



CONVERSÃO DE ETANOL EM PRODUTOS DE INTERESSE PARA A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Zilacleide da Silva Barros Sousa

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques

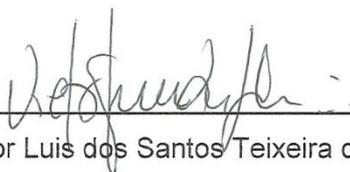
Rio de Janeiro
Dezembro de 2013

CONVERSÃO DE ETANOL EM PRODUTOS DE INTERESSE PARA A INDÚSTRIA
PETROQUÍMICA

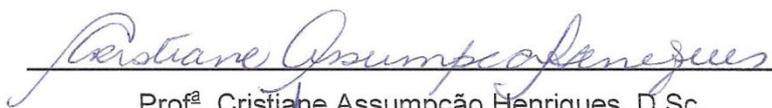
Zilacleide da Silva Barros Sousa

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

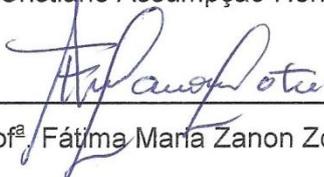
Examinada por:



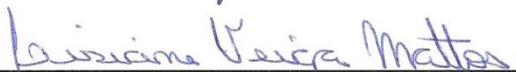
Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.



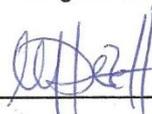
Profª. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.



Profª. Fátima Maria Zanon Zotin, D.Sc.



Profª. Lisiane Veiga Mattos, D.Sc.



Profª. Márcia Valquíria de Carvalho Dezotti, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2013

Sousa, Zilacleide da Silva Barros

Conversão de etanol em produtos de interesse para a indústria petroquímica / Zilacleide da Silva Barros Sousa.

– Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XXII, 217 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Cristiane Assumpção Henriques

Tese (doutorado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 185-203.

1. HZSM-5 e HMCM-22. 2. Olefinas leves. 3. DRIFTS.

I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedicatória

Aos meus pais “in memória” e ao meu amado marido Emanuel com todo meu amor e carinho.

Agradecimentos

A Deus, por ter me dado forças nos momentos mais críticos da realização deste trabalho.

Aos meus orientadores Victor Teixeira da Silva e Cristiane Assumpção Henriques por toda ajuda concedida, pela análise crítica sempre presente e inestimável que contribuiu para o enriquecimento deste trabalho.

Ao Programa PEQ/COPPE pela oportunidade e ao CNPQ pela bolsa de estudos.

À Cláudia Veloso pela disponibilidade nos momentos necessários e pelas suas sugestões.

À Prof.^a Débora Vargas pela ajuda e sugestões nas análises de DRIFTS.

À Prof.^a Sibele Pergher e à Chalme por compartilharem seus conhecimentos na síntese da ITQ-2.

À Prof.^a Rosane Sangil pela realização das análises de RMN e pelas suas sugestões.

Ao Dr Alexandre Mello (CBPF) e à Luisa (CBPF) pela realização das análises de XPS.

Ao Fabiano (CETEM) pela realização das análises de Raman.

À Dora pela sua disponibilidade em ajudar sempre que necessário.

Ao Leandro Sousa por compartilhar seus conhecimentos na operação da PID, na síntese e caracterização de carbeto de molibdênio e pela sua amizade.

Ao pessoal do NUCAT, Ayr, Ângela, Adão, Antônio, Anacleto, Célio, Macarrão, Marta, Rodrigo e Sidnei.

À amiga Daniela, pelo carinho, amizade e incentivo durante toda essa jornada.

Aos meus Amigos da UERJ, Samara, “Ricardos” pelos momentos de alegria que foram indispensáveis.

Às meninas do laboratório, Ingrid, Jéssica e, em especial, à amiga Paula pela sua amizade, suas palavras de estímulo e pelas nossas conversas sempre agradabilíssimas.

À minha amada família, em especial, a minha tia Coracy e minha querida sobrinha Lívia que sempre me apoiaram.

Ao meu amado marido Emanuel por todo o seu amor, seu apoio incondicional além de ser o meu maior incentivador nos momentos mais difíceis.

Ao meu amado pai “in memória” que enfrentou bravamente sua doença, com uma fé inabalável e me deixou uma linda lição de vida “Mesmo quando para os homens não há mais esperança, Deus nos prova que ter fé, determinação e vontade de vencer é o que nos faz vitoriosos”, “Deus não nos dá nada que não possamos suportar”. Te Amo muito meu Guerreiro!!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

CONVERSÃO DE ETANOL EM PRODUTOS DE INTERESSE PARA A INDÚSTRIA PETROQUÍMICA

Zilacleide da Silva Barros Sousa

Dezembro/2013

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques

Programa: Engenharia Química

No presente trabalho foi estudada a conversão catalítica do etanol em hidrocarbonetos, particularmente olefinas e aromáticos. Como catalisadores foram empregadas as zeólitas HZSM-5 e HMCM-22, na forma original ou modificada, que apresentaram diferenças marcantes em suas estruturas porosas e propriedades ácidas. O estudo da influência das variáveis operacionais (T , p_{EtOH} e WHSV) sobre a reação catalisada pela zeólita HZSM-5 indicou que, para a obtenção das olefinas leves, particularmente o propeno, com maior rendimento, a reação deveria ser conduzida a 500 °C, empregando-se p_{EtOH} igual a 0,12 atm e WHSV igual a $6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, enquanto a formação dos aromáticos BTX seria favorecida pela redução de WHSV para $0,65 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, mantidas constantes as demais condições de reação. A comparação do desempenho das diferentes zeólitas (HZSM-5, HZSM-5(AO), HMCM-22, HMCM-22 (AO) e HITQ-2) indicou que todas foram ativas para a conversão de etanol, sendo o eteno a principal olefina formada. Porém, a HZSM-5 apresentou as características ácidas e estruturais mais favoráveis à formação do propeno e aromáticos BTX. Estudos da reação empregando as técnicas de TPD de etanol e DRIFTS *in situ* para acompanhamento das espécies adsorvidas na superfície das zeólitas HZSM-5 e HMCM-22 confirmaram que a adsorção do etanol se deu de modo idêntico e as mesmas rotas reacionais foram observadas. Visando favorecer a produção de aromáticos foram incorporados três teores de carbeto de molibdênio (1, 2 e 5 %) nas zeólitas HZSM-5 e HMCM-22. As amostras $2\text{Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ e $5\text{Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ apresentaram a maior formação de aromáticos, enquanto que o Mo_2C suportado na HMCM-22, independentemente do teor, não alterou a elevada seletividade ao eteno observada para essa zeólita na forma ácida.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

CONVERSION OF ETHANOL INTO PRODUCTS OF INTEREST FOR THE
PETROCHEMICAL INDUSTRY

Zilacleide da Silva Barros Sousa

December/2013

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques

Department: Chemical Engineering

The aim of this work was to study the catalytic conversion of ethanol into hydrocarbons, particularly olefins and aromatics. Zeolites HZSM-5 and HMCM-22 were employed as catalysts in their original or modified form. They showed important differences in their acidic and porous structures. The influence of the reaction variables (T , p_{EtOH} e WHSV) on the reaction catalyzed by zeolite HZSM-5 was studied. And the results allow to conclude that the reaction should be conducted at 500 °C, with p_{EtOH} of 0.12 atm and WHSV of $6.5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ to obtain a higher yield to light olefins, especially propylene. On the other hand, the formation of BTX aromatics was favored when the WHSV was reduced to $0.65 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, with the other reaction conditions remaining constant. A comparison of the performance of the different zeolites (HZSM-5, HZSM-5 (AO), HMCM-22, HMCM-22 (AO) and HITQ-2) showed that they were all active for ethanol conversion, with ethylene, being the mayor product. However, HZSM-5 showed more favorable acidic and structural characteristics to the formation of propylene and BTX aromatics. Studies using *in situ* techniques that allowed the monitoring of the adsorbed species on the surface of HZSM-5 and HMCM-22 zeolites, such as ethanol TPD and DRIFTS, confirmed that adsorption of ethanol occurred similarly and the same reaction routes have been observed. In order to favor the production of aromatics, three levels of molybdenum carbide (1, 2 and 5%) were added on HZSM-5 and HMCM-22 zeolites. $2\text{Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ and $5\text{Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ samples showed the highest aromatics formation, whereas for HMCM-22 no changes were observed, regardless of the amount of Mo_2C employed, with ethylene presenting the highest selectivity.

SUMÁRIO

Capítulo 1- Introdução	1
Capítulo 2 - Revisão da Literatura	5
2.1 Utilização do etanol.....	5
2.2 Processos de produção de etanol.....	6
2.3 Panorama mundial e brasileiro do etanol	7
2.4 Importância econômica das olefinas e aromáticos	8
2.5 A Indústria petroquímica	10
2.6 Panorama petroquímico mundial: olefinas leves e aromáticos.....	11
2.7 Panorama petroquímico brasileiro: olefinas leves e aromáticos.....	13
2.8 Zeólitas	15
2.8.1 Acidez das zeólitas	16
2.8.2 Zeólita HZSM-5 (MFI)	18
2.8.3 Zeólita HMCM-22.....	20
2.8.4 Zeólita HITQ-2.....	23
2.9 Conversão de álcoois em hidrocarbonetos.....	25
2.9.1 Conversão de metanol.....	25
2.9.2 Conversão de etanol.....	27
2.9.2.1 Rotas reacionais associadas à formação de hidrocarbonetos a partir do etanol.....	28
2.9.2.2 Zeólitas estudadas na conversão de etanol em hidrocarbonetos.....	36
2.9.2.3 Variação da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	38
2.9.2.4 Influência dos parâmetros operacionais	39
2.9.2.5 Coque.....	42
2.9.2.6 Modificação por incorporação de óxidos metálicos	43
2.9.2.7 Carbetos de molibdênio suportados em zeólitas	48
Capítulo 3 - Materiais e Métodos	52
3.1 Materiais utilizados	52
3.1.1 Gases.....	52
3.1.2 Reagentes	52
3.2 Metodologia experimental.....	53
3.2.1 Catalisadores	53
3.2.1.1 HZSM-5.....	53

3.2.1.2 HMCM-22.....	53
3.2.1.3 HITQ-2	54
3.2.1.4 Desaluminização com ácido oxálico	55
3.2.1.5 Síntese das amostras de carbetos de molibdênio suportado em zeólitas.....	55
3.2.1.5.1 Impregnação das zeólitas	55
3.2.1.5.2 Carburação	56
3.3 Caracterização físico-química das zeólitas.....	57
3.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios X.....	57
3.3.2 Espectrometria de ressonância magnética nuclear do ²⁹ Si e do ²⁷ Al.....	57
3.3.3 Difractometria de raios X (DRX).....	59
3.3.4 Análise textural.....	60
3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
3.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)	61
3.3.7 Dessorção de amônia à temperatura programada (TPD de NH ₃).....	61
3.3.8 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS) com adsorção de piridina.....	62
3.4 Caracterização físico-química das zeólitas impregnadas com MoO ₃	63
3.4.1 Espectroscopia RAMAN.....	63
3.4.2 Espectroscopia por reflectância difusa no ultra-violeta/visível (DRS)	63
3.5 Caracterização físico-química do carbetos de molibdênio suportados em zeólitas.....	64
3.5.1 Quimissorção de CO	65
3.5.2 Dessorção à temperatura programada de CO (TPD de CO)	66
3.6 Técnicas de acompanhamento da reação do etanol in situ.....	66
3.6.1 Dessorção de etanol à temperatura programada (TPD de etanol)	66
3.6.2 Espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS) com adsorção de etanol.....	67
3.6.3 Reação superficial à temperatura programada (TPSR)	67
3.7 Caracterização do coque depositado no catalisador ao final da reação.....	68
3.7.1 Determinação do teor de carbono	68
3.7.2 Espectroscopia RAMAN.....	68
3.8 Avaliação catalítica	69
3.8.1 Condições reacionais empregadas	70
3.8.2 Condições reacionais empregadas no estudo do desempenho catalítico dos sistemas β-Mo ₂ C/zeólitas.....	71
3.8.3 Comparação do desempenho dos catalisadores	71

3.8.4 Identificação e quantificação dos produtos por cromatografia em fase gasosa.....	72
Capítulo 4 - Resultados e Discussão	74
4.1 Caracterização físico-química.....	74
4.1.1 Caracterização físico-química das zeólitas	74
4.1.1.1 Composição química.....	74
4.1.1.2 Análises por RMN do ²⁹ Si e do ²⁷ Al no estado sólido.....	75
4.1.1.3 Difratomia de raios X	82
4.1.1.4 Análise textural.....	85
4.1.1.5 Microscopia eletrônica de varredura	88
4.1.1.6 Dessorção à temperatura programada de amônia - TPD de NH ₃	93
4.1.1.7 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS) com adsorção de piridina.....	96
4.1.2 Caracterização físico-química de carbeto de molibdênio suportados nas zeólitas HZSM-5 e HMCM-22	103
4.1.2.1 Composição química.....	103
4.1.2.2 Difratomia de raios X	104
4.1.2.3 Análise textural.....	107
4.1.2.4 Espectroscopia por reflectância difusa no UV-Visível (DRS).....	108
4.1.2.5 Espectroscopia Raman.....	114
4.1.2.6 Carburização a temperatura programada.....	117
4.1.2.7 Quimissorção de CO.....	118
4.2 Avaliação catalítica	121
4.2.1 Conversão do etanol catalisada por HZSM-5: influência das condições operacionais.....	121
4.2.1.1 Influência da temperatura de reação	121
4.2.1.2 Influência da pressão parcial do etanol.....	126
4.2.1.3 Influência da velocidade espacial	131
4.2.2 Comparação do desempenho catalítico das zeólitas	136
4.2.3 Caracterização do coque depositado no catalisador ao final da reação	145
4.2.4 Estudos da reação in situ	149
4.2.4.1 Dessorção à temperatura programada de etanol (TPD de etanol)	149
4.2.4.2 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS) com adsorção de etanol.....	152
4.2.4.2.1 Análise da região 1: 4000-3200 cm ⁻¹	153

4.2.4.2.2 Análise da região 2 (3200-2800 cm^{-1}) e da região 3:(2800-800 cm^{-1})	154
4.2.4.2.2.1 HZSM-5.....	154
4.2.4.2.2.2 HMCM-22.....	157
4.2.5 Acompanhamento da reação in situ por DRIFTS.....	160
4.2.5.1 Análise das regiões 2 (3200-2800 cm^{-1}) e 3 (2800-800 cm^{-1})	160
4.2.5.1.1 HZSM-5.....	160
4.2.5.1.2 HMCM-22.....	162
4.2.5.1.3 HITQ-2	163
4.2.5.1.4 HZSM-5 (AO) e HMCM-22 (AO)	164
4.2.6 Desempenho catalítico do carbeto de molibdênio suportados em zeólitas	166
Capítulo 5 - Conclusões	181
Capítulo 6 - Sugestões.....	184
Capítulo 7 - Referências	185
Apêndice A - Análise dos dados obtidos por TPD de etanol e TPSR	204
Apêndice B - Avaliação da reprodutibilidade dos testes catalíticos.....	206
Apêndice C - Teste catalítico a 200 °C	209
Apêndice D - Reação superficial à temperatura programada (TPSR)	210
Apêndice E - DRIFTS.....	212
Apêndice F - Produção científica associada à tese	215

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:	Rotas tecnológicas para a obtenção de etanol (BNDES, 2008).....	7
Figura 2.2:	Produção brasileira de etanol. Fonte: DCAA/SPAE/MAPA	8
Figura 2.3:	Principais matérias primas para obtenção de petroquímicos (CHEMSYSTEMS, 2010).....	9
Figura 2.4:	Rendimento típico de petroquímicos em função da matéria prima utilizada. Fonte: http://www.braskem.com.br	10
Figura 2.5:	Cadeia petroquímica para a produção de plásticos. Fonte: http://www.braskem.com.br	11
Figura 2.6:	Demanda de olefinas e aromáticos até 2025. Fonte: CHEMSYSTEMS (2010b).....	12
Figura 2.7:	Demanda de eteno e propeno para o mercado brasileiro. Adaptado de: CHEMSYSTEMS (2010b).....	14
Figura 2.8:	Formação de sítios ácidos de Lewis. Fonte: NAGY <i>et al.</i> (1998).....	17
Figura 2.9:	Estruturas mostrando alumínio extra-rede. Fonte: NAGY <i>et al.</i> (1998).....	17
Figura 2.10:	Unidades de construção da estrutura da zeólita HZSM-5. Fonte: GIANETTO (1990).....	19
Figura 2.11:	Estrutura da HZSM-5. (a) Abertura de poros formados por anéis de 10 membros vista na direção do plano [100]; (b) Abertura de poros formados por anéis de 10 membros vista na direção do plano [010]. Fonte: BAERLOCHER <i>et al.</i> (2007).....	20
Figura 2.12:	Estrutura tridimensional da HZSM-5 vista ao longo do plano [010]. Fonte: BAERLOCHER <i>et al.</i> (2007).....	20
Figura 2.13:	Estrutura porosa da HMCM-22; a) sistemas de canais (PERGHER <i>et al.</i> , 2003); b) bolsos externos, c) canais sinuosos, d) supercavidades (LAWTON <i>et al.</i> ,1998).....	21

Figura 2.14: Representação esquemática da zeólita MCM-22. (●): correspondem aos anéis de 10 membros, (●): direcionador orgânico (hexametilenoimina) e (—) as semicavidades de 12 membros (DIAZ <i>et al.</i> 2006).....	21
Figura 2.15: Esquema de uma lâmina da zeólita ITQ-2 (CORMA <i>et al.</i> 2000, NARKHEDE <i>et al.</i> 2009).	24
Figura 2.16: Estrutura da zeólita ITQ-2. (●): correspondem aos anéis de 10 membros, (●): direcionador orgânico (hexametilenoimina), (●): representam os cátions CTA ⁺ usados no intumescimento do MCM-22 e (—) as semicavidades de 12 membros (DIAZ <i>et al.</i> 2006).	24
Figura 2.17: Esquema proposto para a conversão do etanol em hidrocarbonetos. Fonte: INABA <i>et al.</i> (2006).	28
Figura 2.18: Mecanismo reacional para a formação do propeno a partir do eteno. Fonte: OIKAWA <i>et al.</i> (2006).	30
Figura 2.19: Esquema reacional para a transformação de etanol. Fonte: TYNJÄLÄ <i>et al.</i> (1998)	32
Figura 2.20: Espectro de DRIFTS registrado após adsorção de etanol sob a zeólita HZSM-5. a) 25 °C, b) 100 °C, c)150 °C, d) 200 °C, d) 250 °C (WAN <i>et al.</i> 2008).....	34
Figura 2.21: Distribuição de produtos em função da temperatura. Fonte: Song <i>et al.</i> (2009).....	41
Figura 3.1: Condições empregadas para calcinação da amostra HMCM-22.	54
Figura 3.2: Condições empregadas para calcinação da amostra HITQ-2.	55
Figura 3.3: Esquema da unidade multipropósito (FEITOSA, 2011).	64
Figura 3.4: Perfil típico do fragmento com m/z = 28 durante a quimissorção de CO.....	65
Figura 3.5: Esquema da unidade de testes catalíticos.....	70
Figura 4.1.1: Espectros de MAS-RMN de ²⁹ Si das amostras HZSM-5 (a) e HZSM-5 (AO) (b).....	76
Figura 4.1.2: Espectros de MAS-RMN de ²⁷ Al das amostras HZSM-5 (a) e HZSM-5 (AO) (b).....	77

