atividade catalítica do catalisador ZG30-La em diferentes concentrações.

<b>ZG30-La(0,1)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	59,89	16,51	0,00	43,21
300	100,00	98,54	0,30	0,00
350	100,00	98,84	0,43	0,00
400	100,00	96,21	1,70	0,00
450	100,00	97,03	1,44	0,00
<b>ZG30-La(0,5)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	39,21	6,92	0,00	27,42
300	86,71	77,14	0,38	6,64
350	100,00	83,46	5,66	0,00
400	100,00	88,95	5,23	0,00
450	100,00	95,55	2,30	0,00
<b>ZG30-La(1)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	52,80	19,39	0,04	30,91
300	100,00	97,90	0,66	0,18
350	100,00	97,79	0,83	0,00
400	100,00	98,58	0,70	0,00
450	100,00	93,80	0,34	0,00
<b>ZG30-La(1:1)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	41,53	7,07	0,00	30,10
300	88,96	77,70	0,10	8,41
350	100,00	99,46	0,14	0,00
400	100,00	98,59	0,38	0,00
450	100,00	99,80	0,07	0,00

Nas impregnações com lantânio nas concentrações 0,1 e 1 % e na razão 1:1 foi observado rendimentos para eteno acima de 96 % na temperatura considerada previamente como ideal (350 °C) e em temperaturas superiores, obtendo em alguns casos valores próximos a 99 % de rendimento.

Em relação à formação de éter, foi observado, além da sua formação inicial a 250 °C, quantidades desprezíveis na maioria das concentrações. No entanto, na proporção 1:1 ocorreu uma maior formação de éter (8,4 %) mesmo a 300 °C.

Na concentração de 0,5 % foi observada, como indica a Tabela 10, a formação de propeno em torno de 5,7 % na temperatura de 350 °C, enquanto o rendimento de eteno na mesma condição foi de 83,5 %. A seletividade foi mantida em 400 °C para depois haver uma queda para 2,3 % de propeno em 450°C. Houve a formação de éter em pouca quantidade até a temperatura de 300°C (6,6 %). A concentração de 0,5 % de lantânio no catalisador ZG30, nas condições empregadas no estudo, foi considerada a ideal. No entanto, apesar do rendimento satisfatório para propeno, ficou abaixo dos testes iniciais onde contavam apenas com o catalisador (ZG30).

Na Tabela 11, são apresentados os resultados de avaliação catalítica para as amostras ZG30 impregnadas com diferentes teores de fósforo.

Tabela 11 - Conversão e rendimentos na atividade catalítica do catalisador ZG30-P em diferentes concentrações.

<b>ZG30-P(0,1)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	58,48	26,35	0,07	31,57
300	100,00	97,54	0,80	0,00
350	100,00	85,75	6,05	0,00
400	100,00	94,86	4,56	0,00
450	100,00	92,99	3,61	0,00
<b>ZG30-P(0,5)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	45,03	20,67	0,06	23,85
300	100,00	96,52	0,47	0,39
350	100,00	98,21	0,69	0,00
400	100,00	99,28	0,34	0,00
450	100,00	99,47	0,26	0,00
<b>ZG30-P(1)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	58,98	22,81	0,00	35,83
300	100,00	98,23	0,47	0,00
350	100,00	98,19	0,76	0,00
400	100,00	99,04	0,47	0,00
450	100,00	99,38	0,32	0,00
<b>ZG30-P(1:1)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	57,76	16,46	0,00	37,90
300	97,64	93,00	0,14	1,92
350	100,00	99,46	0,17	0,00
400	100,00	99,79	0,08	0,00
450	100,00	99,80	0,07	0,00

Nas modificações com fósforo nas concentrações 0,5 e 1 % e na razão 1:1, foi observado rendimentos para eteno acima de 98 % na faixa de temperatura entre 350 a 450 °C.

Em relação à formação de éter, foi observado formação de 2 % a 300 °C para a proporção 1:1, comportamento semelhante ao ocorrido para o lantânio. Isso mostra que quando há uma grande desativação do catalisador, ocorre a formação de éter mesmo na temperatura de 300 °C. Observa-se uma desativação maior do catalisador com o aumento da concentração de metal. A concentração em que ocorreu o maior rendimento de propeno foi a 0,1 %, como destaca a Tabela 11. Obteve-se valor em torno de 6,05 % de propeno na temperatura de 350 °C, enquanto o rendimento de eteno na mesma condição foi de 85,75 %, quantidades levemente superiores quando comparadas com o catalisador modificado com lantânio a 0,5 %. Houve um decréscimo da seletividade para propeno em temperaturas mais elevadas, chegando em torno de 3,6 % a 450 °C. Novamente, o catalisador modificado, de modo geral, obteve maior seletividade para eteno, indicando uma desativação elevada quando impregnado com metais.

Dos resultados de impregnação com fósforo, pode-se observar que a aplicação deste metal em concentração igual ou superior a 0,5 % acarretou elevada redução na seletividade a propeno, indicativo de que a presença deste metal acarreta em redução da acidez dos catalisadores.

A Tabela 12 apresenta resultados de avaliação catalítica das amostras impregnadas com gálio.

Tabela 12 - Conversão e rendimentos na atividade catalítica do catalisador ZG30-Ga em diferentes concentrações.

<b>ZG30-Ga(0,1)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	44,77	18,77	0,00	25,65
300	89,75	82,57	0,67	3,27
350	100,00	97,45	1,56	0,00
400	100,00	92,98	3,08	0,00
450	100,00	99,51	0,21	0,00
<b>ZG30-Ga(0,5)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	42,61	15,22	0,06	23,29
300	92,08	86,28	0,52	3,02
350	100,00	99,31	0,21	0,00
400	100,00	99,75	0,10	0,00
450	100,00	99,69	0,12	0,00
<b>ZG30-Ga(1)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	58,67	18,40	0,00	36,98
300	100,00	97,81	0,40	0,17
350	100,00	98,90	0,60	0,00
400	100,00	95,94	1,66	0,00
450	100,00	96,61	1,45	0,00
<b>ZG30-Ga(1:1)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	54,78	18,53	0,00	33,62
300	100,00	98,06	0,37	0,21
350	100,00	99,13	0,35	0,00
400	100,00	99,53	0,20	0,00
450	100,00	99,48	0,21	0,00

Após os testes catalíticos com as amostras impregnadas com gálio foi observado comportamento semelhante ao verificado para amostras impregnadas com fósforo, ou seja, redução no teor de propeno e maior rendimento para eteno. No entanto, neste caso, a diminuição da seletividade para propeno foi mais intensa em todas as concentrações.

A amostra que obteve algum valor expressivo para propeno foi a impregnada com 0,1 % de gálio, onde a 350 °C formou por volta de 2 % e a 400 °C acima de 3 % de propeno, como indica a Tabela 12. A 450 °C, a formação de propeno ficou em torno de 0,20 %, valor considerado desprezível. No entanto, os rendimentos para eteno foram bem elevados, acima de 97,45 % em 350 °C e acima de 99 % em 450 °C, indicando a ausência de subprodutos.

Para as amostras impregnadas com 0,5 e 1 % e 1:1 em relação a massa de alumina, os valores encontrados para eteno foram acima de 99 % em 0,5 % e 1:1, enquanto na concentração de 1 % foi observado um pequeno rendimento para propeno, porém pode ser considerado desprezível e acompanha então o comportamento das duas outras concentrações citadas anteriormente, com a formação majoritária de eteno e a ausência de subprodutos. Éter é formado na reação com o catalisador 0,5 % com quantidade em torno de 3 %.

Nos catalisadores impregnados com índio se obteve os resultados com maior desativação na seletividade para propeno (Tabela 13), para todas as concentrações de metal e, concomitantemente, ótimos resultados para a formação de eteno foram observados.

Para todas as concentrações de índio, na faixa de temperatura de 300 a 450 °C, a formação de eteno foi predominante obtendo-se valores acima de 98 e 99 %, como indicado na Tabela 13, e com valores desprezíveis de propeno. No entanto, vale salientar que a formação de subprodutos foi também desprezível.

Tabela 13 - Conversão e rendimentos na atividade catalítica do catalisador ZG30-In em diferentes concentrações.

<b>ZG30-In(0,1)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	63,83	24,70	0,00	38,82
300	100,00	97,90	0,69	0,00
350	100,00	98,45	0,64	0,00
400	100,00	99,38	0,28	0,00
450	100,00	99,46	0,27	0,00
<b>ZG30-In (0,5)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	70,20	27,21	0,00	40,72
300	100,00	98,27	0,44	0,00
350	100,00	98,78	0,50	0,00
400	100,00	99,45	0,26	0,00
450	100,00	99,42	0,28	0,00
<b>ZG30-In (1)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	60,78	24,56	0,07	32,45
300	100,00	97,59	0,68	0,00
350	100,00	98,55	0,57	0,00
400	100,00	99,48	0,22	0,00
450	100,00	99,50	0,23	0,00
<b>ZG30-In (1:1)</b>				
°C	Conversão Etanol	Eteno	Propeno	Éter
250	55,14	19,74	0,03	33,34
300	100,00	94,18	0,65	0,99
350	100,00	89,74	0,98	0,55
400	100,00	99,52	0,20	0,00
450	100,00	99,52	0,22	0,00

Além da formação inicial de éter a 250°C, a qual é comum a todos devido à baixa temperatura, houve em uma única ocasião rendimento de éter próximo a 1 % na temperatura de 300 °C, provavelmente devido à maior desativação do catalisador nessa alta concentração de metal.