Figura 4.1.3: Espectros de MAS-RMN de ²⁹ Si das amostras HMCM-22 (a) e HMCM-22 (AO) (b).....	78
Figura 4.1.4: Espectros de RMN de ²⁹ Si (MAS e CP/MAS) da amostra HMCM-22.....	79
Figura 4.1.5: Espectros de RMN de ²⁹ Si (MAS e CP/MAS) da amostra HMCM-22 (AO).	80
Figura 4.1.6: Espectros de MAS-RMN de ²⁷ Al das amostras HMCM-22 (a) e HMCM-22 (AO).	82
Figura 4.1.7: Difratomogramas de raios X do padrão MFI (a), HZSM-5 (b), HZSM-5 (AO) (c).	83
Figura 4.1.8: Difratomogramas de raios X do padrão MWW (a), HMCM-22 (b), HMCM-22 (AO) (c) e HITQ-2(d).	83
Figura 4.1.9: Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ HZSM-5 e HZSM-5 (AO).....	87
Figura 4.1.10: Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ HMCM-22, HMCM-22 (AO) e HITQ-2.....	87
Figura 4.1.11: Micrografias da amostra HZSM-5. Ampliação de 20.000 x (a) e de 50.000 x (b).	89
Figura 4.1.12: Micrografias da amostra HZSM-5 (AO). Ampliação de 20.000 x (a) e de 50.000 x (b).	89
Figura 4.1.13: Micrografias da amostra HMCM-22. Ampliação 20.000 x (a) e 50.000 x (b).	89
Figura 4.1.14: Micrografias da amostra HMCM-22 (AO). Ampliação 20.000 x (a) e 50.000 x (b).	90
Figura 4.1.15: Micrografias da amostra HITQ-2. Ampliação 20.000 x (a) e 50.000 x (b).	90
Figura 4.1.16: Micrografia da amostra HZSM-5 e região onde o espectro de EDS foi obtido.	92
Figura 4.1.17: Micrografia da amostra HZSM-5 (AO) e região onde o espectro de EDS foi obtido.	92
Figura 4.1.18: Micrografia da amostra HMCM-22 e região onde o espectro de EDS foi obtido.	92

Figura 4.1.19: Micrografia da amostra HMCM-22 (AO) e região onde o espectro de EDS foi obtido.	92
Figura 4.1.20: Micrografia da amostra HITQ-2 e região onde o espectro de EDS foi obtido.	92
Figura 4.1.21: Perfis de dessorção à temperatura programada de NH ₃ para as amostras HZSM-5 (a) e HZSM-5 (AO) (b).	94
Figura 4.1.22: Perfis de dessorção à temperatura programada de NH ₃ para as amostras HMCM-22 (a), HMCM-22 (AO) (b) e HITQ-2 (c).	94
Figura 4.1.23: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra HZSM-5. (a) tratamento sob vácuo a 500°C; (b) adsorção de piridina a 150°C; (c) espectro (a) – espectro (b).	98
Figura 4.1.24: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra HZSM-5 (AO). (a) tratamento sob vácuo a 500°C; (b) adsorção de piridina a 150°C; (c) espectro (a) – espectro (b).	99
Figura 4.1.25: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra HMCM-22. (a) tratamento sob vácuo a 500°C; (b) adsorção de piridina a 150°C; (c) espectro (a) – espectro (b).	99
Figura 4.1.26: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra HMCM-22(AO). (a) tratamento sob vácuo a 500°C; (b) adsorção de piridina a 150°C; (c) espectro (a) – espectro (b).	100
Figura 4.1.27: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra HZSM-5: (a) adsorção de piridina a 150°C; (b) dessorção sob vácuo a 250°C; (c) dessorção sob vácuo a 350°C.	101
Figura 4.1.28: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra HZSM-5 (AO): (a) adsorção de piridina a 150°C; (b) dessorção sob vácuo a 250°C; (c) dessorção sob vácuo a 350°C.	102
Figura 4.1.29: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra HMCM-22: (a) adsorção de piridina a	

150 °C; (b) dessorção sob vácuo a 250°C; (c) dessorção sob vácuo a 350°C.....	102
Figura 4.1.30: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra HMCM-22 (AO): (a) adsorção de piridina a 150°C; (b) dessorção sob vácuo a 250°C; (c) dessorção sob vácuo a 350°C.	103
Figura 4.1.31: Difrátogramas de raios X das amostras HZSM-5 (a), 1Mo/HZSM-5 (b), 2Mo/HZSM-5 (c) e 5Mo/HZSM-5 (d).	105
Figura 4.1.32: Difrátogramas de raios X das amostras HMCM-22 (a), 1Mo/HMCM-22 (b), 2Mo/HMCM-22 (c) e 5Mo/HMCM-22 (d).	105
Figura 4.1.33: Espectros de Ultravioleta por Reflectância Difusa das amostras HZSM-5 (a); 1Mo/HZSM-5 (b); 2Mo/HZSM-5 (c); 5Mo/HZSM-5 (d).	108
Figura 4.1.34: Espectros de Ultravioleta por Reflectância Difusa das amostras HMCM-22 (a); 1Mo/HMCM-22 (b); 2Mo/HMCM-22 (c); 5Mo/HMCM-22 (d).	108
Figura 4.1.35: Bordas de Absorção de compostos padrão de molibdênio (WEBER,1995).....	110
Figura 4.1.36: Determinação da Energia de Borda de Absorção da amostra 1Mo/HZSM-5.....	111
Figura 4.1.37: Determinação da Energia de Borda de Absorção da amostra 2Mo/HZSM-5.....	111
Figura 4.1.38: Determinação da Energia de Borda de Absorção da amostra 5Mo/HZSM-5.....	112
Figura 4.1.39: Determinação da Energia de Borda de Absorção da amostra 1Mo/HMCM-22.....	112
Figura 4.1.40: Determinação da Energia de Borda de Absorção da amostra 2Mo/HMCM-22.....	113
Figura 4.1.41: Determinação da Energia de Borda de Absorção da amostra 5Mo/HMCM-22.....	113
Figura 4.1.42: Espectros de Raman das amostras HZSM-5 (a), 1Mo/HZM-5 (b), 2Mo/HZSM-5(c) e 5Mo/HZSM-5(d).	115

Figura 4.1.43: Espectros de Raman das amostras HMCM-22 (a), 1Mo/HMCM-22 (b), 2Mo/HMCM-22 (c) e 5Mo/HMCM-22 (d).....	115
Figura 4.1.44: Perfis de formação de H ₂ O e CO durante a síntese das amostras 1Mo ₂ C/HZSM-5(a); 2Mo ₂ C/HZSM-5 (b) e 5Mo ₂ C/HZSM-5 (c) a 650°C/2h.....	117
Figura 4.1.45: Perfis de formação de H ₂ O e CO durante a síntese das amostras 1Mo ₂ C/HMCM-22 (a); 2Mo ₂ C/HMCM-22 (b) e 5Mo ₂ C/HMCM-22 (c) a 650°C/2h.....	117
Figura 4.1.46: Dessorção a temperatura programada de CO das amostras 1Mo ₂ C/HZSM-5 (a); 2Mo ₂ C/HZSM-5 (b) e 5Mo ₂ C/HZSM-5.....	120
Figura 4.1.47: Dessorção a temperatura programada de CO das amostras 1Mo ₂ C/HMCM-22 (a); 2Mo ₂ C/HMCM-22 (b) e 5Mo ₂ C/HMCM-22.....	120
Figura 4.2.1: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 (X _{ETOH} ≈ 40 %, T= 200 °C, WHSV= 6,5 g _{EtOH} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ , p _{EtOH} = 0,12 atm).....	122
Figura 4.2.2: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 (X _{ETOH} = 100 %, T= 300 °C, WHSV= 6,5 g _{EtOH} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ , p _{EtOH} = 0,12 atm).....	122
Figura 4.2.3: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 (X _{ETOH} = 100 %, T= 400 °C, WHSV= 6,5 g _{EtOH} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ , p _{EtOH} = 0,12 atm).....	123
Figura 4.2.4: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 (X _{ETOH} = 100 %,T= 500 °C, WHSV= 6,5 g _{EtOH} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ , p _{EtOH} = 0,12 atm).....	123
Figura 4.2.5: Esquema proposto para a conversão do etanol em hidrocarbonetos. Fonte: INABA <i>et al.</i> (2006).	126
Figura 4.2.6: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 (X _{ETOH} = 100 %, T= 500 °C, WHSV= 6,5 g _{EtOH} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ , p _{EtOH} = 0,04 atm).....	127
Figura 4.2.7: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 (X _{ETOH} = 100 %, T= 500 °C, WHSV= 6,5 g _{EtOH} g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹ , p _{EtOH} = 0,20 atm).....	128

Figura 4.2.8: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100 \%$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,35 \text{ atm}$).....	129
Figura 4.2.9: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100 \%$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 0,65 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	132
Figura 4.2.10: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100 \%$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 65 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	133
Figura 4.2.11: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100 \%$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 165 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	133
Figura 4.2.12: Distribuição dos produtos em função do tempo espacial para a amostra HZSM-5 (Tempo = 10 min, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ e $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	135
Figura 4.2.13: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100 \%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	138
Figura 4.2.14: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 (AO) ($X_{\text{EtOH}} = 100 \%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	138
Figura 4.2.15: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}} = 100 \%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	139
Figura 4.2.16: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HMCM-22 (AO) ($X_{\text{EtOH}} = 100 \%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	139
Figura 4.2.17: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HITQ- 2 ($X_{\text{EtOH}} = 100 \%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	140
Figura 4.2.18: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100 \%$, $\text{WHSV} = 0,65 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	146

Figura 4.2.19: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 0,65 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	146
Figura 4.2.20: Espectros de Raman das amostras HZSM-5 (a) e HMCM-22 (b) após os testes catalíticos.....	148
Figura 4.2.21: Perfil de TPD de etanol da amostra HZSM-5: (a) etanol ($m/z=46$); (b) éter etílico ($m/z=59$); (c) eteno ($m/z= 24/10$); (d) água ($m/z=18$).	150
Figura 4.2.22: Perfil de TPD de etanol da amostra HMCM-22: (a) etanol ($m/z=46$); (b) éter etílico ($m/z=59$); (c) eteno ($m/z= 24/10$); (d) água ($m/z=18$).	151
Figura 4.2.23: Espectros de DRIFTS da Região 1 da amostra HZSM-5. Onde: (1) tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ (a) corrente de etanol a $40\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min; (b) câmara fechada a $100\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$; (c) câmara fechada a $150\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$; (d) câmara fechada a $200\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$; (e) câmara fechada a $250\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$; (f) câmara fechada a $300\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$; (g) câmara fechada a $400\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$; (h) câmara fechada a $500\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$	154
Figura 4.2.24: Espectros de DRIFTS da Região 1 da amostra HMCM-22. Onde: (1) tratamento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}/1\text{h}$ (a) corrente de etanol a $40\text{ }^\circ\text{C}$ durante 30 min; (b) câmara fechada a $100\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$; (c) câmara fechada a $150\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$; (d) câmara fechada a $200\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$; (e) câmara fechada a $250\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$; (f) câmara fechada a $300\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$; (g) câmara fechada a $400\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$; (h) câmara fechada a $500\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ min}$	154
Figura 4.2.25: Espectros de DRIFTS das Regiões 2 e 3 para a amostra HZSM-5 a $500\text{ }^\circ\text{C}$: (a) corrente de He/etanol (30 mL min^{-1}) após 1 min de reação;(b) 5 min; (c) 15 min; (d) 30 min; (e) 1 h.	161
Figura 4.2.26: Espectros de DRIFTS das Regiões 2 e 3 para a amostra HMCM-22 a $500\text{ }^\circ\text{C}$: (a) corrente de He/etanol (30 mL min^{-1}) após 1 min de reação;(b) 5 min; (c) 15 min; (d) 30 min; (e) 1 h.	163

Figura 4.2.27: Espectros de DRIFTS das Regiões 2 e 3 para a amostra HITQ-2 a 500 °C: (a) corrente de He/etanol (30 mL min ⁻¹) após 1 min de reação;(b) 5 min; (c) 15 min; (d) 30 min; (e) 1 h.....	164
Figura 4.2.28: Espectros de DRIFTS das Regiões 2 e 3 para a amostra HZSM-5 (AO) a 500 °C: para a amostra (a) corrente de He/etanol (30 mL min ⁻¹) após 1 min de reação;(b) 5 min; (c) 15 min; (d) 30 min; (e) 1 h.....	165
Figura 4.2.29: Espectros de DRIFTS das Regiões 2 e 3 para a amostra HMCM-22 (AO) a 500 °C: (a) corrente de He/etanol (30 mL min ⁻¹) após 1 min de reação;(b) 5 min; (c) 15 min; (d) 30 min; (e) 1 h.....	165
Figura 4.2.30: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}}= 100 \%$, $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}=6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	167
Figura 4.2.31: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 1Mo ₂ C/HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}}= 100 \%$, $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}=6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	167
Figura 4.2.32: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 2Mo ₂ C/HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}}= 100 \%$, $\text{WHSV}=6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	168
Figura 4.2.33: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 5Mo ₂ C/HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}}= 100 \%$, $\text{WHSV}=6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	168
Figura 4.2.34: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}}= 100 \%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	169
Figura 4.2.35: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 1Mo ₂ C/HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}}= 100 \%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	169
Figura 4.2.36: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 2Mo ₂ C/HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}}= 100 \%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	170

Figura 4.2.37: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 5Mo ₂ C/HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	170
Figura 4.2.38: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 2,1 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	172
Figura 4.2.39: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 2Mo ₂ C/HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 2,1 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	173
Figura 4.2.40: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 5Mo ₂ C/HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 2,1 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	173
Figura 4.2.41: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 2,1 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	174
Figura 4.2.42: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 2Mo ₂ C/HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 2,1 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	174
Figura 4.2.43: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 5Mo ₂ C/HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 2,1 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).....	175

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Seletividade dos catalisadores estudados na conversão de etanol e densidade de sítios ácidos dos mesmos nos 50 minutos de reação. Fonte: INABA <i>et al.</i> (2006).	37
Tabela 2.2: Resumo dos parâmetros avaliados na conversão de etanol.	45
Tabela 3.1: Codificação das amostras precursoras dos carbetos de molibdênio suportados.....	56
Tabela 3.2: Codificação das amostras carburadas.....	57
Tabela 3.3: Composição da mistura gasosa padrão.....	73
Tabela 4.1.1: Composição química das zeólitas.....	74
Tabela 4.1.2: Características texturais das amostras.	85
Tabela 4.1.3: Composições molares estabelecidas por EDS (valores semi-quantitativos), XPS e por FRX.	91
Tabela 4.1.4: Densidade total e distribuição de força ácida dos sítios.	93
Tabela 4.1.5: Teor de Mo (% m/m) incorporado nas zeólitas HZSM-5 e HMCM-22.....	104
Tabela 4.1.6: Caracterização textural das amostras na forma óxido.	107
Tabela 4.1.7: Valores de energia da borda de absorção (B.A.) e do número de coordenação (N.C.) das amostras suportadas em HZSM-5 e HMCM-22.	114
Tabela 4.1.8: Valores de quimissorção de CO determinados <i>in situ</i> para os catalisadores sintetizados por TPC.....	119
Tabela 4.2.1: Distribuição dos produtos (% molar) em função da temperatura de reação para a amostra HZSM-5 (Tempo=10 min, $p_{\text{EtOH}}=0,12$ atm e $\text{WHSV}= 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$).	124
Tabela 4.2.2: Distribuição dos produtos (% molar) em função da pressão parcial do etanol para a amostra HZSM-50 (Tempo =10min, $p_{\text{EtOH}}=0,12$ atm, $\text{WHSV}= 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	129
Tabela 4.2.3: Distribuição dos produtos de reação (% molar) para as amostras HZSM-5, HZSM-5 (AO), HMCM-22, HMCM-22 (AO) e HITQ-2 após 10 min e 4,5 h	137

Capítulo 1

Introdução

A instabilidade nos preços do petróleo e a baixa disponibilidade de matéria prima tradicional (gás natural, nafta petroquímica), aliadas à necessidade de preservação da natureza e à redução de emissões, têm incentivado a indústria petroquímica a buscar matérias primas provenientes de fontes renováveis. Neste contexto, destaca-se o etanol como uma alternativa promissora para ser utilizada na obtenção de produtos petroquímicos.

Países como o Brasil, que têm amplas áreas cultivadas com cana-de-açúcar, podem produzir facilmente o etanol por processos fermentativos e que pode ser diretamente convertido em hidrocarbonetos, particularmente em olefinas leves (eteno e propeno) e aromáticos que, por sua vez, são matérias-primas básicas para a indústria petroquímica. Além disso, o etanol pode ser obtido também a partir da hidrólise ácida ou enzimática da celulose do bagaço da cana-de-açúcar. Nesse processo, denominado de etanol de segunda geração, o bagaço da cana-de-açúcar passa por uma etapa de lavagem e pré-tratamento e com o uso de enzimas ou ácidos minerais a celulose é transformada em glicose, a partir da qual é obtido o etanol.

Em virtude de sua característica renovável, a utilização do etanol em processos catalíticos para a obtenção de hidrocarbonetos, particularmente aqueles que são matérias-primas básicas para a indústria petroquímica (olefinas e aromáticos) vem sendo objeto de estudo das comunidades acadêmica e industrial.

A conversão de etanol em hidrocarbonetos pode, num futuro próximo, se constituir numa opção para indústria petroquímica reduzir suas emissões de carbono, dentro dos objetivos acordados entre diversos países através do protocolo de Kyoto para a redução de gases poluentes geradores do efeito estufa. A indústria petroquímica utiliza como carga principalmente a nafta produzida através dos processos de refino, sendo tais processos responsáveis por elevados índices de poluição.

Uma outra questão, não menos importante, se refere ao alto consumo energético requerido no processo de craqueamento com vapor (*steam crackers*) para obtenção de olefinas, onde são necessárias temperaturas ordinárias entre 800 e 1000 °C para o craqueamento da carga.