Nas condições experimentais realizadas neste trabalho verificou-se que a impregnação com metais não se mostrou boa alternativa para aumentar a produção de propeno. Por outro lado, estas impregnações proporcionaram a preparação de catalisadores com elevada seletividade para formação de eteno.

## **5. Conclusões e Perspectivas**

---

## 5. CONCLUSÕES

No presente trabalho, catalisadores do tipo ZSM-5 foram sintetizados por diferentes rotas, com o uso de dois direcionadores de estrutura diferentes. Duas técnicas foram realizadas de maneira convencional e uma terceira utilizando um método alternativo, com pouco uso de direcionador de estrutura, através de gel nucleante.

As diversas caracterizações realizadas confirmam a formação do material e o sucesso das sínteses. Todos os catalisadores sintetizados apresentaram perfil de difração correspondente à fase cristalina da zeólita ZSM-5, no entanto em dois casos, nos catalisadores ZG60 e ZG100 foi observada fase amorfa devido ao valor de SAR elevado e a técnica utilizada. As amostras ZT apresentaram alto valor de cristalinidade em todos valores de SAR, enquanto para ZB observou-se queda no aumento da SAR. As amostras apresentaram diferentes morfologias, indicando influência do tipo de método utilizado e do valor de SAR.

O catalisador ZG30 (via gel nucleante) apresentou estrutura com alta área superficial e de microporos, além de partículas bem definidas com qualidade comparável aos métodos tradicionais (ZT e ZB). Foi observado em todas as análises incorporação preferencial do silício com relação ao alumínio. Além disso, provou ser uma síntese viável do ponto de vista econômico, por utilizar pouco direcionador TPAOH e ser realizada com um tempo reacional de apenas 12 h.

Foram realizados testes catalíticos na reação de etanol para olefinas com intuito de estudar a característica intrínseca das zeólitas nesse tipo de reação, a conversão de etanol e o rendimento para os produtos formados. Observou-se uma influência crucial da temperatura e do valor de SAR para a seletividade das olefinas. De modo geral, em temperaturas mais elevadas, acima de 350 °C, todos os catalisadores obtiveram altos rendimentos para eteno, sendo maior do que 85 % para todos eles, onde alguns apresentaram valores acima de 95 %. Em relação ao propeno, os catalisadores em SAR 30 obtiveram os maiores rendimentos, onde ZG30 apresentou 9 % de formação. Observou-se que quanto maior o teor de alumina maior a seletividade a propeno, mostrando que o rendimento é dependente do teor de alumina presente na amostra.

Em testes realizados após a primeira corrida reacional, foi observada queda brusca no rendimento para propeno, provavelmente devido a carbono depositado no catalisador. Em testes com maior quantidade de massa, que acarretaram em um maior

tempo de contato, foram obtidos rendimentos elevados para propeno (de até 40 %), porém limitações na unidade reacional interromperam os testes. Diluições com areia comum foram realizadas e os resultados obtidos indicam que, em algumas condições, não afeta a seletividade a propeno, podendo ser um método útil para a indústria. Na mistura com sílica fumê o catalisador reduziu a sua seletividade para propeno fortemente, no entanto obtendo rendimentos de eteno próximos a 99 %.

Testes prévios com a impregnação de diferentes metais na zeólita apresentaram, nas condições experimentais realizadas, resultados semelhantes entre eles e a diluição com sílica fumê. Neste trabalho, essa técnica não se mostrou boa alternativa para aumentar a produção de propeno, no entanto, proporcionou elevada seletividade para formação de eteno.

## 6. SUGESTÕES PARA A CONTINUIDADE DO TRABALHO

Diferentes estudos envolvendo os compostos sintetizados neste trabalho podem ser realizados com intuito de otimizar o processo de síntese e/ou a atividade catalítica da reação de etanol para olefinas leves ou em diversas outras rotas reacionais.

Dessa forma, as sugestões para a continuação do trabalho são:

- Sintetizar catalisadores ZSM-5 mesoporosos, com intuito de aumentar a seletividade para olefinas, especialmente propeno.
- Sintetizar o catalisador ZG30 via microondas (MW), podendo obter tempos menores que 12 h, tornando a síntese ainda mais viável.
- Realizar e estudar uma curva de cristalização da síntese via MW, para otimizar e explicar o processo.
- Caracterizar as amostras com análise de TPD de amônia para realizar um estudo sobre a acidez do catalisador ZG30, auxiliando no entendimento da reação e possível otimização.
- Caracterizar os produtos com  $^{27}\text{Al}$  RMN MAS para elucidar a presença de alumínio na estrutura.
- Realizar os testes catalíticos com CG acoplado a um espectrofotômetro de massa (CG-MS) para obter um balanço de massa mais preciso.
- Realizar testes catalíticos em diferentes condições de vazão molar de etanol, para observar se há mudança na seletividade dos produtos.
- Realizar testes catalíticos em temperaturas mais elevadas, utilizando reator de quartzo.
- Modificar o reator utilizado na atividade catalítica e estudar a influência do tipo de reator.

## **Referências**

---

## 7. REFERÊNCIAS

Empresa de Pesquisa Energética, Balanço Energético Nacional. **Ministério de Minas e Energia, Brasília.** pag. 266, 2011. Disponível em: [https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio\\_Final\\_BEN\\_2011.pdf](https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2011.pdf) Acessado em: 02 de julho 2014.

ACHILIAS, D. S. *et al.* Recent Advances in the Chemical Recycling of Polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA), Material Recycling - Trends and Perspectives. *In: ACHILIAS, D. (Ed.). Material Recycling - Trends and Perspectives.* [s.l: s.n.]. p. 406.

AFONSO, J.; PONTES, A.; SANTOS, E. Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas. **Química Nova**, v. 27, n. 2, p. 315–319, 2004.

AGUADO, J. *et al.* Low temperature synthesis and properties of ZSM-5 aggregates formed by ultra-small nanocrystals. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 75, n. 1-2, p. 41–49, out. 2004.

ARGAUER, R.J.; LANDOLT, G.R. Crystalline zeolite ZSM-5 and method of preparing the same. U.S. Pat. 3,702, 886, 1972.

AGUAYO, A. T. *et al.* Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins. **Applied Catalysis A: General**, v. 283, n. 1-2, p. 197–207, abr. 2005.

ALLINGER, N. *et al.* **Química Orgânica**. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1976. p. 961.

ALMARAZ, F. F. **Conversão do metanol em olefinas catalisada por zeólitas com diferentes características ácidas e estruturais**. Dissertação. Centro de Tecnologia e Ciências. UFRJ, 2011.

ARMOR, J. N. A history of industrial catalysis. **Catalysis Today**, v. 163, n. 1, p. 3–9, 2011.

ARTETXE, M. *et al.* Cracking of High Density Polyethylene Pyrolysis Waxes on HZSM-5 Catalysts of Different Acidity. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 31, p. 10637–10645, ago. 2013.

BAO, S. *et al.* Preparation and properties of hydrocarbon dispersible HZSM-5 nanocrystals for quasi-homogeneous catalytic cracking of n-dodecane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 143, n. 2-3, p. 458–466, set. 2011.

BASTOS, V. D. Desafios da petroquímica brasileira no cenário global. **BNDES Setorial, Rio de Janeiro**, n. 29, p. 321–358, 2009. Disponível em: [http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes\\_pt/Galerias/Arquivos/onhecimento/bnset/Set2909.pdf](http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/onhecimento/bnset/Set2909.pdf) Acessado em: 30 de julho 2014.

- BARTHOLOMEW, C.H. Mechanism of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A**, v.212, p.17-60, 2001.
- BEDIA, J. *et al.* Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 103, n. 3-4, p. 302–310, abr. 2011.
- BI, J. *et al.* High effective dehydration of bio-ethanol into ethylene over nanoscale HZSM-5 zeolite catalysts. **Catalysis Today**, v.149, p. 143 – 147, 2010.
- BERGGRUND, M. *et al.* Influence of Synthesis Conditions for ZSM-5 on the Hydrothermal Stability of Cu-ZSM-5. **Catalysis Letters**, n. 130, p. 79–85, 2009.
- BLEKEN, F. L. *et al.* 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, dez. 2012.
- BRASKEM. **Relatório anual**, 2013. 2013. Disponível em: <http://www.braskem-ri.com.br/list.aspx?idCanal=S45WuvMIGO+QRFI7O4KSAg> Acessado em: 11 de julho 2014.
- CALSAVARA, V. Estudo da metodologia de síntese de zeólitas ZSM-5. **Acta Scientiarum**, v. 22, n. 5, p. 1179–1184, 2000.
- CHEN, Y. *et al.* Dehydration reaction of bio-ethanol to ethylene over modified SAPO catalysts. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 717–722, set. 2010.
- CHENG, Y. *et al.* Synthesis research of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template. **Journal of materials Processing Technology**, v. 6, n. 1-3, p. 445–452, set. 2008.
- CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Editora Moderna e EDUSP, 1981. p. 297
- COLPO, D. P. **Síntese e caracterização de catalisadores de zsm-5 e sapo-34 para conversão de etanol em olefinas leves**. Dissertação. Departamento de Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Maria, 2013.
- CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction**. 2. ed. EUA: Ed. Addison-Wesley Pub. Comp. Inc., 555 p.ISBN 0-201-01174-3, 1978.
- DABROWSKI, J.; BUTT, J.; BLISS, H. Monte carlo simulation of a catalytic surface: Activity and selectivity of  $\gamma$ -alumina for dehydration. **Journal of Catalysis**, v. 18, p. 297–313, 1970.
- DEY, K. P. K. *et al.* Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 2153–2157, 2013.
- DIETZ, W. A. Response Factors for Gas Chromatographic Analyses. **Journal of Gas Chromatography**, v. 5, n. 2, p. 68, 1967.

DUAN, C. *et al.* Hydrothermally Synthesized HZSM-5/SAPO-34 Composite Zeolite Catalyst for Ethanol Conversion to Propylene. **Catalysis Letters**, v. 141, n. 12, p. 1821–1827, out. 2011.

DUBOIS, D. R. *et al.* Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves. **Fuel Processing Technology**, v. 83, n. 1-3, p. 203–218, set. 2003.

FOLETTI, E. L.; KUHNEN, N. C.; JOSÉ, H. J. Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. **Cerâmica**, v. 46, p. 210- 213, 2000.

FOUAD, O. A. *et al.* Effect of template type and template / silica mole ratio on the crystallinity of synthesized nanosized ZSM-5. **Catalysis Today**. v. 116, p. 82–87, 2006.

FURUMOTO, Y. *et al.* Effect of acidity of ZSM-5 zeolite on conversion of ethanol to propylene. **Applied Catalysis A: General**, v. 399, n. 1-2, p. 262–267, maio 2011.

FURUMOTO Y. *et al.* Conversion of ethanol to propylene over HZSM-5(Ga) co-modified with lanthanum and phosphorous. **Applied Catalysis A: General**, v. 417-418, n. 3, p. 137–144, fev. 2012.

GERVASINI, A. Characterization of the textural properties of metal loaded ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 180, n. 1-2, p. 71–82, abr. 1999.

GONZÁLEZ, M. D.; CESTEROS, Y.; SALAGRE, P. Applied Catalysis A: General Establishing the role of Brønsted acidity and porosity for the catalytic etherification of glycerol with tert-butanol by modifying zeolites. **Applied Catalysis A, General**, v. 450, p. 178–188, 2013.

GOTO, D. *et al.* Conversion of ethanol to propylene over HZSM-5 type zeolites containing alkaline earth metals. **Applied Catalysis A: General**, v. 383, n. 1-2, p. 89–95, jul. 2010.

GU, J. *et al.* Unseeded organotemplate-free hydrothermal synthesis of heteroatomic MFI zeolite poly-nanocrystallites. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 7, p. 2453, 2013.

GUISNET, M.; COSTA, L.; RAMOA RIBEIRO, F, Prevention of zeolite deactivation by coking. **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 305, p. 69–83, 2009.

HOMMA, N.; ONO, R.; BABA, T. Toyota Corporation. **Método de produção de propileno, propileno, método de regeneração de método de regeneração de catalisador, e catalisador sólido ácido**, PI0706663-5. 05/04/2011.

HUANG, X.; WANG, Z. Synthesis of zeolite ZSM-5 small particle aggregates by a two-step method in the absence of an organic template. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 11-12, p. 1702–1711, 2011.

IEA. **World Energy Outlook 2013**. [s.l.] IEA, 2013. Disponível em: <http://www.worldenergyoutlook.org/publications/weo-2013> Acessado em: 25/07/2014.

INABA, M. *et al.* Production of olefins from ethanol by Fe-supported zeolite catalysts. **Green Chemistry**, v. 9, n. 6, p. 638, 2007.

INABA, M. *et al.* Production of olefins from ethanol by Fe and/or P-modified H-ZSM-5 zeolite catalysts. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 86, n. 1, p. 95–104, jan. 2011.

INOUE, K.; INABA, M.; *et al.* Conversion of Ethanol to Propylene by H-ZSM-5 with Si/Al<sub>2</sub> Ratio of 280. **Catalysis Letters**, v. 136, n. 1-2, p. 14–19, mar. 2010.

INOUE, K.; OKABE, K.; *et al.* Catalytic conversion of ethanol to propylene by H-ZSM-11. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 101, n. 1, p. 227–235, jul. 2010a.

INOUE, K. *et al.* Metal modification effects on ethanol conversion to propylene by H-ZSM-5 with Si/Al<sub>2</sub> ratio of 150. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 101, n. 2, p. 477–489, set. 2010b.

IVANOVA, S.; *et al.* Binderless HZSM-5 coating on b-SiC for different alcohols dehydration. **Applied Catalysis A: General**, v. 359, p. 151-157, 2009.

IWAKAI, K. *et al.* Preparation of nano-crystalline MFI zeolite via hydrothermal synthesis in water/surfactant/organic solvent using fumed silica as the Si source. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 141, n. 1-3, p. 167–174, maio 2011.

JAHN, S. L. **Síntese de zeólitas ZSM-5 e avaliação da seletividade a para-xileno**. [s.l.] Dissertação de mestrado. Universidade Federal de São Carlos., 1987.

JAHN, S. L.; CARDOSO, D. influence of the Si/Al ratio and ZSM-5 crystallite size on the methylation of toluene. **Catalysis Today**, v. 5, p. 515–521, 1989.

JIN, H.; ANSARI, M. B.; PARK, S. Microwave Synthesis of Mesoporous MFI Zeolites. **Advanced Porous Materials**, v. 1, n. 1, p. 72–90, 1 mar. 2013.

JUN, J. W. *et al.* Synthesis of ZSM-5 zeolites using hexamethylene imine as a template: Effect of microwave aging. **Catalysis Today**, v. 232, p. 108–113, set. 2014.

KAGYRMANOVA, A. P. *et al.* Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene: Pilot-scale studies and process simulation. **Chemical Engineering Journal**, v. 176-177, p. 188–194, dez. 2011.

KARIMI, R. *et al.* Studies of the effect of synthesis parameters on ZSM-5 nanocrystalline material during template-hydrothermal synthesis in the presence of chelating agent. **Powder Technology**, v. 229, p. 229–236, out. 2012.

KIM, D. J.; CHUNG, H. S. Synthesis and characterization of ZSM-5 zeolite from serpentine. **Applied Clay Science**, v. 24, p. 69–77, 2003.

- KORDATOS, K. et al. Synthesis of highly siliceous ZSM-5 zeolite using silica from rice husk ash. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 189 - 196, 2008.
- KONDRATENKO, E. V *et al.* Mechanistic origin of the different activity of Rh-ZSM-5 and Fe-ZSM-5 in N<sub>2</sub>O decomposition. **Journal of Catalysis**, v. 256, n. 2, p. 248–258, jun. 2008.
- KORE, R.; SRIVASTAVA, R. Synthesis of triethoxysilane imidazolium based ionic liquids and their application in the preparation of mesoporous ZSM-5. **CATCOM**, v. 18, p. 11–15, 2012.
- LACARRIERE, A. *et al.* Methanol to hydrocarbons over zeolites with MWW topology: Effect of zeolite texture and acidity. **Applied Catalysis A: General**, v. 402, n. 1-2, p. 208–217, jul. 2011.
- LAM, Y. L. Nucleating Gel, Process for its preparation, and its use in the synthesis of MFI-TYPE Zeolite. C01B 39/40, C01B 39/04. n° WO2006-087337, 2006.
- LI, J. *et al.* 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, n. 1, p. 221–228, ago. 2011.
- LI, P. *et al.* Conversion of Methanol to Hydrocarbons over Phosphorus-modified ZSM-5/ZSM-11 Intergrowth Zeolites. **Catalysis Letters**, v. 134, n. 1-2, p. 124–130, nov. 2009.
- LÓPEZ, A *et al.* Deactivation and regeneration of ZSM-5 zeolite in catalytic pyrolysis of plastic wastes. **Waste management (New York, N.Y.)**, v. 31, n. 8, p. 1852–8, ago. 2011.
- LU, J. *et al.* FeHZSM-5 molecular sieves – Highly active catalysts for catalytic cracking of isobutane to produce ethylene and propylene. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 4, p. 199–203, abr. 2006.
- LU, J.; LIU, Y. Effects of P content in a P/HZSM-5 catalyst on the conversion of ethanol to hydrocarbons. **Journal of Natural Gas Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 162–166, mar. 2011.
- LUNA, F.; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885–892, 2001.
- MAKARFI, Y. I. *et al.* Conversion of bioethanol over zeolites. **Chemical Engineering Journal**, v. 154, n. 1-3, p. 396–400, nov. 2009.
- MARTINS, L. *et al.* Cu and Co exchanged ZSM-5 zeolites – activity towards no reduction and hydrocarbon oxidation. **Química Nova**, v. 29, n. 2, p. 223–229, 2006.
- MCCUSTER, L. B.; BAERLOCHER, C. **Zeolite structures**. 3. ed. [s.l: s.n.]. p. 13–39

MENG, T. *et al.* The effect of crystal sizes of HZSM-5 zeolites in ethanol conversion to propylene. **Catalysis Communications**, v. 21, n. 3, p. 52–57, maio 2012.