No que se refere aos catalisadores empregados na transformação do etanol, a literatura científica relata especialmente o uso da zeólita de poros médios HZSM-5 (CHANG e SILVESTRI 1997; WHITCRAFT *et al.*, 1983; CHOUDHARY *et al.*, 1984; CHOUDHARY *et al.*, 1985; COSTA *et al.*, 1995; VAN MAO *et al.*, 1987; CHOUDHURY *et al.*, 1990; BUN *et al.*, 1990; SONG *et al.*, 2009). Os resultados reportados indicam que a seletividade da reação depende de diversos fatores como, por exemplo, concentração e força dos sítios ácidos de Brønsted, estrutura da zeólita e condições de reação. O aumento na densidade de sítios ácidos, alcançada pela redução da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) da zeólita, tende a favorecer não só a formação dos hidrocarbonetos aromáticos (BTX), mas também a formação de propeno, enquanto que o aumento desta razão favorece a formação de eteno (SONG *et al.*, 2009). Além disso, mudanças no sistema catalítico como, por exemplo, a incorporação de cátions metálicos por troca iônica ou mesmo a impregnação com óxidos ou carbeto de metais de transição podem melhorar a seletividade a propeno e a aromáticos. Particularmente no caso destes últimos, a literatura aponta a impregnação da zeólita HZSM-5 com carbeto de molibdênio como uma alternativa potencialmente interessante para aumentar a seletividade a BTX.

Numa outra vertente, o emprego da zeólita HMCM-22, também de poros médios, porém com um sistema de poros bem diferente da HZSM-5 poderia conduzir a um aumento da seletividade aos produtos de interesse.

A HMCM-22 possui uma estrutura formada por dois sistemas de canais que, diferentemente da HZSM-5, não se interconectam. Um dos sistemas de canais é sinuoso e tem um diâmetro efetivo de $4,0 \times 5,9 \text{ \AA}$. O outro sistema de canais é formado por cavidades (diâmetro interno de $7,1 \text{ \AA}$ e altura $18,2 \text{ \AA}$) com anéis de 12 membros e conectadas por anéis de 10 membros, com diâmetro médio de $4,0 \times 5,4 \text{ \AA}$. Assim, com essas dimensões, as cavidades possuem espaço para abrigar moléculas grandes. Por outro lado, a difusão dos reagentes e/ou produtos é limitada pelo acesso aos anéis de 10 membros ($4,0 \times 5,4 \text{ \AA}$) (LAWTON *et al.*, 1998; DIAZ *et al.*, 2006; MIN *et al.*, 2010) .

Um outro aspecto importante a ser levado em conta no efeito catalítico global da zeólita HMCM-22 é que cada cavidade é conectada a outras seis cavidades formando um arranjo hexagonal e, desta forma, este sistema de poros apresenta restrições difusionais interessantes para serem estudadas. Além disso, na superfície dos cristais existem semicavidades abertas com o formato de meia taça ($\frac{1}{2}$ taças externas) (LAWTON *et al.*, 1998; DIAZ *et al.*, 2006; MIN *et al.*, 2010).

Verifica-se, assim, que a estrutura porosa da zeólita HMCM-22 é complexa e combina característica de zeólitas de poros médios e grandes. É importante destacar que uma molécula reagente que se difunde pelos canais de 10 membros (4,0 x 5,9 Å) não pode passar para o segundo sistema de canais formado pelas cavidades de 12 membros de um mesmo cristal e vice versa. Assim, a seletividade dos produtos na reação é uma combinação das seletividades individuais obtidas em cada sistema de canais.

Diante deste panorama, o presente trabalho teve como objetivo o estudo da conversão catalítica do etanol em hidrocarbonetos que possam ser usados como matéria-prima na indústria petroquímica. Dentre estes, aqueles de maior interesse são propeno e aromáticos. Muito embora o eteno seja um importante petroquímico básico, não houve o interesse em pesquisar catalisadores que direcionem para a formação deste composto, pelo fato da transformação de etanol em eteno já ser um processo bem estabelecido industrialmente. Além disso, estudos recentes demonstraram que o eteno pode ser obtido com alta seletividade a partir do etanol diretamente nas unidades de FCC, sem investimentos adicionais, pelo co-processamento do etanol com a carga do processo (PINHO *et al.*, 2008). Como catalisadores foram estudadas as zeólitas HZSM-5 e HMCM-22, que apresentam diferenças marcantes em suas estruturas porosas e propriedades ácidas.

No caso da HZSM-5, os sítios ácidos encontram-se distribuídos tanto no sistema de canais retilíneos quanto nos sinuosos, que possuem dimensões similares e são interconectados, e ainda na superfície externa dos cristais. Já na HMCM-22, os sítios ácidos distribuem-se entre os dois sistemas de poros que não são interligados: o primeiro, formado pelas grandes cavidades, e o segundo, pela rede de poros sinuosos, existindo, ainda, os sítios superficiais confinados nas ½ taças externas.

Sendo assim, estudo do efeito da localização dos sítios ácidos (nas cavidades, nos poros médios e nas semicavidades) sobre a natureza dos produtos formados na HMCM-22 permitiria identificar o papel de cada um deles na reação de transformação do etanol. Para isso foram realizadas modificações pós-síntese da zeólita HMCM-22. Uma destas modificações consistiu na deslaminação da zeólita HMCM-22.

A zeólita resultante dessa modificação (estrutura HITQ-2) deixa de apresentar o sistema de canais formado pelas grandes cavidades, permitindo que seja estudado o efeito dos sítios localizados nos canais sinuosos e nas ½ taças externas da zeólita sobre a formação dos produtos (CORMA *et al.*, 2000; NARKHEDE *et al.*, 2009). Adicionalmente, a zeólita HMCM-22 foi desaluminizada com ácido oxálico, visando

promover a sua desaluminização superficial, eliminando os sítios ácidos presentes nas $\frac{1}{2}$ taças externas, possibilitando estudar a contribuição destes sítios na conversão de etanol em hidrocarbonetos, já que após o processo de desaluminização, a estrutura porosa da zeólita HMCM-22 apresenta sítios localizados nas grandes cavidades e nos canais sinuosos.

Além disso, visando favorecer a produção de hidrocarbonetos aromáticos foi estudado também o efeito da incorporação de três teores de carbeto de molibdênio (1, 2 e 5 %) sobre a atividade e a seletividade das zeólitas HZSM-5 e HMCM-22. Essa etapa do trabalho teve por objetivo avaliar a possibilidade do Mo_2C atuar como um agente desidrogenante para o eteno, o que resultaria numa série de diferentes intermediários que posteriormente seriam convertidos em aromáticos.

Os catalisadores estudados foram caracterizados quanto às suas propriedades físicas, químicas e texturais, de modo a poder correlacioná-las com o seu desempenho catalítico. Buscou-se, assim, as condições mais adequadas à formação dos produtos de interesse, através da seleção do catalisador mais eficiente e da avaliação da influência das condições experimentais, tais como temperatura, pressão parcial de etanol e velocidade espacial.

Um outro aspecto não menos importante contemplado no presente trabalho relacionou-se ao mecanismo da reação de transformação do etanol em hidrocarbonetos. A busca na literatura indica poucos relatos sobre o tema, sendo que as propostas existentes baseiam-se nas análises dos efeitos das condições experimentais sobre a distribuição dos produtos de reação. Assim, através do acompanhamento da reação no nível da superfície do catalisador utilizando-se a espectroscopia no infravermelho *in situ* associada a informações obtidas pela técnica de dessorção a temperatura programada de etanol (TPD de etanol), buscou-se investigar as etapas envolvidas na transformação do etanol bem como discutir a natureza das espécies adsorvidas nos sítios ativos do catalisador.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 Utilização do etanol

Na década de 70, como resposta à primeira grande crise do petróleo, o governo brasileiro iniciou um ousado programa de substituição aos derivados de petróleo, o PROALCOOL. O grande mérito desse programa, apesar de diversas crises, foi o de integrar o álcool à matriz energética brasileira, de forma que atualmente o etanol é utilizado principalmente como combustível automotivo.

No início, o objetivo claro era reduzir a dependência brasileira aos derivados de petróleo. Hoje em dia existe, também, um forte componente ambiental envolvido, no sentido de reduzir as emissões de gases que provocam o efeito estufa. O fato é que, seja por efeito de pressões ambientais ou puramente econômicas, o consumo do etanol como combustível automotivo no Brasil já corresponde à metade do consumo de gasolina. Dados contidos no Relatório do Balanço Energético Nacional de 2013, da Empresa de Pesquisa Energética, ligada ao Ministério das Minas e Energia, indicaram que, em 2012, a participação do etanol na matriz energética brasileira foi de cerca de 4,2 %. (EPE, 2013).

Em outras áreas o etanol também começa a despontar como substituto importante aos derivados tradicionais de petróleo. Devido aos riscos geopolíticos decorrentes da dependência do petróleo de países politicamente instáveis e aos compromissos mais sólidos com a questão ambiental desde a assinatura do Protocolo de Kyoto, tem se verificado não só um crescente interesse nas fontes alternativas de energia, mas também um revigoramento das pesquisas visando à inclusão do etanol como matéria-prima para a indústria petroquímica.

A Braskem, por exemplo, inaugurou em 2010 sua planta de produção de eteno obtido unicamente a partir de etanol proveniente de fontes renováveis, que segue então para unidades de polimerização com capacidade de produzir 200 mil ton/ano de polietileno (polietileno verde). O consumo anual da Braskem é de cerca 70 milhões de litros de etanol, o que corresponde a algo em torno de 2 % da produção brasileira.

A rota de transformação do etanol em eteno via desidratação do álcool é um processo bem conhecido e estabelecido. No passado, devido à farta e fácil disponibilidade do petróleo a preços relativamente baixos, este processo foi relegado a

um segundo plano em favor daqueles que faziam uso de matérias primas oriundas do petróleo como, por exemplo, a nafta. Desse modo, através do processo de craqueamento a vapor (*steam cracker*) obtêm-se os principais petroquímicos básicos (eteno e propeno). Este processo tem como característica o elevado consumo de energia devido ao emprego das altas temperaturas necessárias para promover as reações de craqueamento, as quais envolvem quebras de ligação para produção de olefinas.

Desde os trabalhos pioneiros de CHANG *et al.* (1977) sobre obtenção de hidrocarbonetos a partir de compostos oxigenados tais como metanol e etanol, o uso de catalisadores para promover a obtenção de olefinas tem sido extensivamente estudado. O processo denominado MTO (*methanol to olefins*) utilizado para a obtenção de olefinas a partir de metanol é comercialmente disponível desde meados da década de 90 (CHEN *et al.*, 2005).

A transformação de etanol em compostos olefínicos, através do processo denominado ETO (*ethanol to olefins*), tem recebido atenção especial por parte da comunidade acadêmica.

2.2 Processos de produção de etanol

O etanol produzido pelo modo tradicional, tanto a partir de biomassa açucarada como a amilácea, é denominado etanol de primeira geração. Já as tecnologias de segunda geração são aquelas que fazem uso de matérias primas que não competem com a produção de alimentos como, por exemplo, os resíduos lignocelulósicos (e.g., bagaço de cana) e encontram-se atualmente em fase de desenvolvimento. Dessa forma, a produção de etanol, utilizando o bagaço da cana, através de processos enzimáticos, é um processo promissor em desenvolvimento para a produção de etanol (ROSA e GARCIA, 2009). Na Figura 2.1 estão esquematizados os principais processos de produção do etanol.

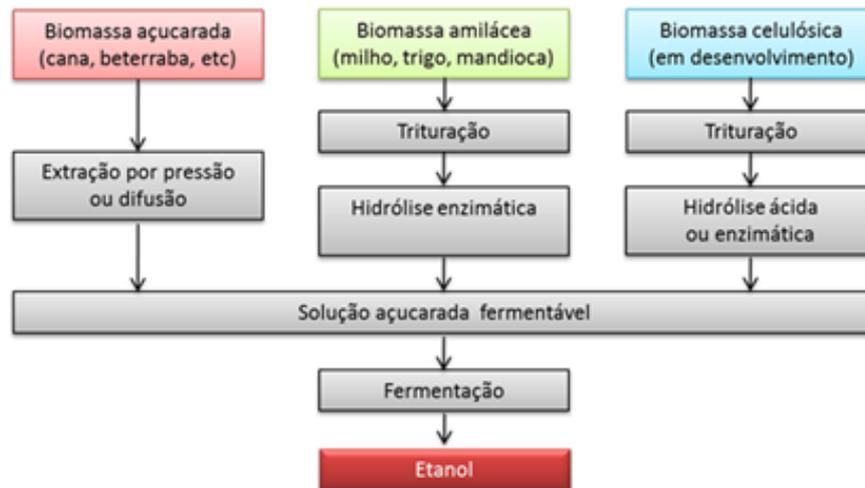


Figura 2.1: Rotas tecnológicas para a obtenção de etanol (BNDES, 2008).

Diversos tipos de biomassa têm sido utilizados na produção de etanol, destacando-se a cana-de-açúcar, a beterraba, o milho, a mandioca e o trigo. Dependendo do tipo de biomassa utilizada, a produtividade de etanol de primeira geração por hectare varia bastante. No Brasil, o processo de fabricação do etanol se dá através da fermentação da cana-de-açúcar. Já nos Estados Unidos o milho é a principal matéria prima para obtenção do etanol. Enquanto que a produtividade média do etanol brasileiro é de cerca de 6500 L/hectare, nos Estados Unidos situa-se em torno de 3400 L/hectare, a partir do milho e, na Europa, é de 5500 L/hectare com o uso da beterraba.

2.3 Panorama mundial e brasileiro do etanol

O mercado mundial de etanol encontra-se em seu estágio inicial de amadurecimento. Atualmente, a produção mundial concentra-se em apenas dois países, Brasil e Estados Unidos, que produzem cerca de 80 % do total mundial (CHEMSYSTEMS, 2010). No ano de 2011 foram produzidos 84,5 bilhões de litros de etanol de primeira geração através, principalmente da fermentação de matérias-primas fornecida pela agricultura (cana de açúcar e milho) (GRFA, 2010).

O início do cultivo da cana-de-açúcar no Brasil data de 1533, com a chegada das primeiras mudas provenientes da Ilha da Madeira. Desde então ocupa lugar de destaque no cenário socioeconômico brasileiro. No início havia somente o interesse na obtenção do açúcar; porém, mais recentemente, favorecido pelos apelos ambientais

na busca por combustíveis ambientalmente mais limpos e renováveis, ganhou interesse também a obtenção do etanol para fins automotivos (IPEA, 2010).

Segundo estimativa do Ministério da Agricultura do Brasil para a safra 2012/2013 espera-se um total de 23,4 bilhões de litros de etanol contra os 22,7 bilhões da safra anterior (Figura 2.2). É importante notar que a produção brasileira de etanol até o ano 2000 situava-se historicamente num patamar de 13 bilhões de litros, mas nos últimos dez anos experimentou um crescimento vertiginoso.

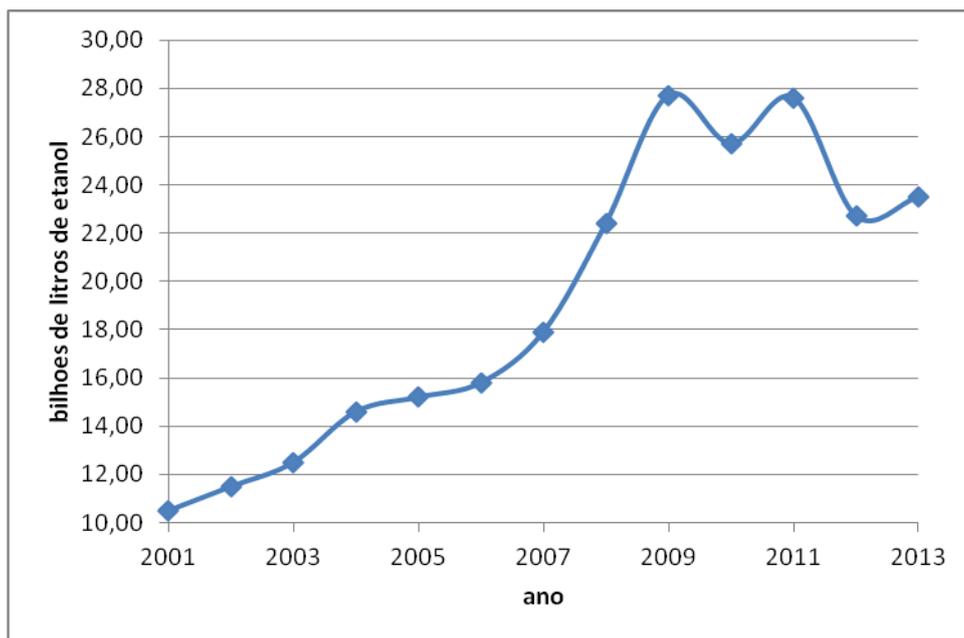


Figura 2.2: Produção brasileira de etanol. Fonte: DCAA/SPAE/MAPA

2.4 Importância econômica das olefinas e aromáticos

A indústria petroquímica tem como característica ser cíclica e Commoditizada. Os grandes investimentos realizados na ampliação da capacidade produtiva levam a um desbalanceamento entre oferta e demanda, o que traz como consequência a redução nos preços futuros (BNDES, 2010). O fato de trabalhar com componentes que são commodities, tanto a montante quanto a jusante, como por exemplo, a nafta e o eteno, respectivamente, traz a dificuldade adicional de pouca margem de lucro.

As olefinas e aromáticos são as matérias primas básicas da indústria petroquímica e dentre elas, eteno, propeno, butadieno e os BTX (benzeno, tolueno e xilenos) são as mais importantes no contexto econômico mundial. O eteno é o petroquímico básico produzido em maior quantidade, seguido pelo propeno. Estima-se que no ano de 2009 (CHEMSYSTEMS, 2010) no mundo inteiro foram consumidos

cerca de 630 milhões de toneladas de matéria-prima na obtenção de olefinas e aromáticos. A Figura 2.3 apresenta a distribuição percentual das principais matérias-primas utilizadas na obtenção dos petroquímicos básicos, sendo a nafta e o gás natural as principais fontes. Largamente dependente da indústria petrolífera, a disponibilidade e volatilidade dos preços são os principais fatores que influenciam tais insumos convencionais.

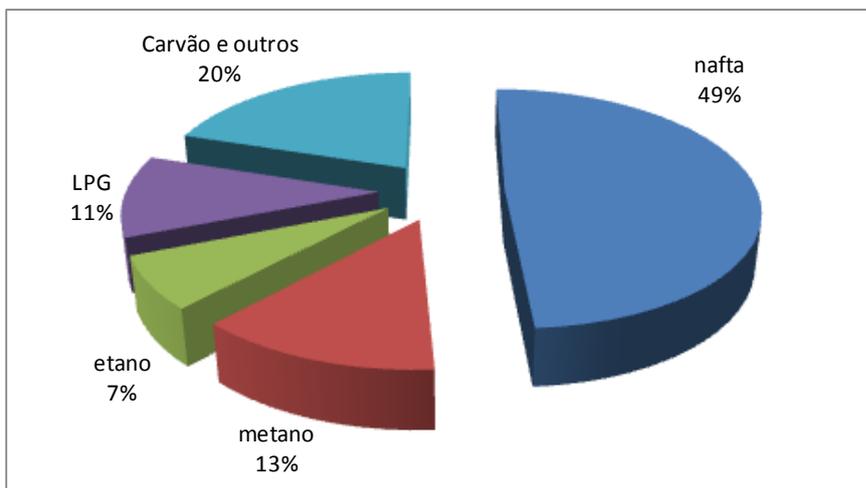


Figura 2.3: Principais matérias primas para obtenção de petroquímicos (CHEMSYSTEMS, 2010).