MIGNONI, M.; DETONI, C.; PERGHER, S. Estudo da Síntese da zeólita ZSM-5 a partir de argilas naturais. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 45–48, 2007.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise e em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, p. 538 – 542, 2009.

MURATA, K.; INABA, M.; TAKAHARA, I. Effects of Surface Modification of H-ZSM-5 Catalysts on Direct Transformation of Ethanol into Lower Olefins. **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v. 51, n. 4, p. 234–239, 2008.

N.Y. CHEN, W. GARWOOD, F. D. **Shape Selective Catalysis in Industrial Applications**. 2. ed. New York: [s.n.].

OUYANG, J. *et al.* Catalytic Conversion of Bio-ethanol to Ethylene over La-Modified HZSM-5 Catalysts in a Bioreactor. **Catalysis Letters**, v. 132, n. 1-2, p. 64–74, jun. 2009.

PANPA, W.; JINAWATH, S. Environmental Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash. **Applied Catalysis B**, v. 90, p. 389–394, 2009.

QI, G. *et al.* **Processo para converter metanol e etanol em olefinas leves**, 2011.

RAHIMI, N.; KARIMZADEH, R. Applied Catalysis A : General Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins : A review. **Applied Catalysis A, General**, v. 398, n. 1-2, p. 1–17, 2011.

RAMESH, K. *et al.* Structure and reactivity of phosphorous modified H-ZSM-5 catalysts for ethanol dehydration. **Catalysis Communications**, v. 10, n. 5, p. 567–571, jan. 2009.

RASOULI, M. *et al.* Influence of monovalent cations ion-exchange on zeolite ZSM-5 in separation of para-xylene from xylene mixture. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 150, p. 47–54, mar. 2012.

RUBIN, M. K.; ROSINKI, E. J.; PLANCK, C. J. Synthesizing Low Sodium Crystalline Alumino-silicate Zeolites with Primary Amines. U.S. Pat. 4, p.151-189, 1979.

SAHA, S. K.; SIVASANKER, S. Influence of Zn- and Ga-doping on the conversion of ethanol to hydrocarbons over ZSM-5. **Catalysis Letters**, v. 15, n. 4, p. 413–418, 1992.

SANG, S. *et al.* Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 729–734, set. 2004.

SARAVANAN, V. *et al.* Recovery of 1-butanol from aqueous solutions using zeolite ZSM-5 with a high Si/Al ratio; suitability of a column process for industrial applications. **Biochemical Engineering Journal**, v. 49, n. 1, p. 33–39, mar. 2010.

SCHENK, M. *et al.* Molecular simulations of the adsorption of cycloalkanes in MFI-type silica. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 7, n. 13, p. 2622–8, jul. 2005.

SCHMIDT, W. *et al.* Preparation and Morphology of Pyramidal MFI Single-Crystal Segments. v. 32, p. 13538–13543, 2007.

SCHUCK, H. **Alianças estratégicas para o suprimento de matérias-primas na indústria petroquímica de primeira geração do Brasil**. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

SHAIKH, I. R. *et al.* H-ZSM-5 Zeolite Synthesis by Sourcing Silica from the Wheat Husk Ash: Characterization and Application as a Versatile Heterogeneous Catalyst in Organic Transformations including Some Multicomponent Reactions. **Journal of Catalysts**, v. 2015, p. 1–14, 2015.

SHIBATA T. *et al.* Catalyst for producing a light olefin and method for producing a light olefin. CI C07C 1/20, B01J 29/40, C07C 1/00. US n°0210887. 25 mar. 2010, 19 ago, 2010.

SHIRAZI, L.; JAMSHIDI, E.; GHASEMI, M. R. The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size. **Crystal Research and Technology**, v. 43, n. 12, p. 1300–1306, dez. 2008.

SPITZ, P. H. **The Chemical Industry at the Millennium: Maturity, Restructuring, and Globalization**. [s.l.] Chemical Heritage Foundation, 2003. p. 400

STROHMAIER K. G., LEVIN D., REYES S. C. High silica chabazite, its synthesis and its use the conversion of oxygenates to olefins. CI C07C 1/20. US n° 0176751. 20 fev. 2003, 18 set, 2003.

SUGI, Y. *et al.* H-ZSM-5 modified with lanthanum and cerium oxides in shape-selective ethylation of ethylbenzene . The deactivation of external acid sites and the control of pore entrance. **Studies in surface**, v. 158, p. 1279–1286, 2005.

SUGI, Y. *et al.* 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, jan. 2006.

SUN, X. *et al.* On the impact of co-feeding aromatics and olefins for the methanol-to-olefins reaction on HZSM-5. **Journal of Catalysis**, v. 314, p. 21–31, maio 2014.

TAGO, T. *et al.* Size-Controlled Synthesis of Nano-Zeolites and Their Application to Light Olefin Synthesis. **Catalysis Surveys from Asia**, v. 16, n. 3, p. 148–163, jul. 2012.

TAKAHARA, I. *et al.* Dehydration of Ethanol into Ethylene over Solid Acid Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 105, n. 3-4, p. 249–252, dez. 2005.

- TAKAHASHI, A. *et al.* Effects of added phosphorus on conversion of ethanol to propylene over ZSM-5 catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 423-424, p. 162–167, maio 2012.
- TRAVALLONI, L. *et al.* Methanol conversion over acid solid catalysts. **Catalysis Today**, v. 135, p. 406–412, abr. 2008.
- VEMPATI, R. K. *et al.* Template free ZSM-5 from siliceous rice hull ash with varying C contents. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 93, n. 1-3, p. 134–140, jul. 2006.
- VU, D. VAN *et al.* High Propylene Selectivity in Methanol-to-olefin Reaction over H-ZSM-5 Catalyst Treated with Phosphoric Acid. **Journal of the Japan**, v. 53, n. 4, p. 232–238, 2010.
- WAKUI, K. *et al.* Cracking of n -butane over alkaline earth-containing HZSM-5 catalysts. **Catalysis Letters**, v. 84, n. December, p. 259–264, 2002.
- WANG, F.; LUO, M.; XIAO, W. Catalytic Performance and Coking Behavior of a Submicron HZSM-5 Zeolite in Ethanol Dehydration. **Chinese Journal of Chemistry**, v. 29, n. 7, p. 1326–1334, jul. 2011.
- WANG, L. *et al.* Direct synthesis of Zn-ZSM-5 with novel morphology. **Materials Letters**, v. 61, n. 8-9, p. 1675–1678, abr. 2007.
- WANG, Q. *et al.* Effect of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio on the conversion of methanol to olefins over molecular sieve catalysts. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 5, n. 1, p. 79–88, jul. 2010.
- WARZYWODA, J. *et al.* Synthesis of high-silica ZSM-5 in microgravity. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 38, n. 2-3, p. 423–432, ago. 2000.
- WATER, L. G. A. VAN DE *et al.* Improved catalytic activity upon Ge incorporation into ZSM-5 zeolites. **Journal of Catalysis**, v. 223, n. 1, p. 170–178, 2004.
- WEI, Y. *et al.* Study of Mn incorporation into SAPO framework: Synthesis, characterization and catalysis in chloromethane conversion to light olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, p. 188–197, 2006.
- WEI, R. *et al.* 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, n. 3, p. 261–265, 2011.
- XIA, W. *et al.* Study of active sites on the MFI zeolite catalysts for the transformation of ethanol into propylene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 328, n. 1-2, p. 114–118, ago. 2010.
- XIANLIANG, H.; ZHENGBAO, W. Synthesis of Zeolite ZSM - 5 Small Particle Aggregates by a Two-Step Method in the Absence of an Organic Template. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 32, n. 11-12, p. 1702–1711, 2011.

XUE, T.; WANG, Y. M.; HE, M. Synthesis of ultra-high-silica ZSM-5 zeolites with tunable crystal sizes. **Solid State Sciences**, v. 14, n. 4, p. 409–418, 2012.

YU, Q. *et al.* A fast organic template-free, ZSM-11 seed-assisted synthesis of ZSM-5 with good performance in methanol-to-olefin. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 181, p. 192–200, nov. 2013.

ZAKARIA, Z. Y.; LINNEKOSKI, J.; AMIN, N. A. S. Catalyst screening for conversion of glycerol to light olefins. **Chemical Engineering Journal**, v. 207-208, p. 803–813, out. 2012.

ZHANG, X. *et al.* Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, n. 1-3, p. 210–215, dez. 2008.

ZHAO, G. *et al.* Catalytic cracking reactions of C 4 -olefin over zeolites H-ZSM-5 , H-mordenite and H-SAPO-34. **Zeolites to Porous MOF Materials – the 40th Anniversary of International Zeolite Conference**. p. 1307–1312, 2007.

## **Apêndice**

---

## APÊNDICE A

Tabela 14 - Fatores de resposta para os produtos envolvidos na reação estudada (DIETZ, 1967).

Produto	Fator de resposta
Etanol	0,46
Eteno	1,02
Propeno	1,00
Éter	1,00

## APÊNDICE B

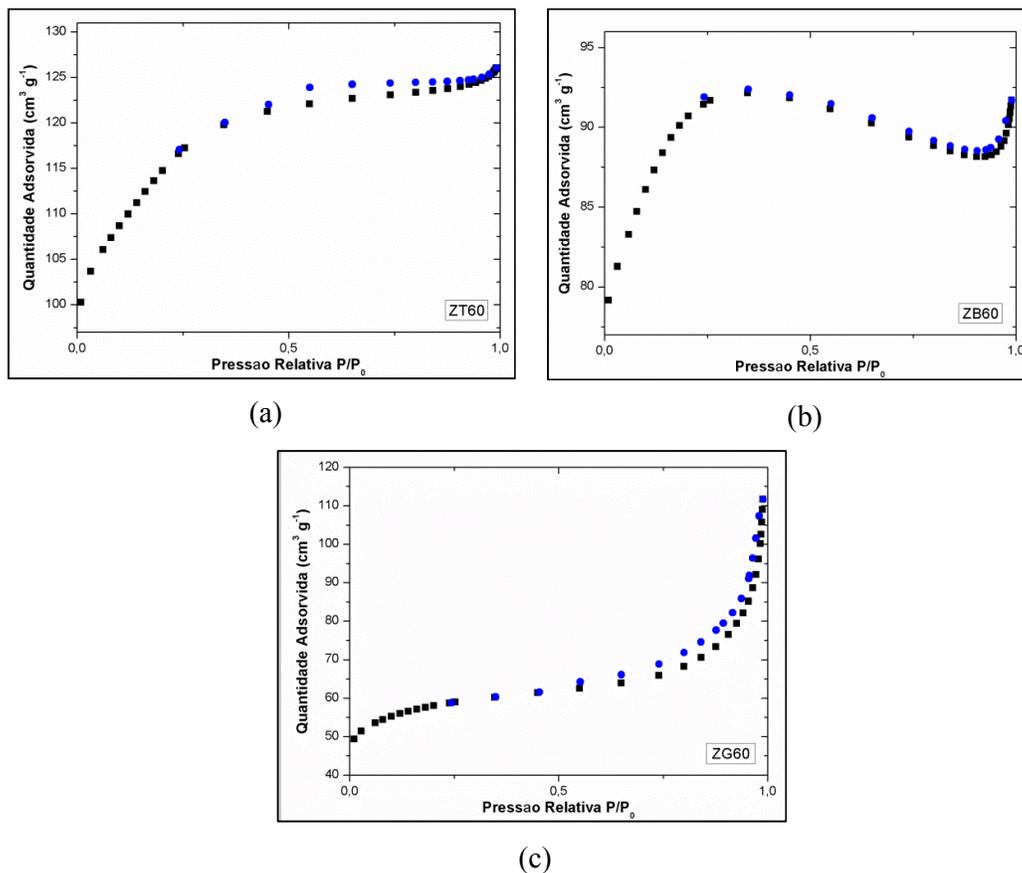
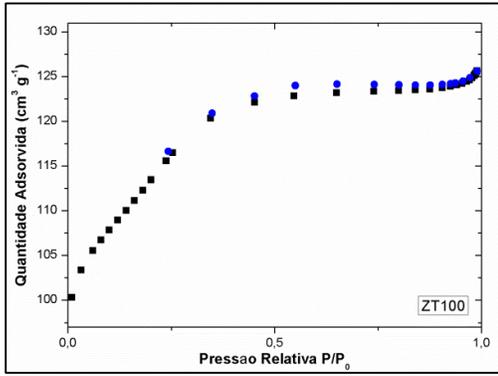
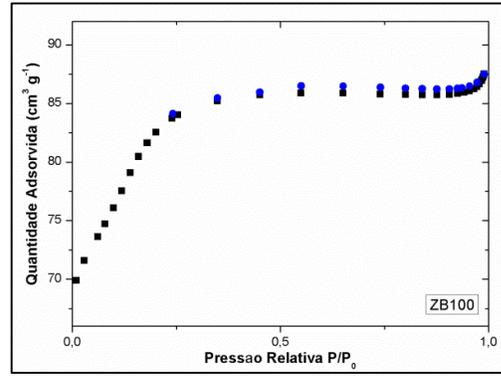


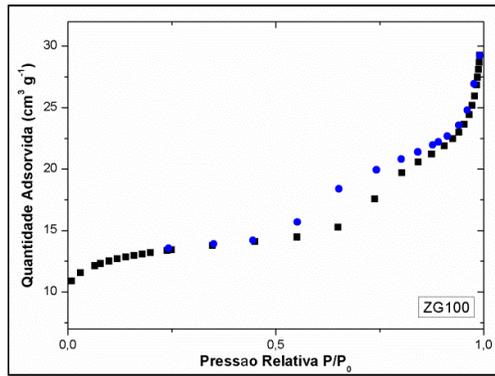
Figura 43 - Isothermas de (●) adsorção e (●) dessorção de  $\text{N}_2$ . a) ZT60, b) ZB60 e c) ZG60.



(a)



(b)



(c)

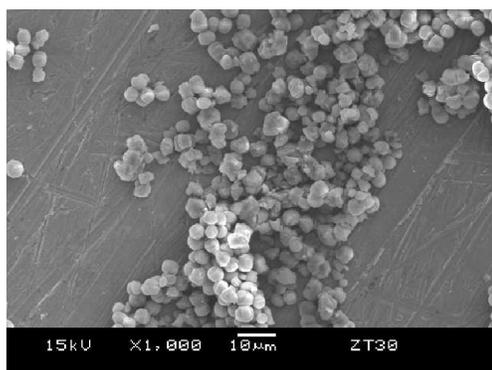
Figura 44 - Isothermas de (●) adsorção e (●) de N<sub>2</sub>. a) ZT100, b) ZB100 e c) ZG100.

## APÊNDICE C

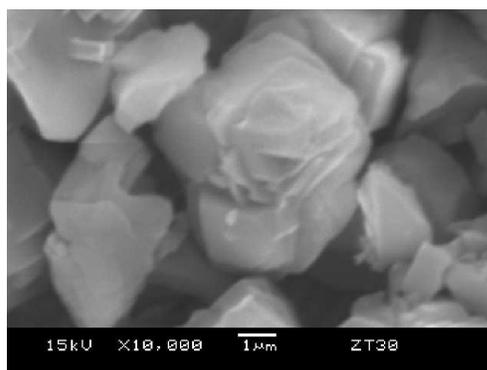
Tabela 15 - Valores de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> das amostras através da análise de FRX.

Amostra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	SiO <sub>2</sub> (%)
ZT30	3,5	94,1
ZT60	2,2	90,1
ZT100	1,5	95,7
ZB30	4,0	90,8
ZB60	2,3	96,7
ZB100	1,6	97,5
ZG30	4,2	92,1
ZG60	2,0	87,5
ZG100	1,1	74,2

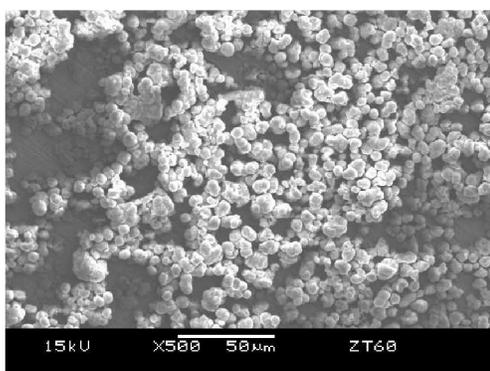
## APÊNDICE D



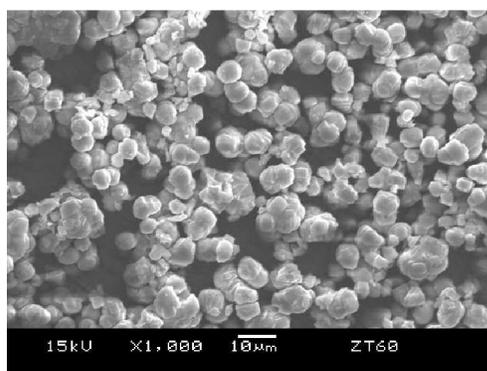
(a)



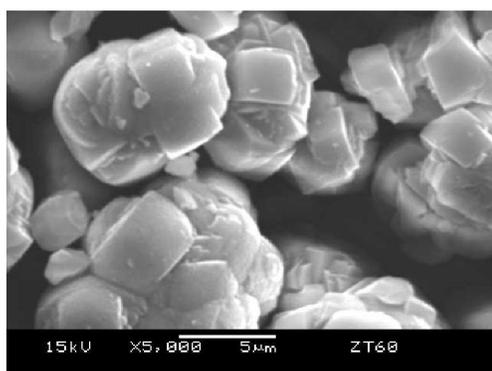
(b)