Cerca de 80 % da produção de olefinas e quase a totalidade do eteno produzido mundialmente são obtidos via craqueamento a vapor (*steam cracker*), sendo que neste processo podem ser utilizados tanto a nafta quanto o gás natural como insumos. Dependendo do tipo de hidrocarboneto utilizado, obtêm-se diferentes rendimentos. Na Figura 2.4, apresenta-se o rendimento típico de produtos em função da matriz de insumo (nafta ou etano) utilizada no processamento via craqueamento a vapor. O segundo petroquímico básico mais importante, o propeno, é obtido a partir do refino tradicional do petróleo (aproximadamente 33 %) e do craqueamento a vapor (67 % restantes).



Figura 2.4: Rendimento típico de petroquímicos em função da matéria prima utilizada. Fonte: <http://www.braskem.com.br>

Em geral, cerca de 60 % de todo o eteno produzido em uma refinaria é destinado à produção de polietileno (PEAD, 28 %; PEBD, 16 %; PELBD 16 %), 14 % à produção do óxido de eteno e, o restante, à produção do estireno (7 %) e outros compostos.

A principal aplicação do propeno é na produção do polipropileno, a qual demanda mais de 60 % do total produzido, sendo o restante utilizado principalmente na obtenção da acrilonitrila, óxido de propileno e cumeno. Já os BTX (benzeno, tolueno e misturas dos xilenos) são os aromáticos mais importantes, sendo 50 % da produção de benzeno utilizada na obtenção do estireno, 20 % na fabricação do cumeno e cerca de 12 % para a obtenção do cicloexano. O restante é utilizado para a obtenção do nitrobenzeno e outros compostos. Dentre os xilenos (orto, meta e para), o p-xileno é o mais importante, sendo que 90 % de sua produção é utilizada na obtenção do PET (polietileno tereftalato).

2.5 A Indústria petroquímica

A indústria petroquímica faz uso de derivados de petróleo para a obtenção de seus produtos, tais como plásticos, borrachas, solventes, etc. As empresas na cadeia da atividade petroquímica são classificadas em indústrias de primeira, segunda e terceira geração. Com o objetivo de aproveitar os efeitos sinérgicos relacionados a questões de logística e infraestrutura, tais indústrias se agrupam em blocos, os chamados pólos petroquímicos. Deste modo, as empresas de primeira e segunda geração concentram-se e interligam suas instalações físicas para redução de custos

relacionados à movimentação e transporte de matérias primas e produtos. Já as empresas de terceira geração tendem a se concentrar próximas aos grandes centros consumidores.

Ao longo da cadeia petroquímica, as indústrias da primeira geração produzem os produtos petroquímicos básicos tais como olefinas (eteno, propeno e butadieno) e aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos) a partir dos derivados de petróleo, principalmente nafta, e do gás natural. Na segunda geração estão as indústrias encarregadas de transformar os petroquímicos básicos em produtos petroquímicos como, por exemplo, policloreto de vinila (PVC), polietilenos de alta e baixa densidade (PEAD, PEBD), polietileno tereftalato (PET), etc. As indústrias da terceira geração são as responsáveis pela fabricação de produtos destinados ao consumidor final, tais como os utensílios de plásticos e de borrachas. A Figura 2.5 esquematiza a cadeia petroquímica para o setor de plásticos.

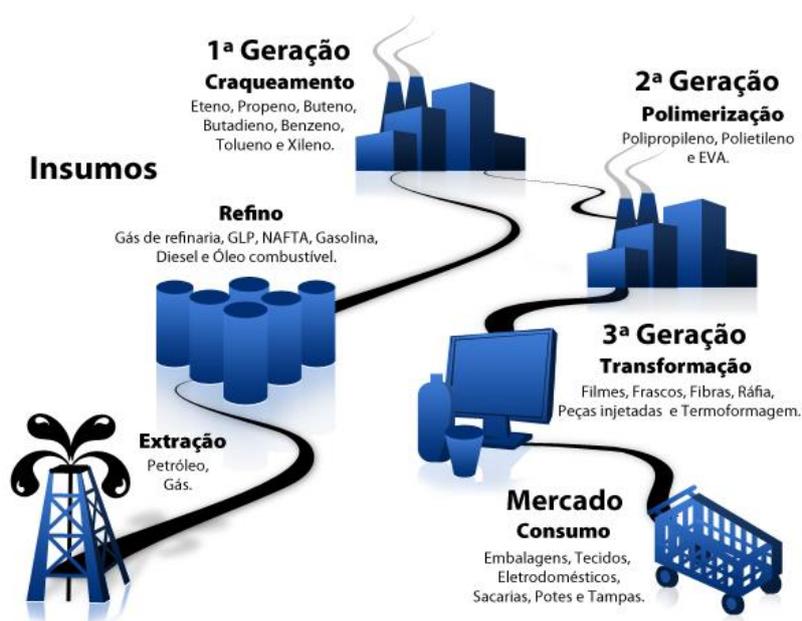


Figura 2.5: Cadeia petroquímica para a produção de plásticos. Fonte: <http://www.braskem.com.br>

2.6 Panorama petroquímico mundial: olefinas leves e aromáticos

A recente crise econômica mundial afetou de maneira significativa a produção de olefinas, diminuindo a produção de 196 milhões de toneladas em 2007 para 186 milhões em 2008 (CHEMSYSTEMS, 2009a). Estudos realizados pela CMAI (Chemical Market Associates, Inc.) indicaram que a demanda de eteno ficará abaixo da média de 4-5 % de crescimento projetado para o período de 2010-2014 e, para o propeno, o

mesmo estudo prevê uma diminuição da produção a partir de fontes tradicionais e um aumento a partir de fontes alternativas.

A despeito dessa diminuição, intensos esforços têm sido realizados para aumentar a flexibilidade operacional das plantas de craqueamento catalítico, visando reduzir a dependência da produção de olefinas a partir da nafta. Um exemplo são os processos do chamado FCC petroquímico, que visam aumentar a produção de olefinas, e diferem dos processos de FCC convencionais quanto à formulação do catalisador e às condições operacionais da unidade. Adicionalmente, processos alternativos de obtenção de olefinas têm sido sugeridos. A China inaugurou em 2010 a primeira de duas plantas petroquímicas para a obtenção de propeno a partir de carvão, via metanol (processo MTO – *methanol-to-olefins*) (CHEMSYSTEMS, 2010c).

Apesar da diminuição da demanda prevista, o eteno ainda é o petroquímico básico produzido em maior quantidade, tendo sido estimado que, em 2008, a sua produção tenha alcançado a ordem de 108 milhões de toneladas. O continente asiático é, atualmente, o maior mercado de eteno, consumindo cerca de 30 % do total produzido. Estudo realizado pela Chemsystems, (CHEMSYSTEMS, 2010b) traçou a demanda de olefinas e aromáticos (benzeno e p-xileno) até o horizonte de 2025, conforme apresentado na Figura 2.6.

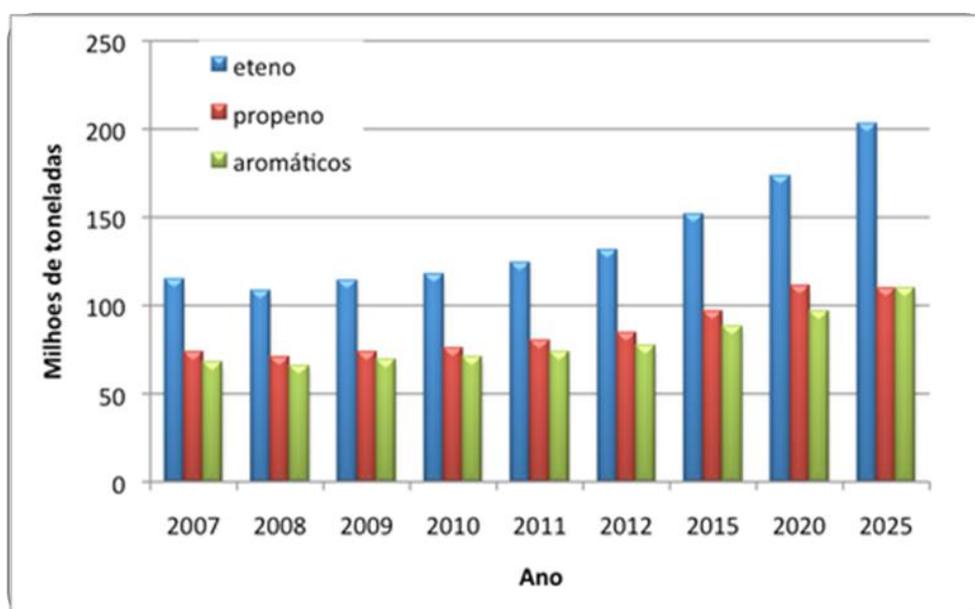


Figura 2.6: Demanda de olefinas e aromáticos até 2025. Fonte: CHEMSYSTEMS (2010b).

O propeno é o segundo petroquímico básico mais importante e sua demanda gira em torno da metade da demanda de eteno. Cerca de 66 % do propeno produzido

no mundo é obtido nas unidades de pirólise, sendo o restante produzido, principalmente, nas unidades de FCC das refinarias. Dentre as rotas alternativas para a produção de propeno citam-se a metátese de olefinas, a desidrogenação oxidativa do propano (ODH) e o processo MTO (CHEMSYSTEMS, 2010c).

2.7 Panorama petroquímico brasileiro: olefinas leves e aromáticos

A indústria química brasileira está entre as seis maiores do mundo, tendo sido o faturamento líquido no ano de 2012 estimado em cerca de US\$ 152 bilhões, de acordo com o Anuário da Indústria Química Brasileira de 2012 (ABIQUIM, 2012). No contexto mundial, o faturamento da indústria química foi estimado em cerca de US\$ 4,99 trilhões.

Uma das características da indústria petroquímica, tanto internacional quanto nacional, é o grande volume de aportes financeiros necessários para se manter a competitividade, sendo as grandes fusões um dos mecanismos que as empresas utilizam para se manter competitivas. Até o ano de 2002 o parque petroquímico brasileiro não era integrado e formado por diversas pequenas companhias. Naquele ano foi criada a BRASKEM, como resultado da união de sete empresas menores. No ano de 2007, o setor petroquímico nacional estava estruturado em torno de três centrais petroquímicas. Assim, no Sudeste operava a Petroquímica União (PQU), no Sul do Brasil operava a COPESUL e no Nordeste a COPENE/BRASKEM, no pólo petroquímico de Camaçari na Bahia.

Ao final de 2008 esta configuração já havia sofrido um reordenamento no parque petroquímico nacional, através de troca de ativos financeiros entre grandes empresas. Desta forma, a COPESUL foi incorporada à BRASKEM, e como parte da troca de ativos financeiros entre a UNIPAR (60 %) e a Petrobras (40 %), surgiu a Quattor Participações, incorporando ativos da PQU e RIOPOL. Esta nova configuração durou pouco e, no início de 2010, a Quattor foi incorporada à Braskem. Com isso a Braskem se tornou a maior petroquímica da América Latina e a 11^o maior produtora de petroquímicos no mundo (MAXIQUIM).

A consultoria especializada Chemsystems (CHEMSYSTEMS, 2010b) elaborou um estudo em 2010 mostrando a situação regional e mundial dos petroquímicos básicos. Considerando a situação brasileira, este estudo projetou crescimentos anuais de cerca de 5,4 % e 5,6 % para o eteno e o propeno conforme mostra a Figura 2.7, respectivamente, sendo reais os dados referentes aos anos de 2008 e 2009. Para o

ano de 2010 houve uma pequena retração no consumo, ainda por efeito da crise pela qual o mundo passou em 2008. De qualquer forma, estima-se que a oferta desses petroquímicos básicos seja menor do que a demanda.

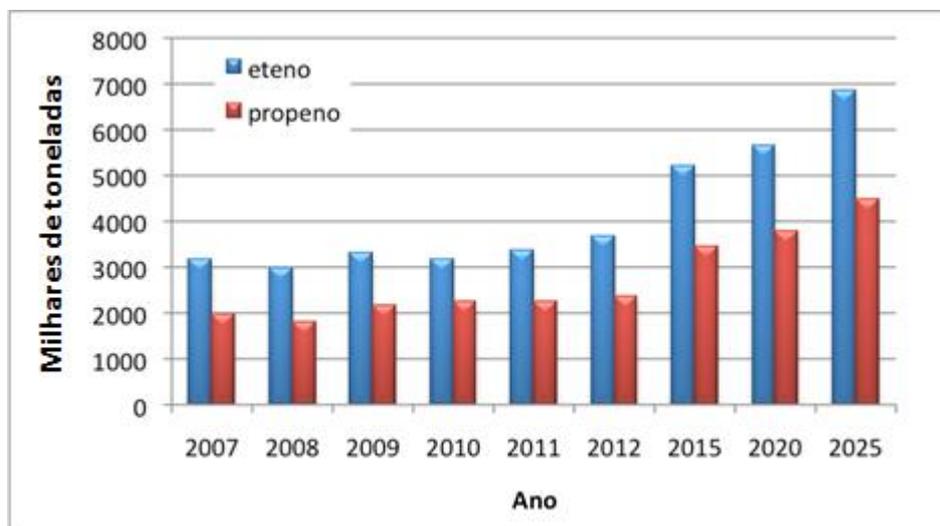


Figura 2.7: Demanda de eteno e propeno para o mercado brasileiro. Adaptado de: CHEMSYSTEMS (2010b).

A indústria petroquímica brasileira é fortemente dependente da nafta como a matéria base. No Brasil, a nafta é a principal fonte de matéria-prima utilizada pelas petroquímicas para geração de eteno e propeno sendo proveniente dos processos de refino usuais, como a destilação a pressão atmosférica. O panorama atual indica um consumo cada vez maior de eteno e propeno e uma redução na oferta de nafta oriunda das fontes usuais (refino), tendo em vista que atualmente o parque nacional de refino processa petróleos com características pesadas, que possuem baixo rendimento em nafta. Tal situação só deverá ser alterada com o processamento pleno do petróleo proveniente do pré-sal (petróleo médio), o qual atualmente ainda está em sua fase embrionária, e que deverá exigir modificações no parque de refino atual ou construção de novas refinarias, demandando tempo e capital intensivo. Desta forma, têm sido intensificadas as pesquisas no mundo com o objetivo de descobrir ou melhorar as novas rotas para obtenção de petroquímicos básicos.

Uma das ações de maior impacto nesse sentido foi a construção da planta de “eteno verde” que a Braskem inaugurou em 2010. A planta tem capacidade de produzir cerca de 200 mil toneladas de eteno verde, utilizando como matéria prima unicamente etanol obtido de cana-de-açúcar.

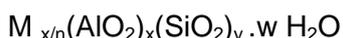
Esta ação, utilizando fontes renováveis como uma alternativa concreta para o fornecimento complementar às matérias primas tradicionais para a obtenção de petroquímicos básicos abre perspectivas para o estudo de outras rotas reacionais para a obtenção destes insumos a partir de fontes renováveis.

2.8 Zeólitas

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

Os átomos de Al e Si ocupam o centro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices dos tetraedros, originando uma estrutura microporosa que pode apresentar as mais diversas formas de acordo com o arranjo dos tetraedros. Os tetraedros AlO_4^- induzem cargas negativas na estrutura que são neutralizadas por cátions de compensação tais como Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} , H^+ ou NH_4^+ (HENRIQUES, 1994).

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



onde: M= cátion de valência n

w = número de moléculas de água por cela unitária

x+y = número total de tetraedros por cela unitária

A sua estrutura cristalina apresenta um sistema de poros e, em alguns casos, cavidades cujas dimensões, bem definidas, limitam o tamanho e a forma das moléculas que podem se difundir para o seu interior. Nestes canais estão localizados os cátions de compensação que podem ser trocados ionicamente.

Existem muitas formas de classificação das zeólitas, sendo a mais útil a que se refere ao tamanho dos poros destas estruturas, pois muitas das propriedades das zeólitas estão ligadas à sua estrutura, estando entre elas, várias propriedades catalíticas.

A transformação de etanol em hidrocarbonetos, sendo um processo catalítico, faz uso das zeólitas como catalisadores ácidos, sendo em geral, as zeólitas de poro médio, especificamente a HZSM-5 a mais estudada nesta reação.

2.8.1 Acidez das zeólitas

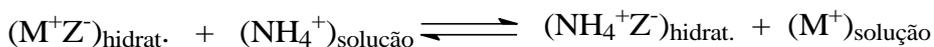
As zeólitas são conhecidas por suas propriedades ácidas as quais estão relacionadas à presença de sítios ácidos de Brønsted, de Lewis ou de ambos. A presença dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis está relacionada à forma como os átomos de Si e Al estão estruturados na rede cristalina da zeólita. Enquanto que os sítios ácidos de Brønsted são doadores de prótons, os sítios ácidos de Lewis são aceptores de elétrons e geralmente estão associados a átomos de Al em coordenação trigonal.

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

- troca iônica direta com solução ácida (HCl, HNO₃, etc.). Neste caso, apenas algumas zeólitas com alta razão Si/Al podem ser transformadas na forma protônica devido à alta estabilidade química destes materiais com o aumento da razão Si/Al



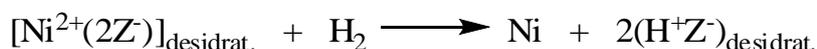
- troca iônica com íons amônio seguida de decomposição por calcinação



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



- redução de íons de metais de transição presentes na zeólita



Geralmente, o tratamento térmico influencia o estado e a localização do átomo de alumínio na estrutura da zeólita. Quando o tratamento térmico é realizado a temperaturas menores ou iguais a 500 °C, dependendo da zeólita, essencialmente sítios ácidos de Brønsted são gerados por calcinação da zeólita na forma amoniacal. Em temperaturas mais altas (acima de 500 °C), no entanto, a desidroxilação é favorecida, resultando na formação de sítios ácidos de Lewis a partir de dois sítios de Brønsted, conforme o esquema reacional na Figura 2.8 (NAGY *et al.*, 1998).

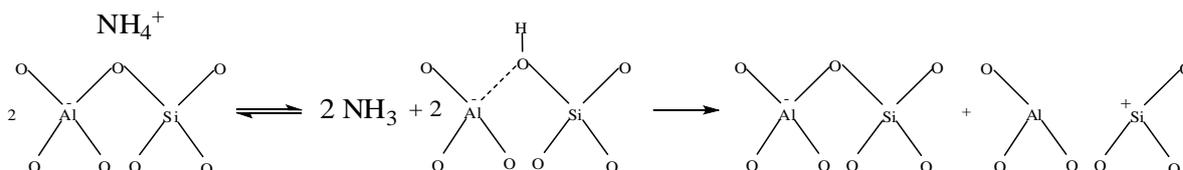


Figura 2.8: Formação de sítios ácidos de Lewis. Fonte: NAGY *et al.* (1998).