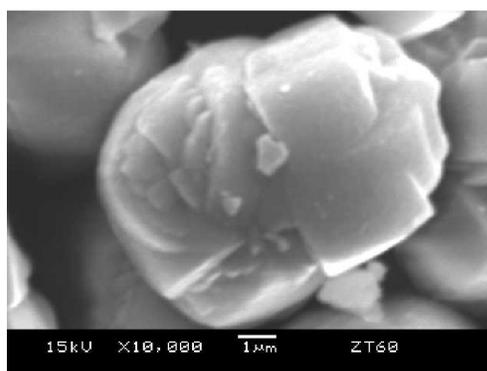
(c)



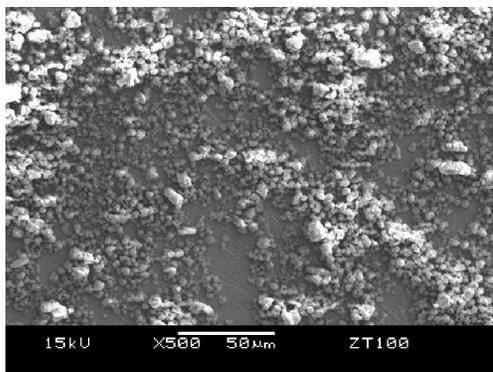
(d)



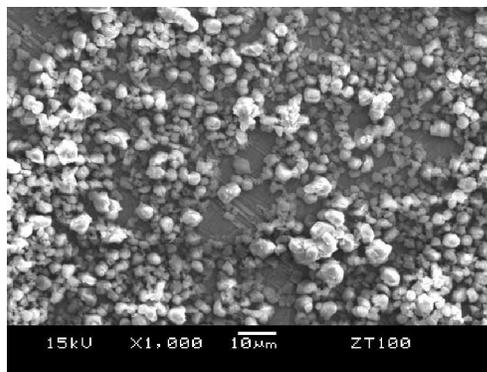
(e)



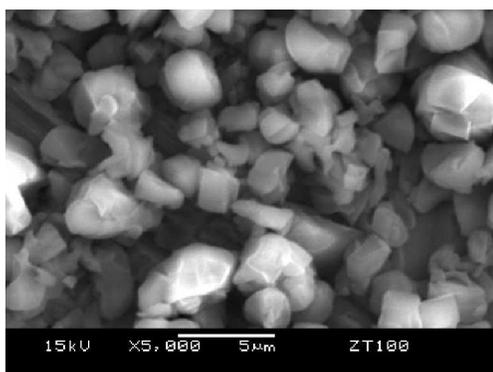
(f)



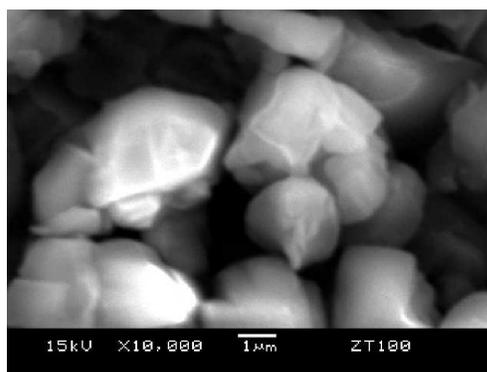
(g)



(h)

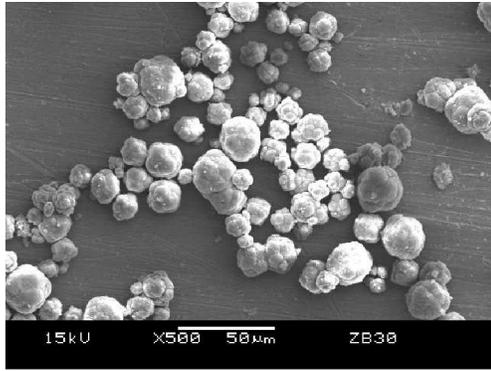


(i)

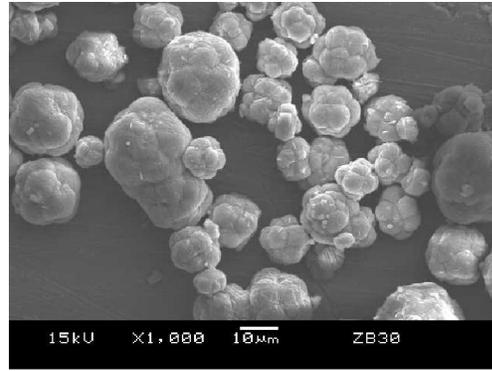


(j)

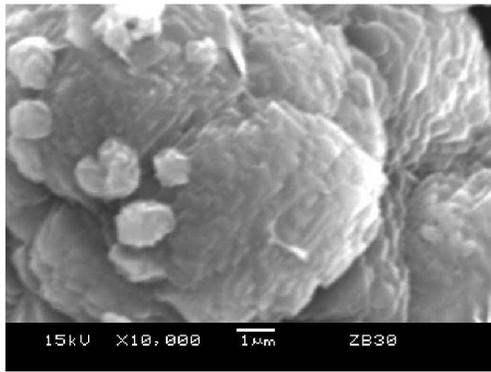
Figura 45 - Imagens de MEV para os catalisadores ZT em diferentes ampliações.



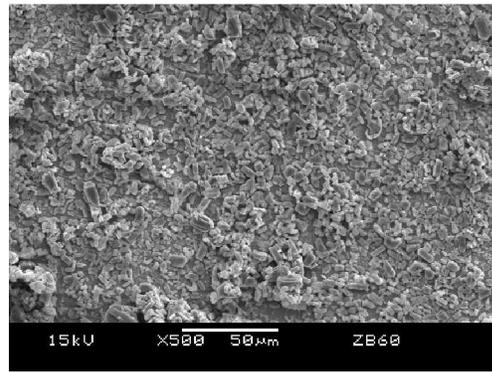
(a)



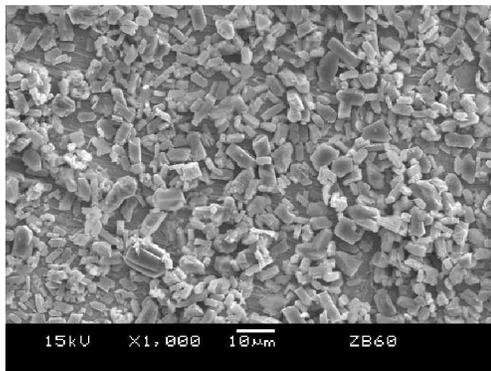
(b)



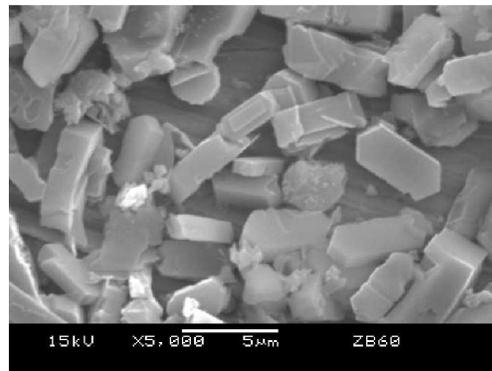
(c)



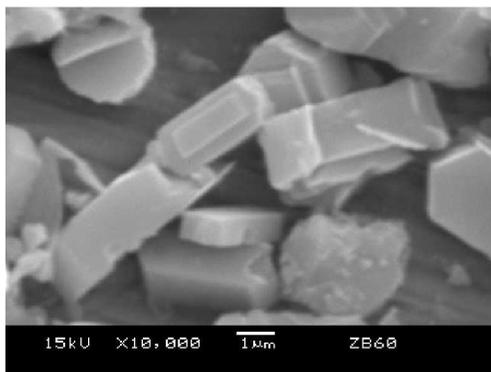
(d)



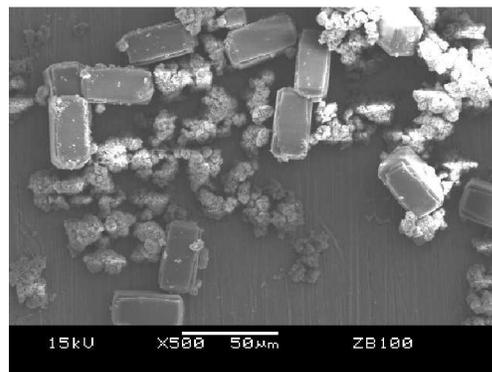
(e)



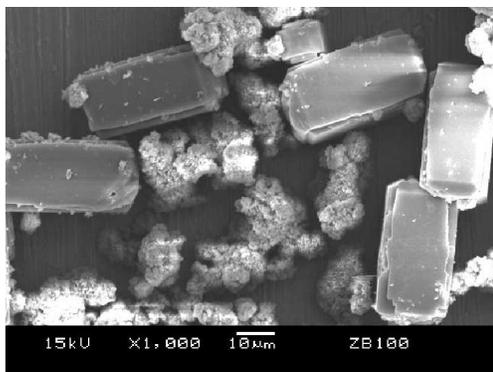
(f)