Este modelo teórico mostra a presença de dois sítios ácidos de Lewis (espécies de Al trigonal e espécies de Si⁺) e um sítio básico de Lewis (espécies de Al tetraédrico negativo). Na situação real, as espécies de Si⁺ tenderiam a se reorganizar com a saída do Al da rede. As espécies extra-rede passariam a compensar as cargas negativas da estrutura e seriam as responsáveis pela acidez de Lewis (NAGY *et al.*, 1998).

A teoria mais aceita atualmente é a que associa a acidez de Lewis à presença de átomos de alumínio com vacâncias em sua coordenação, situação que é observada quando estes se encontram fora da rede cristalina (alumínio extra-rede, ALER). Isto ocorre, geralmente, depois do processo de desaluminização. O resultado deste processo é a transformação de acidez de Brønsted em acidez de Lewis.

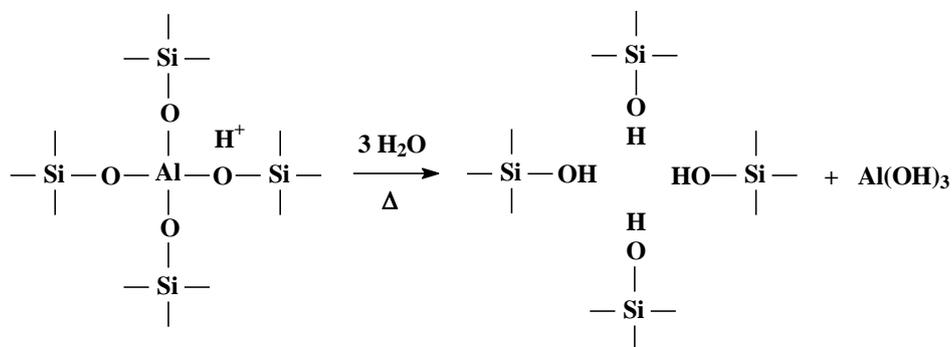


Figura 2.9: Estruturas mostrando alumínio extra-rede. Fonte: NAGY *et al.* (1998).

A densidade, a força e a localização dos sítios ácidos são parâmetros utilizados para descrever as propriedades ácidas das zeólitas. No caso dos sítios ácidos protônicos, a densidade total de sítios ácidos é função do número total de tetraedros de alumínio presentes na estrutura da zeólita, aumentando com o aumento do teor de alumínio (diminuição da SAR). Por outro lado, a força ácida destes sítios depende de uma série de fatores, tais como:

- o ângulo das ligações TOT (T = Al ou Si). Quanto maior este ângulo, maior a força ácida do sítio. Este fato explica porque os sítios protônicos da HMOR (143-180°) e da HMF1 (133-177°) são mais fortes que os da HFAU (138-147°);
- a densidade de sítios. Observa-se uma tendência de aumento na força ácida dos sítios individuais com a diminuição deste parâmetro, uma vez que dois sítios ácidos próximos podem interagir diminuindo suas forças. A situação de maior força ácida de um sítio protônico é observada quando ele se encontra na situação 0-NNN, ou seja, apresenta apenas átomos de Si na segunda esfera de coordenação;
- a taxa de troca protônica. Quanto maior a taxa de troca, maior a força ácida.

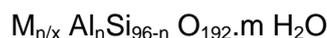
A acessibilidade aos sítios protônicos é um dos fatores determinantes da atividade de uma zeólita. Em função da estrutura microporosa das zeólitas, a maior parte deles está localizada no interior dos poros, sendo desprezível a contribuição da superfície externa. A acessibilidade aos sítios depende de sua localização e do tamanho das moléculas reagentes (GOMES *et al.*, 2006).

As zeólitas podem ser modificadas segundo diversas metodologias com o objetivo de melhorar substancialmente sua atividade e seletividade. A acidez nos aluminossilicatos pode ser controlada manipulando-se a razão Si/Al, sendo possível a obtenção de zeólitas com uma acidez de Brønsted comparável à do ácido sulfúrico. Alterações na razão Si/Al podem ser conseguidas diretamente no procedimento de síntese (isto ocorre na HZSM-5, por exemplo) ou por modificações pós-síntese via processos de desaluminização (hidrotérmicas, químicas ou ambas). Outras maneiras de modificar as características ácidas são por trocas iônicas, visando a incorporação de H⁺ ou de cátions di ou trivalentes como cátions de compensação, e por impregnação (compostos de fósforo, por exemplo).

2.8.2 Zeólita HZSM-5 (MFI)

A zeólita HZSM-5 é o membro mais importante da família pentasil e é uma zeólita sintética que possui alto teor de silício (Si/Al > 15). Esta zeólita apresenta

grande aplicação nas indústrias do petróleo, petroquímica e química fina, em função de sua alta resistência térmica e hidrotérmica e das suas propriedades ácidas e texturais (GIANETTO, 1990). É uma zeólita de poros médios, com estrutura ortorrômbica (parâmetros de cela $a = 20,07\text{Å}$, $b = 19,92\text{ Å}$ e $c = 13,42\text{ Å}$) e cela unitária contendo 96 átomos T, onde T pode ser Si ou Al (BAERLOCHER *et al.*, 2007). A fórmula de sua cela unitária pode ser definida por:



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

A estrutura cristalina da zeólita HZSM-5 resulta da união de anéis de cinco tetraedros. A associação dessas unidades conduz a cadeias que combinadas produzem lâminas que se interligam entre si. A combinação dessas lâminas forma a estrutura tridimensional da zeólita, apresentada na Figura 2.10.

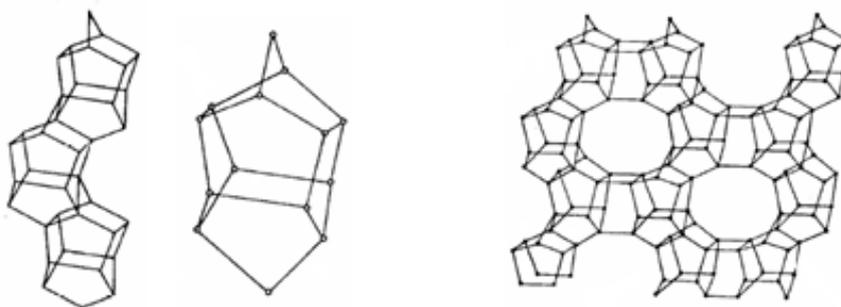


Figura 2.10: Unidades de construção da estrutura da zeólita HZSM-5. Fonte: GIANETTO (1990).

A zeólita HZSM-5 possui um sistema de canais tridimensional constituído por dois tipos de canais elípticos: os retilíneos são formados por anéis de 10 membros, com abertura de $5,6 \times 5,3\text{ Å}$, e os canais sinuosos são também formados por anéis de 10 membros, porém com abertura de $5,5 \times 5,1\text{ Å}$, que interligam os primeiros. Não possui grandes cavidades, embora as interconexões entre os canais resultem em espaços livres com cerca de 9 Å de diâmetro (Figuras 2.11 e 2.12).

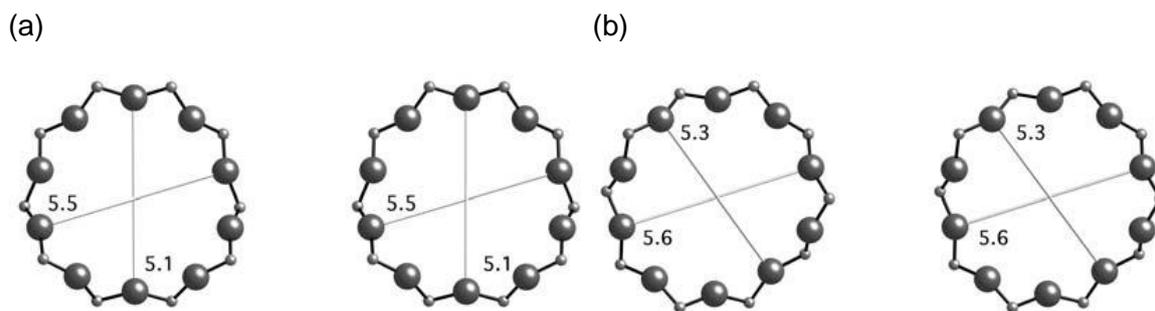


Figura 2.11: Estrutura da HZSM-5. (a) Abertura de poros formados por anéis de 10 membros vista na direção do plano [100]; (b) Abertura de poros formados por anéis de 10 membros vista na direção do plano [010]. Fonte: BAERLOCHER *et al.* (2007).

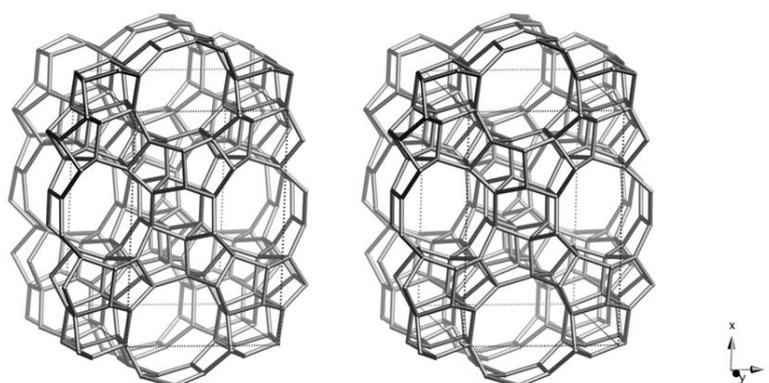


Figura 2.12: Estrutura tridimensional da HZSM-5 vista ao longo do plano [010]. Fonte: BAERLOCHER *et al.* (2007).

2.8.3 Zeólita HMCM-22

A zeólita HMCM-22 (**Mobil Composition of Matter – 22**) é uma zeólita sintética catalogada sob o código MWW pela IZA (International Zeolite Association). Esta zeólita apresenta uma estrutura complexa que foi sintetizada pela primeira vez por pesquisadores da Mobil Oil (LEONOWICZ *et al.*, 1994). Cada cela unitária, com simetria hexagonal e parâmetros $a = 14,390 \text{ \AA}$, $b = 14,390 \text{ \AA}$ e $c = 24,198 \text{ \AA}$, possui 72 átomos T. Nesta zeólita, existem dois sistemas independentes de canais, ambos acessíveis por aberturas de anéis de 10 átomos T (Si, Al). Um dos sistemas é bidimensional, formado por canais sinuosos com diâmetro efetivo de $4,0 \times 5,9 \text{ \AA}$ (Figura 2.13c). O outro sistema consiste em supercavidades com $7,1 \text{ \AA}$ de diâmetro livre, definido por um anel de 12 membros, e com altura interna de $18,2 \text{ \AA}$ (Figura 2.13d). As cavidades são interligadas por aberturas com diâmetro $4,0 \times 5,4 \text{ \AA}$ (anéis de 10 membros). Os dois sistemas não são conectados, uma vez que o sistema de

canais sinuosos está na forma de camadas e as supercavidades localizam-se entre essas camadas, conforme ilustram as Figuras 2.13 e 2.14. Além disso, pequenas cavidades (6,4 × 6,9 Å), denominadas bolsos, copos ou ½ taças, definidas por anéis de 12 membros estão localizadas na superfície externa dos cristais (Figura 2.13b).

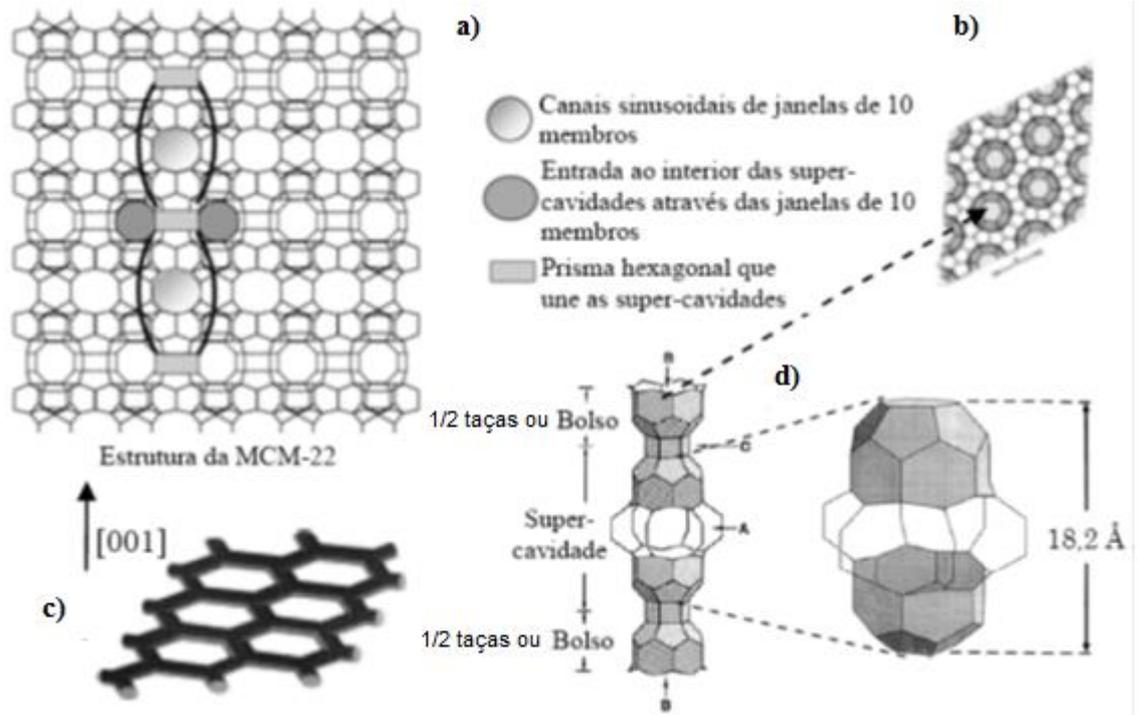


Figura 2.13: Estrutura porosa da HMCM-22; a) sistemas de canais (PERGHER *et al.*, 2003); b) bolsos externos, c) canais sinuosos, d) supercavidades (LAWTON *et al.*, 1998).

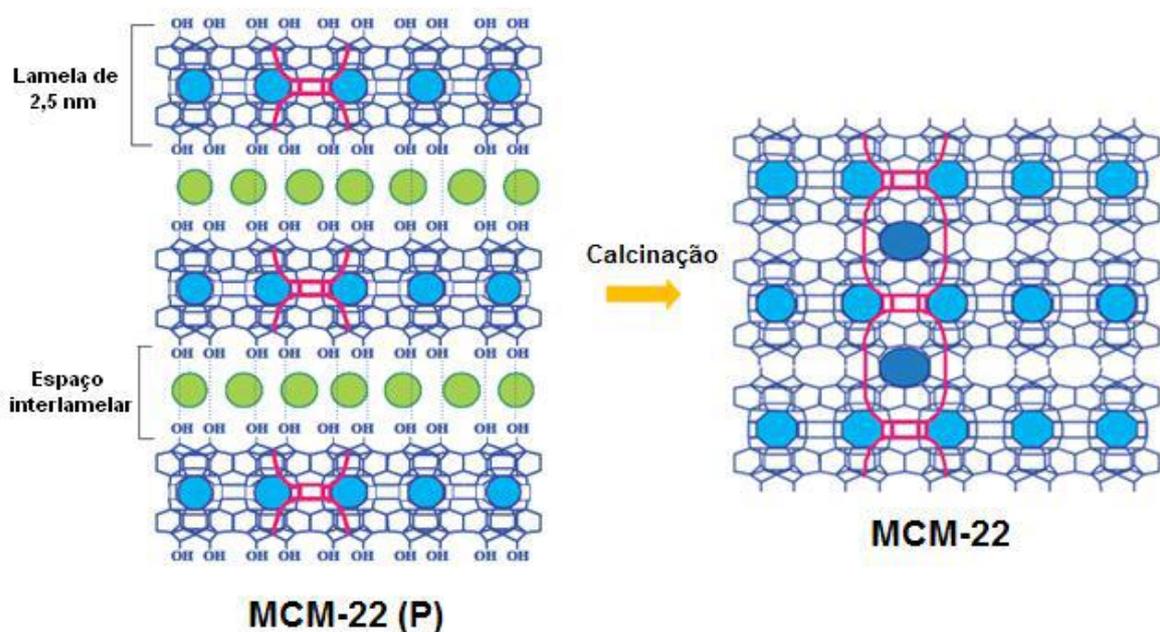


Figura 2.14: Representação esquemática da zeólita MCM-22. (●): correspondem aos anéis de 10 membros, (●): direcionador orgânico (hexametilenoimina) e (-) as semicavidades de 12 membros (DIAZ *et al.*, 2006).

A dupla porosidade confere à MCM-22 um comportamento particular na desativação, onde as supercavidades são afetadas diretamente pela deposição do coque, enquanto o sistema de canais sinuosos parece ser menos afetado pela deposição de coque. Além disso, pequenas cavidades ($6,4 \times 6,9 \text{ \AA}$), denominadas bolsos, copos ou $\frac{1}{2}$ taças, definidas por anéis de 12 membros estão localizadas na superfície externa dos cristais (MELONI *et al.*, 2001). Embora seus poros sejam acessíveis apenas por aberturas de 10 membros, a MCM-22 apresenta uma seletividade de forma intermediária entre zeólitas com aberturas de poros formadas por anéis de 10 e 12 átomos T.

Foram identificados cinco tipos de sítios catiônicos na estrutura da HMCM-22, quatro deles associados à supercavidade e um associado ao anel de 10 átomos nos canais sinuosos. A HMCM-22 possui alta estabilidade térmica, uma elevada área específica BET, superior a $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, e enorme capacidade de adsorção quando comparada a outras zeólitas (LEONOWICZ *et al.*, 1994).

A zeólita HMCM-22 foi sintetizada pela primeira vez em 1990 por pesquisadores da MOBIL (RUBIN *et al.*, 1990; LEONOWICZ *et al.*, 1994; LAWTON *et al.*, 1998), sendo normalmente preparada com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 30. Para obtenção de SAR maiores são frequentemente realizados tratamentos de desaluminização pós-síntese.

Um aspecto importante na síntese de zeólita está relacionado com a existência ou não de agitação durante a fase de cristalização sendo chamada de síntese dinâmica ou síntese estática, respectivamente. Segundo CORMA *et al.* (1995), na síntese estática de MCM-22 ocorre a formação de misturas de zeólitas ferrierita (FER) e MCM-22, ao invés da formação apenas da última.

De acordo com a literatura, existem vários fatores que afetam a formação da zeólita HMCM-22 durante o procedimento de síntese e, dentre eles, podem ser citados o direcionador, o tempo de cristalização, a temperatura e a velocidade de rotação da autoclave (CORMA *et al.*, 1995; ROLLMANN *et al.*, 1999; MARQUES *et al.*, 1999; OKUMURA *et al.*, 2002).