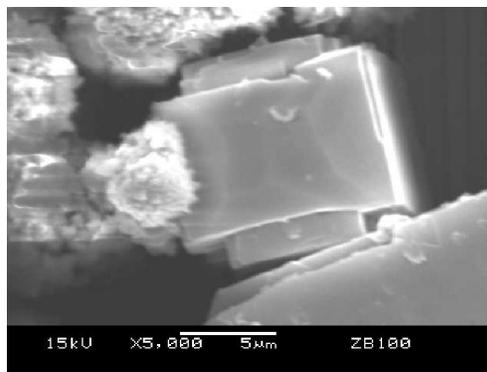
(g)



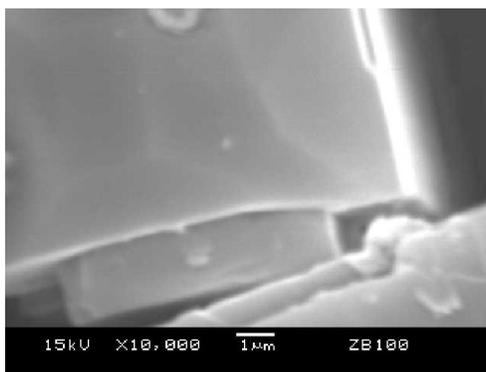
(h)



(i)

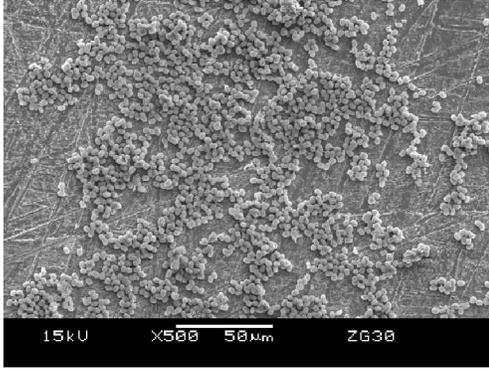


(j)

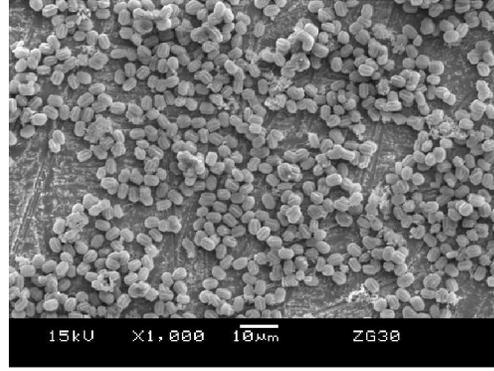


(k)

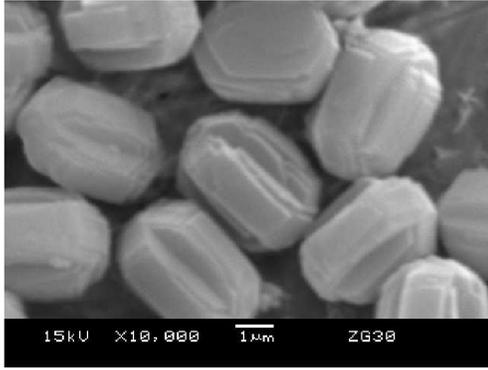
Figura 46 - Imagens de MEV para os catalisadores ZB em diferentes ampliações.



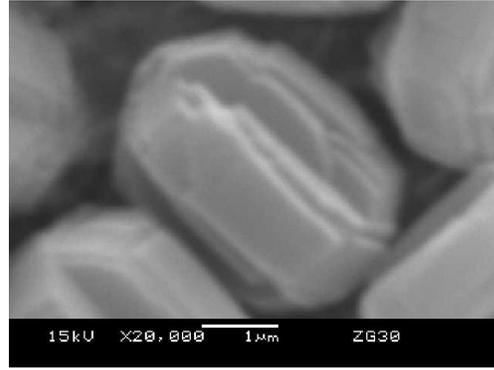
(a)



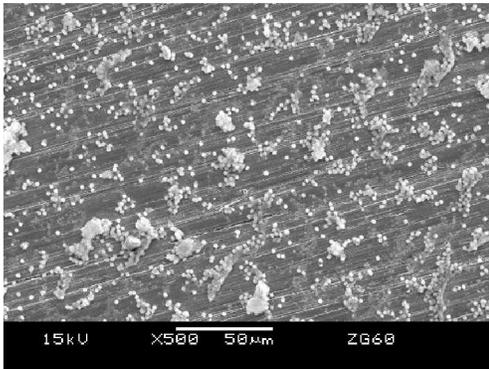
(b)



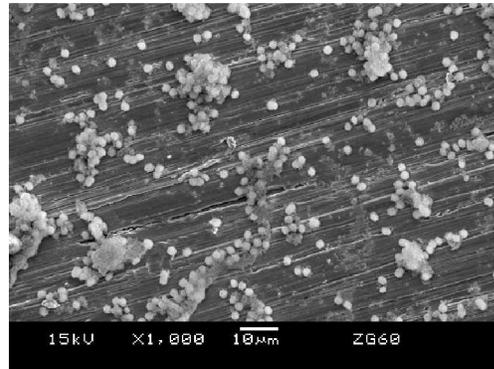
(c)



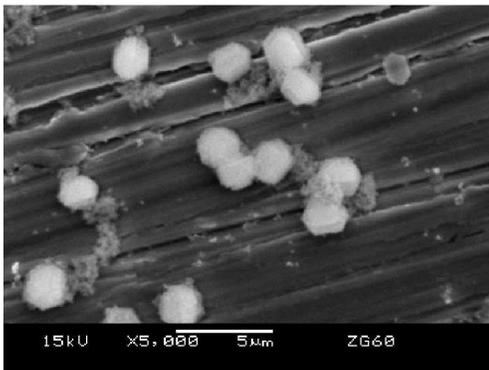
(d)



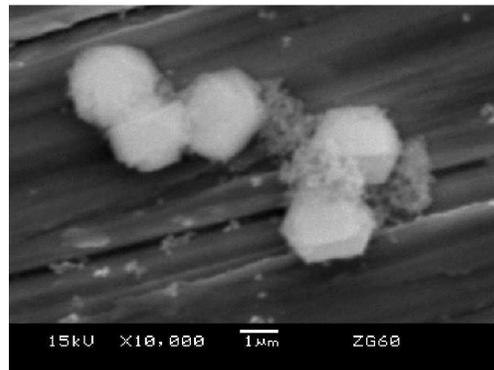
(e)



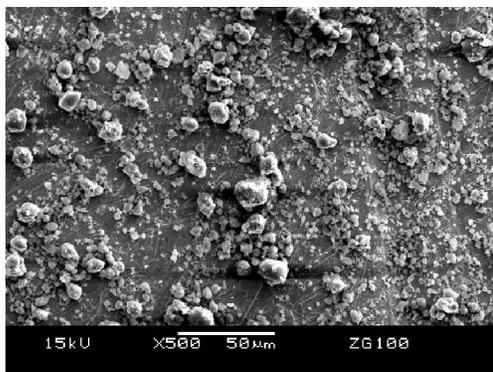
(f)



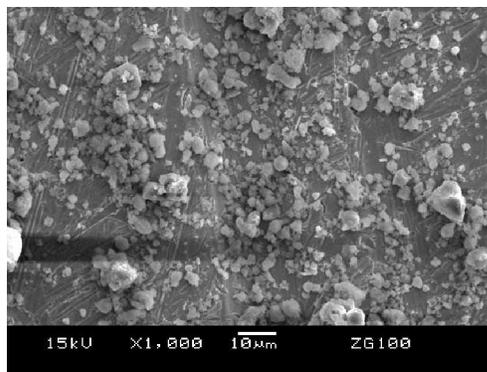
(g)



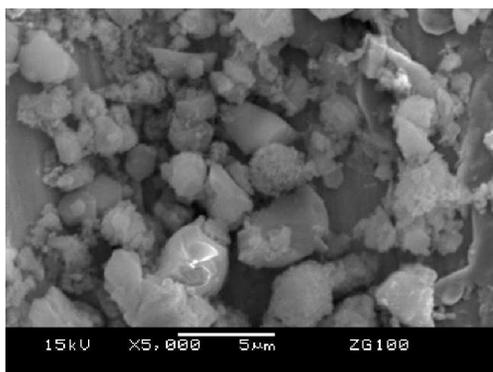
(h)



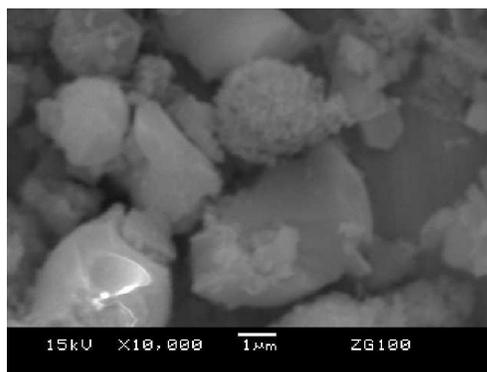
(i)



(j)



(k)



(l)

Figura 47 - Imagens de MEV para os catalisadores ZG em diferentes ampliações.