ROLLMANN *et al.* (1999) estudaram a influência da utilização de aminas cíclicas na síntese da zeólita HMCM-22, tendo observado que tanto a hexametilenoamina (HMI) como a hidropiperazina (HPIPZ) atuam na cristalização desta zeólita. Cálculos computacionais referentes à energia de interação entre os poros da zeólita e as aminas inseridas nestes indicaram uma boa estabilização das

aminas estudadas nos canais e cavidades da zeólita. No entanto, existem diferenças entre os canais sinuosos e as supercavidades. Segundo os autores, a HMI estaria mais fortemente ligada nos canais sinuosos do que nas supercavidades.

A respeito do tempo de cristalização, MARQUES *et al.* (1999) estudaram o efeito deste parâmetro a partir de géis preparados usando sílica Aerosil 200 e observaram a formação da zeólita HMCM-22 (SAR=30) quando o tempo de cristalização se situava entre 6 a 15 dias. Se períodos maiores fossem empregados, o material final era composto por uma mistura de ferrierita e α -quartzo.

MARQUES *et al.* (1999) também estudaram a influência da temperatura durante o período de cristalização tendo observado que, quando foi empregada a temperatura ambiente, ocorreu a formação da zeólita HMCM-49, porém em temperaturas em torno de 60 °C foi possível verificar a formação da HMCM-22. A influência da velocidade de rotação da autoclave foi estudada por OKUMURA *et al.* (2002), os autores variaram este parâmetro entre 0,15 e 60 rpm. A cristalização dos géis com SAR igual a 15 foi realizada num período de 4 dias. Os resultados mostraram que os materiais obtidos foram: amorfos (0 rpm), HMCM-22 (15 rpm) e HZSM-5 (60 rpm).

2.8.4 Zeólita HITQ-2

Com o objetivo de obter um material com sítios ativos mais acessíveis, foi proposta a deslaminação do precursor na forma lamelar da zeólita MCM-22 resultando, assim, na zeólita ITQ-2. A zeólita foi sintetizada pela primeira vez em 1997 e patenteada pelo Instituto de Tecnologia Química da Universidade de Valência na Espanha. Este material difere da MCM-22 por apresentar somente um sistema de canais, de 10 membros, e as $\frac{1}{2}$ taças ou semicavidades na superfície das lamelas. Essas semicavidades apresentam seletividade geométrica e são ativas na conversão de moléculas mais volumosas.

A ITQ-2 é formada por lâminas individuais de aproximadamente 2,5 nm de espessura que proporcionam ao material uma elevada área externa. Tais lâminas são constituídas por uma distribuição hexagonal de semicavidades em ambos os lados de cada lâmina. Estas semicavidades têm um diâmetro de 0,7 x 0,7 nm e são constituídas por anéis de 12 membros, localizados na superfície da lamela, que se ligam no centro da camada por um anel duplo de 6 membros, conforme ilustrado na Figura 2.15 (CORMA *et al.*, 2000; NARKHEDE *et al.*, 2009). Além disso, existe um sistema de

canais sinuosos de 10 MR localizado entre as semicavidades no interior de cada lâmina. A estrutura da zeólita ITQ-2 está esquematizada na Figura 2.15.

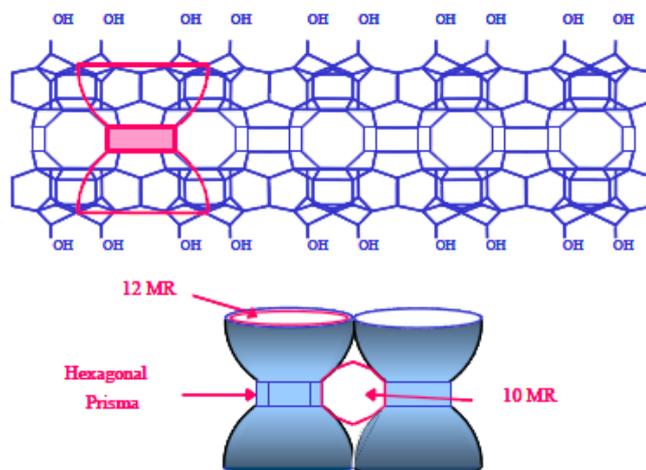


Figura 2.15: Esquema de uma lâmina da zeólita ITQ-2 (CORMA *et al.*, 2000; NARKHEDE *et al.*, 2009).

De acordo com a Figura 2.16, o procedimento para obtenção da ITQ-2 consiste em intumescer o precursor do tipo MWW com um cátion alquilamônio de cadeia longa, hexadeciltrimetilamônio (CTMA⁺OH⁻), em forma de hidróxido. Em seguida, o precursor é submetido à deslaminção, etapa na qual as lâminas são forçadas a se separar e que é realizada com o emprego de ultrassom. Por fim, o produto recuperado é lavado, centrifugado e, posteriormente, calcinado a 540 °C para a eliminação da matéria orgânica.

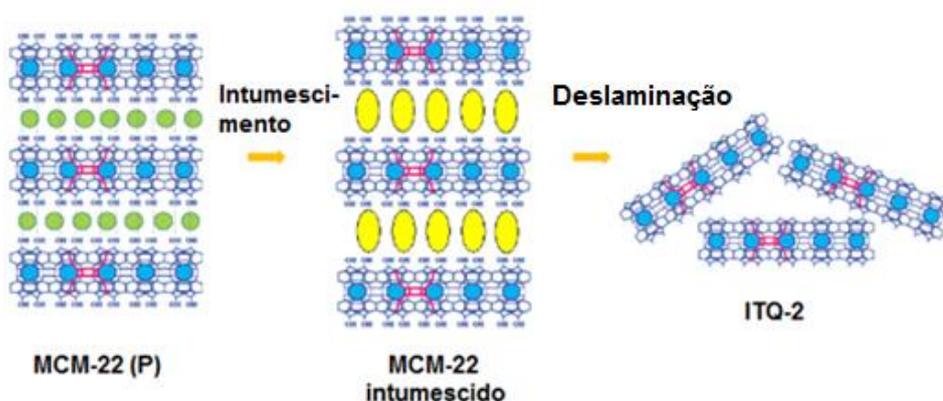


Figura 2.16: Estrutura da zeólita ITQ-2. (●): correspondem aos anéis de 10 membros, (●): direcionador orgânico (hexametilenoimina), (●): representam os cátions CTMA⁺ usados no intumescimento do MCM-22 e (—) as semicavidades de 12 membros (DIAZ *et al.*, 2006).

A zeólita ITQ-2 tem sido empregada em diversas reações catalíticas devido a sua alta área específica e acidez. Dentre as reações destacam-se desidroaromatização do metano, desidrogenação do propano, reforma a vapor do bioetanol, síntese Fischer–Tropsch, alquilação do fenol com t-butanol e a conversão de metanol à olefinas, entre outras (MARTINEZ *et al.*, 2005; WANG *et al.*, 2012; CHICA *et al.*, 2009; PRIETO *et al.*, 2009; DUMITRIU *et al.*, 2005; MIN *et al.*, 2010).

2.9 Conversão de álcoois em hidrocarbonetos

2.9.1 Conversão de metanol

A transformação do metanol em olefinas leves é bastante estudada na literatura científica e, na maioria dos trabalhos em tais estudos as peneiras moleculares HZSM-5 e SAPO-34 são preferencialmente empregadas como catalisadores (BARGER e LESCH, 1996; STÖCKER, 1999; AGUAYO *et al.*, 1999a; MARCHI e FROMENT, 1991; BARGER, 2002; BARGER *et al.*, 2003; CHEN *et al.*, 2004).

A distribuição dos produtos formados na conversão de metanol catalisada pela HZSM-5 e a SAPO-34 é influenciada, principalmente, pelas diferenças entre as suas estruturas porosas. As olefinas leves, tais como eteno e propeno, podem se difundir tanto através dos poros da zeólita HZSM-5 como pelos da peneira molecular SAPO-34. A reação de transformação de metanol catalisada pela HZSM-5 tem como principais produtos propeno e hidrocarbonetos C_5^+ , nos quais a maioria é aromática. Já na SAPO-34, a maior parte dos compostos aromáticos formados fica retida no interior das cavidades e, dessa forma, a formação de coque é maior neste catalisador do que naqueles baseados na HZSM-5, visto que nesta última alguns compostos aromáticos podem se difundir através da estrutura porosa tridimensional.

Recentemente, MIN *et al.* (2010) estudaram a conversão de metanol a olefinas empregando zeólitas HMCM-22 e HITQ-2 e sua forma análoga, desaluminizada com ácido oxálico. O objetivo do trabalho foi comparar o efeito das propriedades ácidas e o efeito destas estruturas com os catalisadores HZSM-5 (SAR=28 e 280) e HSAPO-34. A zeólita HITQ-2, que corresponde a HMCM-22 deslaminada, foi preparada através do procedimento deslaminação de sua precursora (HMCM-22) proposto por CORMA *et*

al. (1998). Este material difere da zeólita HMCM-22 por não possuir supercavidades cilíndricas.

As amostras originais HMCM-22 e HITQ-2, bem como HZSM-5 (SAR=28 e 280) e HSAPO-34 foram avaliadas em termos de atividade e seletividade e, para tanto, os autores empregaram temperatura de reação de 400 °C e WHSV igual a 4 h⁻¹. No início da reação, todos os catalisadores apresentaram conversão de 100 %, sendo que a peneira molecular HSAPO-34 desativou rapidamente após duas horas de reação, comportamento semelhante ao encontrado para a HZSM-5 com SAR igual a 28. Embora, as características estruturais destas amostras sejam diferentes, as mesmas apresentaram maiores valores de força e de densidade de sítios ácidos quando comparadas às demais zeólitas estudadas. Assim, com base na caracterização das propriedades ácidas das zeólitas os autores concluíram que os resultados deveriam estar associados às características de densidade e distribuição de força de sítios ácidos.

Além disso, para a zeólita HZSM-5, MIN *et al.* (2010) observaram que quanto maior era a densidade de sítios ácidos, maior era a atividade catalítica, não apenas para as reações de transformação do metanol em olefinas, mas também para aquelas associadas à transformação destas em precursores de coque, responsáveis pela desativação do catalisador. A zeólita HMCM-22, que possui grandes cavidades, apresentou uma desativação mais lenta quando comparada à peneira molecular que também possui a presença de cavidades em sua estrutura (HSAPO-34), porém duas vezes menores em termos de volume. Dentre as zeólitas de poros médios, a HMCM-22 apresentou uma menor desativação em relação à zeólita HZSM-5 com SAR igual a 28.

Considerando-se a seletividade a destes materiais na conversão de metanol, MIN *et al.* (2010) verificaram que os hidrocarbonetos lineares, tais como eteno e propeno, podem se difundir tanto através das zeólitas de poros médios (HZSM-5, HMCM-22 e HITQ-2) como da peneira molecular HSAPO-34. Além disso, a seletividade a estes produtos na conversão de metanol catalisada por estes materiais é influenciada principalmente pelas diferenças entre as suas estruturas porosas. A reação de transformação de metanol em hidrocarbonetos catalisada pela HZSM-5 com SAR igual 280, dentre as zeólitas estudadas, foi a mais seletiva à formação de propeno (aproximadamente 45 %) seguida pela HMCM-22. No caso do eteno, a HSAPO-34 foi o catalisador que apresentou maior seletividade inicial, porém sofreu rápida desativação.

Nesse mesmo trabalho, MIN *et al.* (2010) também avaliaram o desempenho das zeólitas HMCM-22 (D) e HITQ-2 (D) desaluminizadas com ácido oxálico, tendo realizado os testes de desempenho empregando as mesmas condições que as descritas anteriormente (temperatura de reação de 400 °C e WHSV igual a 4 h⁻¹). De acordo com os resultados obtidos, a zeólita HMCM-22 (D) apresentou alta atividade e seletividade à formação de propeno durante todo o período de reação.

Um aspecto interessante a destacar no trabalho de MIN *et al.* (2010) é que antes da desaluminização via ácido oxálico, a zeólita HMCM-22 apresentou uma seletividade a propeno em torno de 30 % e, após a desaluminização houve um aumento na formação deste produto em torno de 10 %, indicando que a estrutura porosa tem forte influência na seletividade a formação de olefinas leves. Assim, torna-se importante estudar o efeito da localização dos sítios (sítios nas cavidades, nos poros médios e nas ½ taças externas) sobre a seletividade a produtos de interesse para indústria petroquímica.

2.9.2 Conversão de etanol

A zeólita HZSM-5 vem sendo estudada na conversão do etanol já faz algum tempo (CHANG e SILVESTRI, 1977; SAHA e SILVASANKER, 1992). Este catalisador exibe características ácidas e texturais que direcionam a transformação do etanol não apenas para o eteno, mas também para hidrocarbonetos na faixa C₃-C₈.

A influência das condições de reação também tem grande importância no que diz respeito à produção de olefinas leves. Segundo TALUKDAR *et al.* (1997), que estudaram o efeito da temperatura de reação, a formação de olefinas pode ser favorecida pelo aumento deste parâmetro, desde que mantida a pressão parcial de etanol. Por outro lado, os resultados mostraram que a formação de butenos diminuiu a altas temperaturas.

Assim, a atividade e a seletividade da reação de transformação de etanol em olefinas são influenciadas não apenas pelas propriedades ácidas e estrutura microporosa do catalisador, mas também pelas condições operacionais tais como temperatura e pressão de etanol.

2.9.2.1 Rotas reacionais associadas à formação de hidrocarbonetos a partir do etanol

A conversão do etanol (C_2H_5OH) em eteno (C_2H_4) é catalisada por sólidos ácidos e envolve duas etapas de desidratação consecutivas, como sugerido por TAKAHARA *et al.* (2005):



A formação de hidrocarbonetos superiores dar-se-ia a partir do eteno ou das olefinas C4 formadas a partir do éter etílico ($C_2H_5-O-C_2H_5$). Na Figura 2.17 é mostrada a representação esquemática da conversão do etanol, como proposto por INABA *et al.* (2006).

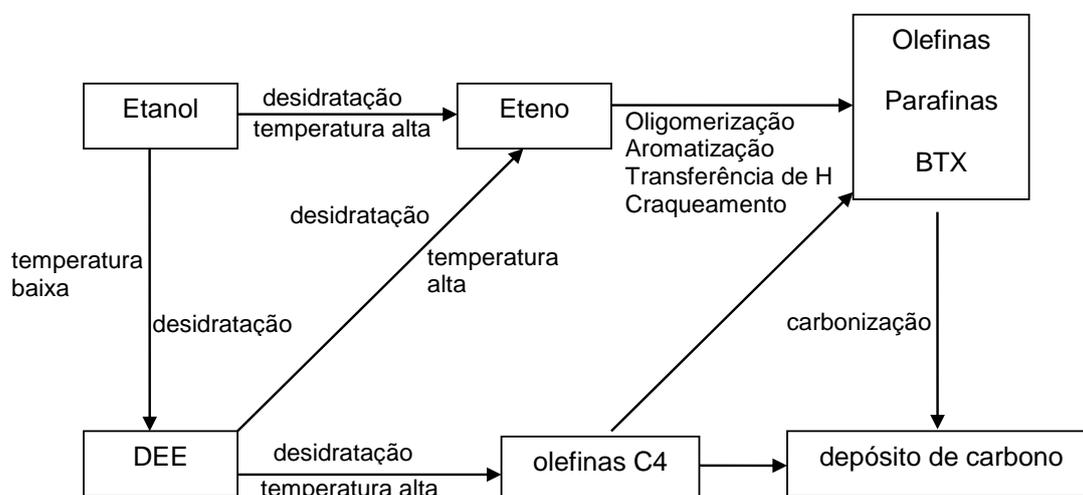


Figura 2.17: Esquema proposto para a conversão do etanol em hidrocarbonetos. Fonte: INABA *et al.* (2006).

Assim, em baixas temperaturas, ocorreria a transformação do etanol em éter etílico via desidratação intermolecular. Com a elevação da temperatura, ocorreria a formação do eteno, via desidratação intramolecular do etanol ou do éter etílico. De acordo com os autores, a desidratação do éter etílico formando olefinas C4 também seria possível, analogamente ao observado com o éter metílico, que forma eteno por desidratação. O eteno e as outras olefinas sofreriam então reações sucessivas de oligomerização, aromatização, transferência de hidreto e craqueamento formando hidrocarbonetos com maior peso molecular (olefinas, parafinas, BTX). A atividade e a seletividade destas reações seriam fortemente influenciadas não apenas pelas propriedades ácidas e pela estrutura microporosa do catalisador, mas também pelas condições operacionais tais como temperatura, pressão parcial de etanol e tempo espacial.

A investigação da formação de hidrocarbonetos C3 (propano/propeno) a partir do etanol sobre HZSM-5 foi realizada por INGRAM e LANCASHIRE (1995), que estudaram a reação sobre diferentes condições de temperatura, velocidade espacial e tempo de campanha. Para as espécies na faixa de C1-C4 abaixo de 300 °C a formação de eteno foi favorecida e, a partir daí, ocorreu uma diminuição na sua formação. A formação de espécies C3 aumentou com a elevação da temperatura, já a formação de espécies de C4 alcançou um máximo a 300 °C e, a partir daí, diminuiu. Estes resultados levaram os autores a sugerir que, com a elevação da temperatura, uma parte das espécies se oligomerizaria para formar olefinas maiores (C6), as quais sofreriam reações posteriores de craqueamento, ciclização e/ou aromatização.

Assim, a formação de propeno se daria através do craqueamento de olefinas C6, particularmente 4-metil-penteno. Ainda segundo os autores, a formação de aromáticos durante a conversão de etanol resultaria na eliminação de hidrogênio e, por conseguinte, este saturaria as olefinas (particularmente o propeno) através da reação de transferência de hidrogênio. Tal hipótese foi sugerida a partir do aumento da razão C_3/C_3^- observado durante os testes catalíticos nos quais a temperatura da reação foi aumentada. Portanto, a hidrogenação preferencial de propeno comparada às outras olefinas seria um indicativo da formação paralela destas espécies juntamente com aromáticos.

Especificamente no que diz respeito à formação do propeno, OIKAWA *et al.* (2006) propuseram um mecanismo para a formação do mesmo a partir do eteno, envolvendo etapas de oligomerização e craqueamento com a participação de íons carbênio (Figura 2.18), em concordância com o anteriormente sugerido por INGRAM e LANCASHIRE (1995).