## APÊNDICE E

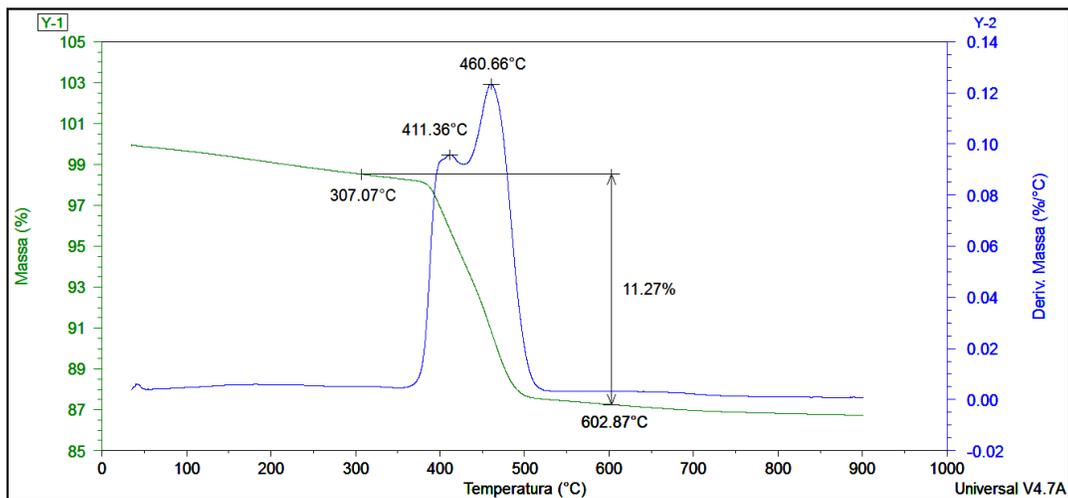


Figura 48 - Termograma do catalisador ZT60.

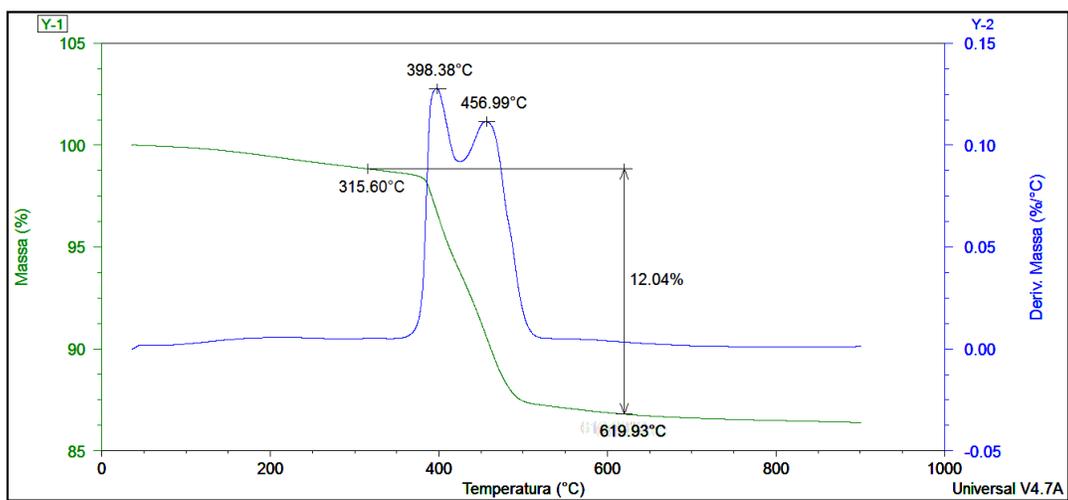


Figura 49 - Termograma do catalisador ZT100.

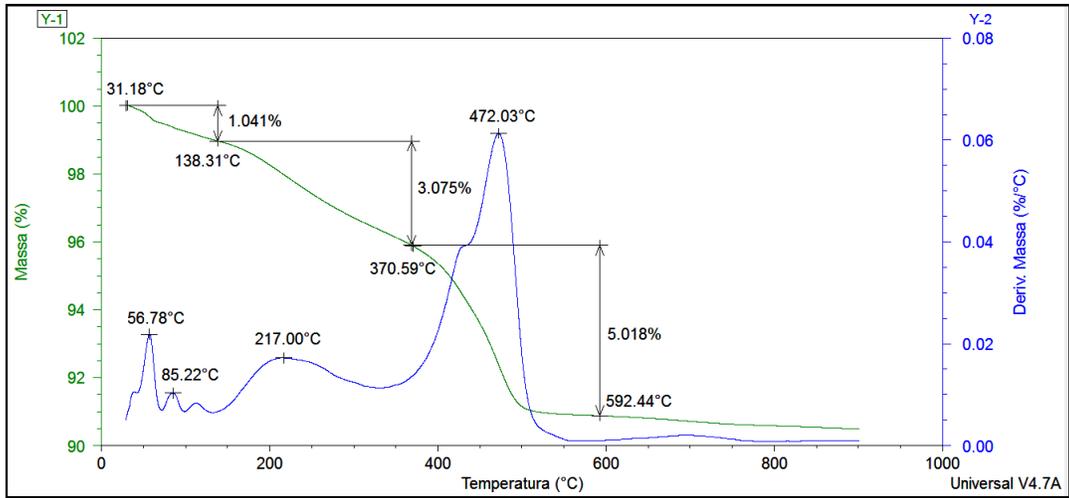


Figura 50 - Termograma do catalisador ZB60.

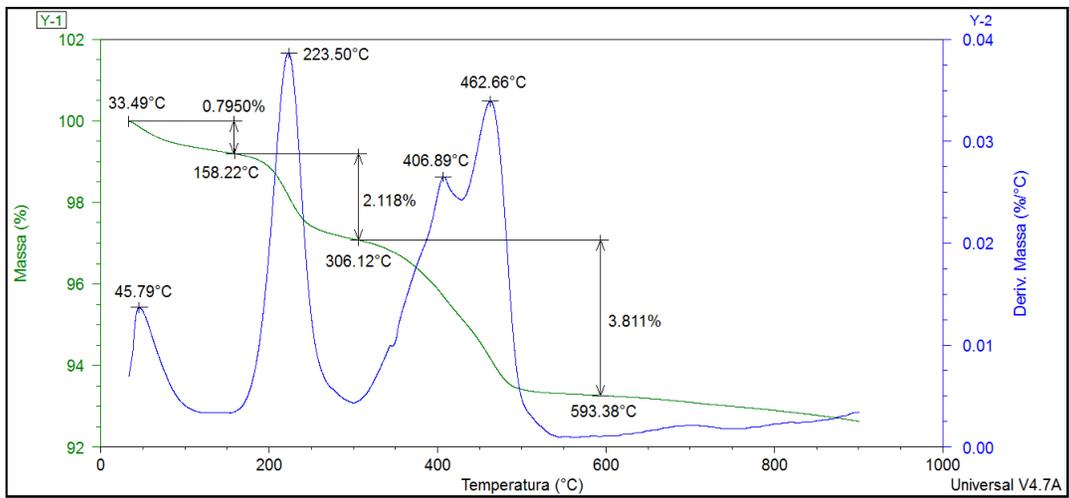


Figura 51 - Termograma do catalisador ZB100.

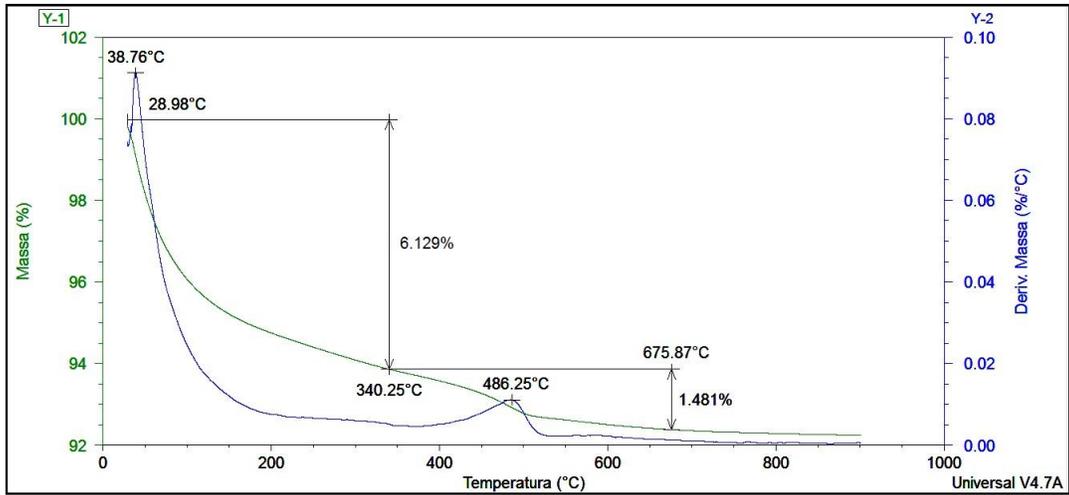


Figura 52 - Termograma do catalisador ZG60.