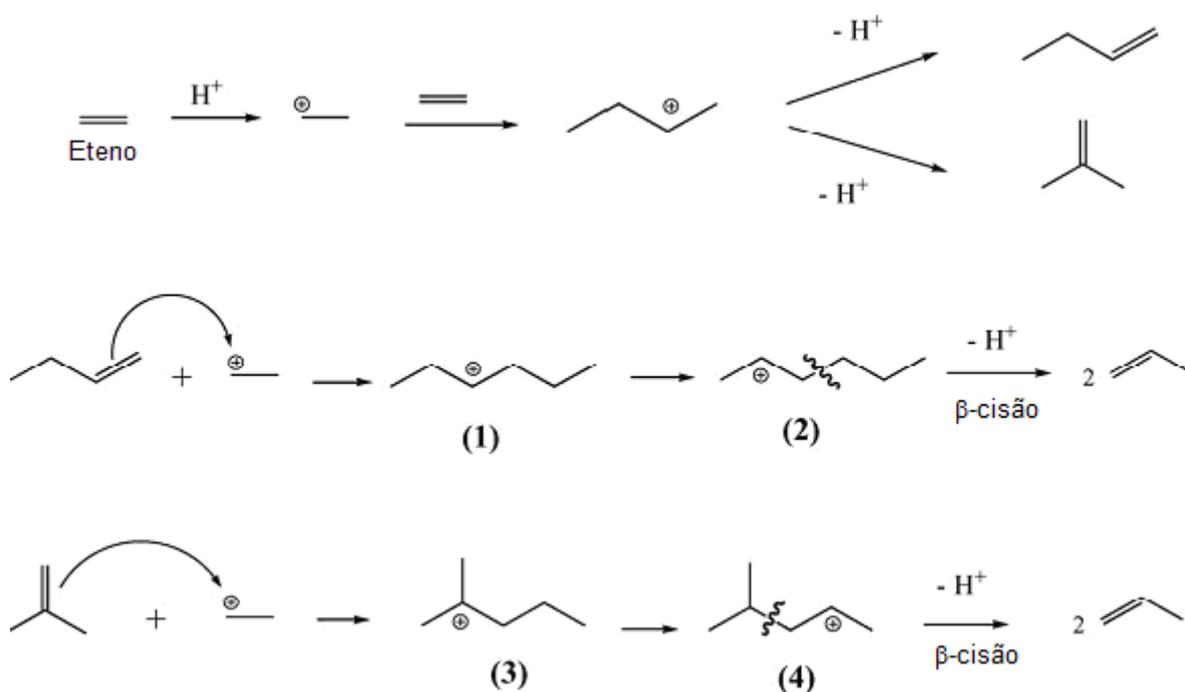


Figura 2.18: Mecanismo reacional para a formação do propeno a partir do eteno.
Fonte: OIKAWA *et al.* (2006).

De acordo com este mecanismo, a formação do propeno a partir do eteno envolveria uma etapa inicial de oligomerização do eteno com a formação de íons carbênio com seis átomos de carbono (1) e (3). A cisão da ligação C – C na posição β do íon hexil carbênio (2) ou no íon 4-metil-2-pentil carbênio (4) seria uma etapa fundamental na síntese seletiva do propeno. No caso da reação envolvendo a espécie (3), a formação dos íons carbênio (4) envolve a transformação de um íon carbênio terciário (3) em um íon carbênio secundário (4), que deve ocorrer com maior dificuldade que a formação do íon carbênio (2) a partir de (1). Segundo os autores, tanto a acidez de Brønsted quanto a estrutura porosa da zeólita desempenhariam um papel fundamental na formação do propeno a partir do eteno.

TYNJÄLÄ *et al.* (1998) estudaram, por meio da técnica de FTIR *in situ*, a conversão de metanol e etanol sobre zeólitas HZSM-5 e HZSM-5 modificadas com fósforo. A amostra foi submetida a um pré-tratamento a 400 °C por 2 h sob nitrogênio seguido de tratamento sob vácuo, para eliminação da água adsorvida. Em seguida, a amostra foi resfriada à temperatura ambiente para adsorção do etanol por 15 min. Após a etapa de adsorção, a linha de vácuo foi fechada para evitar o escape do álcool ou de produtos formados. Posteriormente, a temperatura foi aumentada até 400 °C em incremento de 25 °C.

Após a adsorção de etanol a 25 °C foram identificadas três bandas no espectro de infravermelho, localizadas em 2976 cm⁻¹ (ν_{as} CH₃), 2925 cm⁻¹ (ν_{as} CH₂) e 2900 cm⁻¹ (ν_s CH₃), relacionadas às espécies etóxi. A transformação de etanol em eteno foi detectada a 175 °C pelo aparecimento de bandas em 2988 e 950 cm⁻¹ associadas às vibrações de estiramentos e deformação angular de C-H olefínico, respectivamente. Segundo os autores, acima de 200 °C foi possível detectar a presença de uma banda a 2970 cm⁻¹ referente a estiramento assimétrico (ν_{as} CH₃), a qual foi associada à conversão de eteno em hidrocarbonetos C3+. No caso das amostras modificadas com fósforo, a transformação de etanol em eteno só foi observada em temperaturas de 225 °C ou superiores. A formação de hidrocarbonetos a partir de eteno não foi observada, porque segundo os autores, o eteno já seria o produto final. Para as duas amostras estudadas (HZSM-5 e HZSM-5 modificada com fósforo) não foi detectada a formação de éter dietílico.

Com o intuito de correlacionar os resultados obtidos pela técnica FTIR *in situ* com os testes catalíticos, os autores estudaram a conversão de etanol a 370 °C, WHSV=5,6 g_{EtOH} h⁻¹ g_{cat}⁻¹, à pressão atmosférica. Para a amostra precursora (HZSM-5), o principal produto formado foi o eteno, embora parafinas e olefinas maiores tenham sido também detectadas. A quantidade de éter dietílico formada foi relativamente pequena. A reação foi seletiva a hidrocarbonetos alifáticos e lineares. Em relação às amostras modificadas com fósforo, apenas eteno e éter dietílico foram detectados entre os produtos formados.

Deste modo, os autores sugeriram que a conversão de etanol, bem como de álcoois superiores, poderia ocorrer através de dois mecanismos, resultando na transformação de éteres dialquílicos e alcenos, conforme está apresentado no esquema reacional da Figura 2.19. Para o etanol, a etapa inicial poderia ser a conversão de íons oxônio bidentados adsorvidos na superfície de catalisador em íons etil carbênios via eliminação de água. Os íons carbênios poderiam reagir com moléculas de etanol livres para formar o éter dietílico. Outro caminho reacional possível para os íons carbênios adsorvidos seria a eliminação de próton, resultando na produção de eteno.

Como não foi observada nenhuma conversão de éter dietílico ou de eteno sobre a amostra modificada com fósforo, os autores concluíram que os sítios ácidos fracos do catalisador são incapazes de formar hidrocarbonetos superiores.

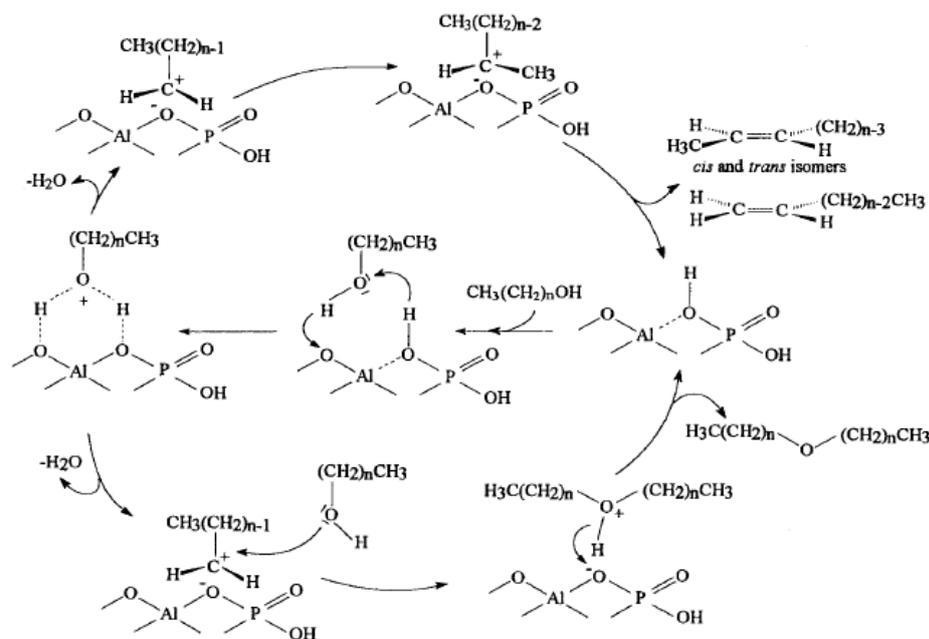


Figura 2.19: Esquema reacional para a transformação de etanol. Fonte: TYNJÄLÄ *et al.* (1998)

MOSER *et al.* (1989) realizaram um amplo estudo empregando a espectrometria de refletância difusa no IV para acompanhar a adsorção de etanol sobre zeólitas HZSM-5 com razão Si/Al na faixa de 35 a 1062. Anteriormente à adsorção de etanol, os autores caracterizaram as amostras através da técnica de espectroscopia no infravermelho para identificar as bandas presentes. Em seguida, a adsorção de etanol foi realizada nas amostras contendo diferentes razões Si/Al à temperatura ambiente e também a 100 °C seguida de desorções a temperaturas crescentes (150, 200 e 250 °C). Finalmente, a reação foi realizada *in situ* sob condições autógenas.

A vibração dos grupos hidroxilas presentes na superfície da zeólita foi observada por espectroscopia no infravermelho na região entre 3800-3400 cm^{-1} e, para as amostras com razão Si/Al iguais a 35 e 1062, os autores identificaram duas bandas nos espectros. A primeira, a 3605 cm^{-1} , foi associada aos grupos Si (OH) Al – hidroxilas associadas aos sítios ácidos de Brønsted e a segunda a 3740 cm^{-1} , aos grupos silanóis (SiOH) terminais. A comparação dos espectros para as duas amostras mostrou um decréscimo na intensidade da banda associada aos grupos Si(OH)Al e um acréscimo na intensidade da banda associada aos grupos silanóis com o aumento da razão Si/Al das amostras.

No caso da adsorção de etanol à temperatura ambiente (25 °C), os resultados reportados para as amostras com razão Si/Al igual a 126 e 1062 mostraram que o

grupo silanol terminal reagem com o etanol a temperatura ambiente, tendo em vista que houve uma diminuição dessa banda após a adsorção de etanol.

Com o objetivo de obter informações a respeito da etapa de transformação do etanol, os autores avaliaram duas zeólitas com razões Si/Al iguais a 35 e 1062, respectivamente. Após o tratamento térmico, o etanol foi adsorvido a 100 °C seguido de dessorção a 150, 200 e 250 °C, respectivamente. Para aquisição de cada espectro correspondente, a amostra foi resfriada até temperatura ambiente (25 °C).

Na região de hidroxilas, para a amostra HZSM-5 com razão Si/Al igual a 35, os resultados mostraram que quando a amostra foi submetida a adsorção de etanol a 100 °C, a banda no espectro associada aos grupos silanóis terminais teve a sua intensidade reduzida, enquanto que a banda atribuída aos grupos Si(OH)Al desapareceu. Na etapa de dessorção a 200 °C, tanto as bandas referentes aos grupos silanóis quanto as bandas referentes aos Si(OH)Al foram detectadas no espectro. Tal comportamento foi um pouco diferente para amostra com razão Si/Al igual a 1062. Na etapa de adsorção, a banda associada ao grupo silanol terminal foi completamente removida e esta foi restaurada à temperatura de 150 °C.

Baseados nestes resultados, os autores concluíram que os grupos Si(OH)Al presentes nos materiais ricos em alumínio (Si/Al=35) reagem preferencialmente com etanol e as espécies formadas decompõem-se a baixas temperaturas (200 °C), com a consequente formação de eteno. Para a zeólita com razão Si/Al igual 1062, a banda referente aos grupos silanóis desempenha um papel importante na conversão catalítica de etanol em eteno, contudo seriam necessárias temperaturas mais altas para converter o etanol a eteno (300 °C).

Em relação aos estudos sob condições autógenas, os autores concluíram que para a amostra Si/Al=35, o etanol é convertido a eteno através de intermediários do tipo alcóxido de alumínio. Este intermediário está ausente nas zeólitas contendo altos teores de silício, indicando que para essas zeólitas existem outros intermediários responsáveis na transformação de etanol em eteno. Para as zeólitas com altos teores de alumínio, a conversão catalítica do etanol seria devido aos sítios ácidos de Brønsted. Para as zeólitas com altos teores de silício, a conversão de etanol em eteno aconteceria devido aos sítios ácidos de Brønsted gerados pelos grupos silanóis, os quais provavelmente estão localizados no interior da estrutura cristalina da zeólita.

A técnica de FTIR *in situ* foi também utilizada por WAN *et al.* (2008) para acompanhar as espécies adsorvidas na superfície de uma zeólita HZSM-5 durante a reação do etanol. Na Figura 2.20 são comparados os espectros em diferentes faixas

de número de onda obtidos após a adsorção do etanol nas temperaturas de 25, 100, 150, 200 e 250 °C.

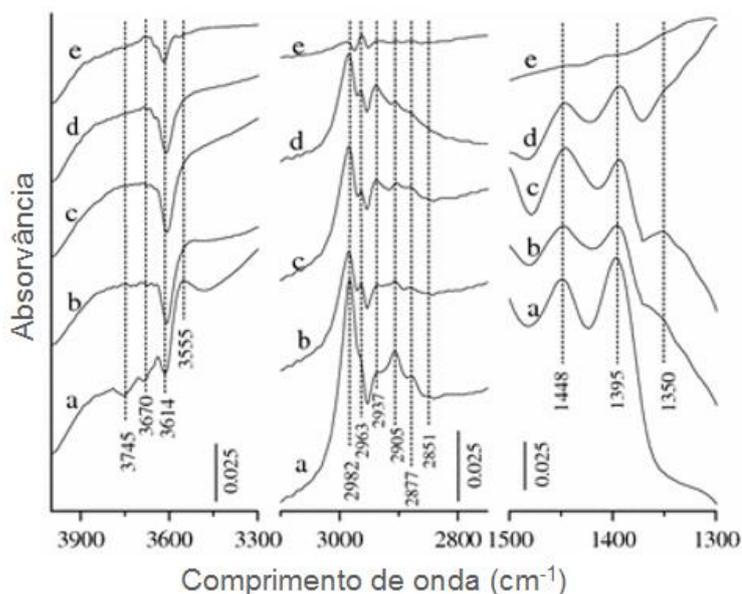
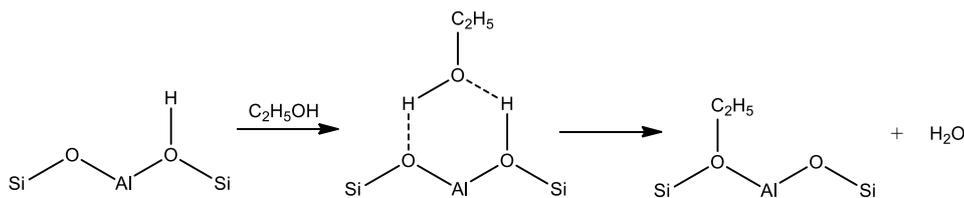


Figura 2.20: Espectro de DRIFTS registrado após adsorção de etanol sob a zeólita HZSM-5. a) 25 °C, b) 100 °C, c) 150 °C, d) 200 °C, e) 250 °C (WAN *et al.*, 2008).

Segundo os autores, na temperatura de 25 °C (Figura 2.20a), o etanol é adsorvido na superfície da zeólita HZSM-5 através da interação com os três tipos de grupos hidroxilas (grupos silanóis terminais, grupos AlOH representativa das hidroxilas associadas às espécies de alumínio extra-rede (ALER) e grupos OH em ponte do tipo Si (OH) Al associada aos sítios ácidos de Brønsted. Tais interações resultaram em três bandas de absorção negativas a 3745, 3670 e 3614 cm^{-1} , respectivamente. O aparecimento de uma banda a 3555 cm^{-1} foi relacionado à vibração das hidroxilas ligadas em ponte, mais especificamente ao hidrogênio ligado em ponte ao etanol. As bandas de absorção observadas a 2937, 1448 e 1395 cm^{-1} foram atribuídas ao estiramento assimétrico e às deformações angulares dos grupos CH_3 do etanol adsorvido, enquanto as vibrações de estiramento (simétrico e assimétrico) características de grupos CH_2 foram assinaladas em 2963, 2905, 2877 e 2851 cm^{-1} .

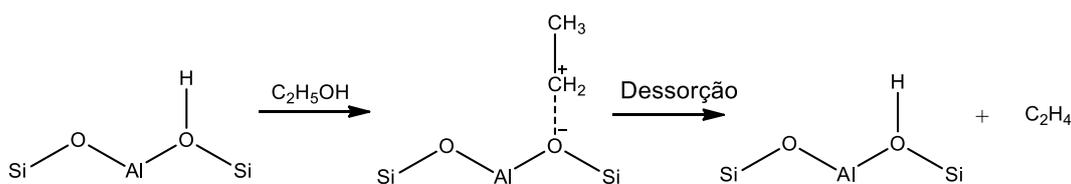
Os autores reportaram que, com o aumento da temperatura para 100 °C, as bandas a 3745 e 3670 cm^{-1} desapareceram (Figura 2.20b). Além disso, foi observada a diminuição da intensidade da banda a 3555 cm^{-1} e o aparecimento de uma banda a 1350 cm^{-1} , correlacionada com a formação de H_2O em virtude da desidratação do etanol, o que também foi observado por KONDO *et al.* (2005).

O progressivo aumento da temperatura para 150 °C ocasionou o desaparecimento da banda a 3555 cm⁻¹ e o aumento da intensidade da banda de absorção a 1350 cm⁻¹, o que levou os autores sugerirem que a reação de desidratação estaria mais significativa a 150 °C. Foi observado também que as bandas correspondentes aos grupos CH₃ e CH₂ (3000-2800 cm⁻¹) ainda estavam presentes, sugerindo a presença do intermediário etóxi na desidratação de etanol, conforme proposto pelos autores no Esquema 1.



Esquema 1: Adsorção do etanol na superfície de zeólita com a formação das espécies etóxi em sítios do tipo Brønsted.

Em temperaturas superiores a 150 °C, foi observado o decréscimo da intensidade das bandas a 3000-2800 cm⁻¹ e o desaparecimento da banda a 1350 cm⁻¹, indicando, segundo os autores, a transformação dos grupos etóxi adsorvidos nos sítios ácidos de Brønsted em eteno, conforme ilustrado no Esquema 2. Tais resultados foram justificados pela permanência da banda a 3614 cm⁻¹ associada aos sítios ácidos de Brønsted.



Esquema 2: Dessorção das espécies etóxi adsorvidas em sítios do tipo Brønsted

LIN *et al.* (2009) empregaram a zeólita HZSM-5 com SAR 76 em seus estudos por DRIFTS a 300 °C utilizando como molécula sonda o eteno. Um minuto após a introdução de eteno foi observada a formação de uma banda negativa a 3609 cm⁻¹, tipicamente atribuída à adsorção do reagente nos sítios ácidos de Brønsted, a qual tornou-se mais acentuada com o aumento do tempo para 10 min. Foi também identificada uma banda negativa em 3071 cm⁻¹ o que levou os autores a sugerirem a existência de uma fraca interação entre os grupos silanol terminais e as moléculas de

eteno. Verificou-se, também, o aparecimento de uma banda a 1625 cm^{-1} que foi atribuída ao estiramento da ligação C=C, indicando a formação de espécies olefínicas.

Após 3 min de reação foram observadas bandas a 2960 , 2935 , e 2860 cm^{-1} , as quais foram atribuídas à vibração de estiramento de grupos CH_3 e CH_2 de compostos saturados. Ao mesmo tempo surgiram bandas a 1469 e 1381 cm^{-1} , correspondentes à deformação angular destes mesmos grupos. Os autores sugeriram que o aparecimento de grupos CH_2 e CH_3 é uma indicação da oligomerização das moléculas de eteno e, por conseguinte, cogitaram a possibilidade de que tais moléculas poderiam levar à formação de propeno através de reações de craqueamento.

2.9.2.2 Zeólitas estudadas na conversão de etanol em hidrocarbonetos

A HZSM-5 vem sendo estudada há algum tempo na conversão do etanol (CHANG e SILVESTRI 1997; WHITCRAFT *et al.* 1983; CHOUDHARY *et al.* 1984; CHOUDHARY *et al.* 1985; ANUNZIATA *et al.* 1985; COSTA *et al.* 1995; VAN MAO *et al.* 1987; CHOUDHURY *et al.* 1990; BUN *et al.* 1990; SAHA *et al.* 1982).

A transformação de etanol catalisada por zeólitas contendo quantidades de sítios ácidos de Brönsted similares, porém estrutura porosa diferentes, foi estudada por MADEIRA *et al.* (2009) empregando as zeólitas HFaujasita (SAR=32), HBeta (SAR=22) e HZSM-5 (SAR=80) com densidades de sítios ácidos iguais a 279, 266 e 297 mmol NH_3/g , respectivamente, e empregando as mesmas condições de reação (temperatura de reação de $350\text{ }^\circ\text{C}$, pressão total de 29,61 atm, $\text{N}_2/\text{EtOH} = 4$ e WHSV de 15 h^{-1}).

Inicialmente, a conversão foi total para os três catalisadores estudados e, após de 16 h de reação apenas a zeólita HZSM-5 manteve este nível. Para as zeólitas de poros largos (HFaujasita e HBeta), inicialmente não foi detectado éter dietílico entre os produtos, porém ao longo da reação a formação deste produto aumentou. Comportamento contrário ao observado para o eteno, cuja formação em maior quantidade foi observada no início da reação e diminuiu com o tempo. O rendimento a hidrocarbonetos C_3+ foi baixo para estas zeólitas quando comparado com o observado para a zeólita de poros médios (HZSM-5). A desativação apresentada pelas zeólitas de poros largos foi associada à formação de coque, o qual causa uma diminuição dos sítios ácidos de Brönsted necessários para a transformação do eteno em hidrocarbonetos superiores.

A zeólita HZSM-5 apresentou um rendimento a hidrocarbonetos C3+ em torno de 100 % durante todo o tempo de reação tendo sido detectadas pequenas quantidades de eteno e de éter dietílico entre os produtos. A formação de compostos C3+ foi observada até mesmo para o catalisador saturado com moléculas de coque, sendo associada à ocorrência da reação de formação deste composto na entrada dos poros.

Com o intuito de estudar não só a influência da estrutura porosa das zeólitas com diferentes razões SiO₂/Al₂O₃ (SAR) mas também o efeito da densidade de sítios ácidos, INABA *et al.* (2006) avaliaram as zeólitas HZSM-5 (SAR=29 e 190), HBeta (SAR=27) e a USY (SAR=6) a 400 °C, WHSV= 0,1589 h⁻¹ e pressão atmosférica.

De acordo com a Tabela 2.1, a reação de transformação de etanol em hidrocarbonetos catalisada pela zeólita HZSM-5 (29) tem como principais produtos olefinas C3+ e compostos aromáticos. A HZSM-5 apresentou alta seletividade à formação de aromáticos, o que foi associado à sua densidade de sítios ácidos. Segundo os autores, a conversão de etanol catalisada por diferente zeólitas seria influenciada não só pela densidade de sítios ácidos, mas principalmente pelas diferenças existentes entre as suas estruturas porosas.

Tabela 2.1: Seletividade dos catalisadores estudados na conversão de etanol e densidade de sítios ácidos dos mesmos nos 50 minutos de reação. Fonte: INABA *et al.* (2006).

Catalisador	X _{ETOH} (%)	Densidade de sítios ácidos (μmol _{NH3} /g)	Seletividade (%)				
			DEE	C ₂ =	Olefinas C3+	Parafinas	BTX
HZSM-5 (29)	92,24	585	5,79	10,48	15,62	13,22	52,88
H-ZSM5(190)	96,41	290	0,33	97,58	1,72	0,03	0,00
USY(6)	93,70	1431	0,42	96,21	0,42	1,23	0,00
H-Beta (27)	94,77	1215	1,66	86,5	3,18	3,14	3,95

A análise da Tabela 2.1 revela ainda que, ao contrário de outras zeólitas como a HBeta e a USY, que se mostraram ativas e seletivas para a formação do eteno, mas cuja estrutura porosa favoreceu fortemente a formação de coque, a HZSM-5 de menor

SAR exibe características ácidas e texturais que direcionam a transformação do etanol não apenas para o eteno, mas também para hidrocarbonetos na faixa C3-C8.

Estudos reportados na literatura (INABA *et al.*, 2006; SONG *et al.*, 2009) indicam que a seletividade da reação depende da concentração e da força dos sítios ácidos de Brønsted no catalisador. Assim, o aumento na densidade de sítios ácidos, alcançada pela redução da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) da zeólita, tenderia a favorecer a formação dos hidrocarbonetos aromáticos (BTX), enquanto que redução na densidade favoreceria à formação de eteno.

Conforme se pode concluir da análise dos diversos trabalhos da literatura, dentre as zeólitas empregadas na transformação do etanol em hidrocarbonetos, a HZSM-5 é a que apresenta maior seletividade tanto a propeno quanto a aromáticos. Assim, serão abordados nas próximas seções os aspectos relativos à variação da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, da incorporação de metais e também da incorporação de carbeto de molibdênio a esta zeólita.

2.9.2.3 Variação da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

A razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) da rede das zeólitas é representativa da densidade de sítios ácidos protônicos das mesmas. Especificamente no caso da transformação do etanol em hidrocarbonetos catalisada por HZSM-5, a diminuição do valor de SAR de rede favorece a seletividade a propeno bem como a formação de compostos aromáticos.

SONG *et al.* (2009) estudaram o efeito da variação da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ em zeólitas HZSM-5 na reação de transformação de etanol em olefinas. Os experimentos foram realizados a 400 °C, WHSV = 2,78 h⁻¹, pressão parcial de etanol de 0,2 atm e pressão atmosférica. Os catalisadores testados foram HZSM-5 com SAR iguais a 30, 80 e 280. Os autores compararam os resultados em condições de isoconversão de etanol, e observaram que com o aumento da SAR (SAR=280), a formação de eteno foi favorecida, enquanto que a formação de propeno e aromáticos diminuiu. Dentre as zeólitas estudadas, a HZSM-5 com SAR 80 foi mais seletiva para a formação de propeno. Tal comportamento estaria relacionado com a acidez dos catalisadores. Especificamente no caso da zeólita com SAR 80, esta apresentou densidade e força de sítios ácidos moderados e, segundo os autores, essa seria a explicação para este material apresentar maior seletividade à formação de propeno.

INABA *et al.* (2006) também estudaram a transformação de etanol empregando HZSM-5 com valores de SAR iguais a 29 e 190, tendo conduzido as reações a pressão atmosférica e 400 °C. A zeólita HZSM-5 com SAR igual 29 foi mais seletiva à formação de propeno e aromáticos. Já a zeólita com SAR igual a 190 foi seletiva apenas para a formação de eteno, sugerindo, segundo os autores, que o aumento na densidade de sítios ácidos favorece a formação de propeno e aromáticos, enquanto a diminuição neste parâmetro favorece a formação de eteno. Assim, a acidez de Brønsted seria importante para a seletividade a hidrocarbonetos maiores, porém não para formação de eteno (CHAUDHURI *et al.*, 1990)

Desta forma, pode-se concluir que a seletividade a propeno e aromáticos na reação de transformação de etanol é favorecida quando se emprega zeólitas HZSM-5 com uma faixa adequada de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) na qual a densidade de sítios ácidos é a ideal .

2.9.2.4 Influência dos parâmetros operacionais

A influência das condições reacionais também tem grande importância sobre a atividade e a seletividade da reação de transformação de etanol em hidrocarbonetos. TALUKDAR *et al.* (1997) estudaram a influência da temperatura de reação na faixa de 400-500 °C sobre a conversão de etanol empregando zeólitas HZSM-5 com razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ iguais 40 e 206 e $\text{WHSV} = 1 \text{ h}^{-1}$. Nas condições reacionais estudadas, os autores não verificaram a formação de éter dietílico entre os produtos formados tendo em vista a faixa de temperatura empregada e, além disso, a conversão de etanol foi completa. Segundo JINGFA *et al.* (1988), o éter dietílico é termodinamicamente instável em condições de altas temperaturas de reação.

Particularmente no caso da formação das olefinas leves (eteno e propeno), os resultados reportados mostraram que a sua formação foi favorecida pelo aumento da temperatura de reação. Segundo os autores (TALUKDAR *et al.*, 1997), o aumento da temperatura promoveria a desidratação do etanol a eteno e os hidrocarbonetos maiores possivelmente formados por oligomerização poderiam sofrer craqueamento. Além disso, o equilíbrio termodinâmico entre as olefinas também poderia ser um fator positivo para favorecer a formação das olefinas leves.

O aumento da temperatura de reação também favoreceu a formação de metano nos dois catalisadores estudados. Em relação à formação de butenos e compostos C6+, foi possível observar diferenças de acordo com a zeólita empregada. Para a zeólita com menor SAR (40), o aumento da temperatura favoreceu a formação

tanto de butenos quanto de compostos C6+, já para a zeólita com maior SAR (206) a formação destes produtos diminuiu. Assim, TALUKDAR *et al.*, (1997) sugeriram que a diferença entre as propriedades ácidas destas zeólitas poderia explicar o comportamento observado, tendo em vista que a zeólita com menor SAR possui uma maior acidez e alta concentração de sítios ácidos de Brønsted que promoveriam a formação de butenos. Além disso, segundo os autores, a formação dos compostos com C6+ dar-se-ia a partir da ciclização das olefinas C4.

Com o intuito de investigar o efeito da temperatura sobre a seletividade dos produtos, INABA *et al.* (2006) estudaram a zeólita HZSM-5 com razão Si/Al₂ igual 29 (WHSV = 0,1589 h⁻¹) empregando condições experimentais onde a temperatura de reação foi variada na faixa de 200-600 °C. A 200 °C, o catalisador exclusivamente foi seletivo à formação de éter dietílico. Já com o aumento da temperatura ocorreu um aumento tanto a conversão de etanol quanto da seletividade a eteno em detrimento à formação de éter etílico. A formação do éter dietílico é mais fácil (baixa energia de ativação) e ocorre devido à desidratação intermolecular, já a formação de eteno necessita de alta energia ativação e ocorre via desidratação intramolecular (EL-KATATNY *et al.*, 2000). Além disso, com o aumento da temperatura de reação de 400 para 500 °C ocorreu um ligeiro favorecimento da formação de compostos aromáticos (BTX) e um leve decréscimo a formação de olefinas C3+.

MURATA *et al.* (2008) ao estudarem o efeito da temperatura de reação na transformação de etanol em olefinas leves sobre zeólita HZSM-5 (SAR=29) incorporada com 10 % m/m de tungstênio (WHSV = 1,29 h⁻¹) verificaram que a seletividade a propeno aumentou com o incremento deste parâmetro até 450 °C e, em seguida, diminuiu. A seletividade a BTX também aumentou, porém numa faixa menor (300-400 °C) enquanto que a seletividade a eteno obteve seu valor máximo a 500 °C.

SONG *et al.* (2009) investigaram a influência da temperatura de reação sobre a distribuição dos produtos empregando zeólita HZSM-5 (SAR = 80). Os experimentos foram conduzidos na faixa de temperatura entre 277-527 °C, vazão de N₂ de 25 mL min⁻¹, massa de catalisador de 0,2 g (WHSV = 2,78 h⁻¹) e pressão de etanol de 0,20 atm. De acordo com os resultados apresentados na Figura 2.21, o rendimento a eteno diminuiu até a temperatura de 400 °C, a partir do qual aumentou com o incremento da temperatura. Por outro lado, o rendimento a propeno aumentou com a temperatura até 500 °C, quando alcançou o valor máximo de 30 %. Tendências similares foram encontradas para a formação de compostos C4. O rendimento de compostos alifáticos e aromáticos gradualmente diminuiu nas condições avaliadas.

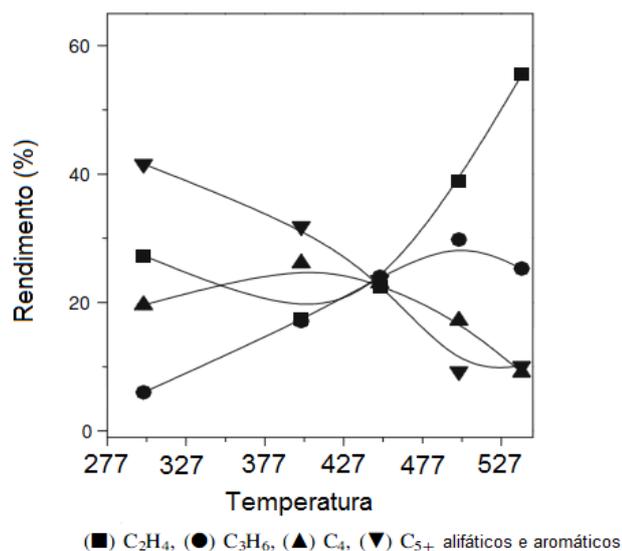


Figura 2.21: Distribuição de produtos em função da temperatura. Fonte: SONG *et al.* (2009)

O mecanismo da reação de transformação do etanol em hidrocarbonetos ainda não está elucidado na literatura científica. Com o objetivo de entender melhor as etapas envolvidas nesta reação, SONG *et al.* (2009) partiram do princípio de que inicialmente o etanol se desidrataria para formar o éter dietílico e este, por conseguinte, formaria eteno. A formação de hidrocarbonetos maiores, por exemplo propeno, ocorreria através de reações de oligomerização do eteno e posterior craqueamento. Assim, para a conversão de espécies intermediárias (eteno) em hidrocarbonetos maiores, tais como, compostos alifáticos e aromáticos, o catalisador deveria apresentar valores de densidade e força de sítios ácidos suficientemente elevados para promover a formação destes produtos. Conforme verificado pelos autores, o aumento do tempo de contato claramente promoveu as reações secundárias uma vez que a formação de hidrocarbonetos maiores aumentou em detrimento a formação de eteno.

A pressão é outra variável que como a temperatura tem influência significativa tanto na formação de olefinas leves (C₂-C₄) quanto na formação de aromáticos conforme observado por COSTA *et al.* (1985) que estudaram o efeito deste parâmetro na reação de transformação de etanol em hidrocarbonetos sobre zeólita HZSM-5 (SAR=85). Os experimentos foram realizados a 400 °C e pressões de 0,05; 0,5 e 20 atm, sendo a velocidade espacial variada em uma faixa de 0,1-4 h⁻¹. O aumento da pressão favoreceu a formação de compostos parafínicos e aromáticos, já a formação de compostos olefínicos diminuiu com o aumento deste parâmetro.

Assim, a avaliação dos efeitos da temperatura de reação e da pressão indicou a existência de uma condição ótima no sentido de se conseguir a maximização da formação de olefinas leves, particularmente propeno, e aromáticos.

2.9.2.5 Coque

A estabilidade do catalisador também tem um papel importante na distribuição dos produtos. Este parâmetro está associado à desativação que o catalisador sofre devido à formação de coque.

MADEIRA *et al.* (2012) estudaram uma série de quatro zeólitas HZSM-5 com SAR variando entre 32 e 1000 (SAR = 32, 80, 280 e 1000) na transformação de etanol em hidrocarbonetos C₃+ empregando as mesmas condições de reação (temperatura de reação de 350 °C, pressão total de 29,61 atm, N₂/EtOH = 4 e WHSV de 15 h⁻¹). Os autores realizaram uma extensa caracterização da zeólita coqueificada a fim de obter informações sobre a natureza das moléculas de coque. Foi verificado que, nas condições reacionais utilizadas, houve uma grande perda de acidez e microporosidade devido à formação do coque, que além de desativar também bloqueou o acesso aos sítios ativos da zeólita. A análise de RPE (Ressonância Paramagnética Eletrônica) das amostras coqueificadas indicou a presença de radicais entre as espécies de carbono depositadas. Foi reportado também que a zeólita HZSM-5 com SAR = 80 apresentou a melhor estabilidade e seletividade, o que foi associado com o melhor balanço entre o número de sítios ácidos e a quantidade de radicais.

A reação de transformação de etanol em hidrocarbonetos superiores foi também estudada por TAYEB *et al.* (2012) nas mesmas condições de reação empregadas por MADEIRA *et al.* (2012). Os autores utilizaram a zeólita HZSM-5 (SAR=80) e verificaram, após 24 h de reação, a perda de 54 % da microporosidade e de 76 % dos sítios de Brønsted. Sugeriram, em função dos resultados, a existência de dois tipos de sítios ativos na oligomerização do eteno para hidrocarbonetos C₃+: sítios ácidos de Brønsted e os próprios radicais. Os primeiros operariam na presença de baixos teores de coque, enquanto os segundos seriam atuantes em presença de altos teores de coque, quando os sítios ácidos de Brønsted estariam em sua maioria recobertos e, por isso mesmo, inativos.

2.9.2.6 Modificação por incorporação de óxidos metálicos

A incorporação de diferentes cátions metálicos à HZSM-5 também é uma opção interessante para alterar a seletividade da reação de conversão do etanol em hidrocarbonetos (INABA *et al.*, 2006; MACHADO *et al.*, 2005; MACHADO *et al.*, 2006; INABA *et al.*, 2007; MURATA *et al.*, 2008)

INABA *et al.* (2006) estudaram o efeito da incorporação de diferentes óxidos metálicos (Fe, Ni, Cr, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au e Ga) à zeólita HZSM-5 com SAR igual 29. O teor de metal incorporado a zeólita pelo método de impregnação por via úmida foi 10 % m/m, exceto para os metais Ru, Rh, Pd, Ir, Pt e Au os quais foram incorporados com teor de 2 % m/m. Os experimentos foram realizados a 400 °C, WHSV=0,1589 h⁻¹ e pressão atmosférica. Esse estudo mostrou que, dependendo do metal impregnado à zeólita, a seletividade dos produtos de reação pode ser direcionada no sentido da formação de olefinas C3+ e/ou aromáticos BTX. A ordem decrescente de seletividade dos metais a olefinas C3+ foi: Fe > Ni > Cr > Ru > Rh > HZSM-5 (29). No entanto, o Ni quando impregnado à zeólita aumentou consideravelmente a quantidade de depósitos de carbono.

SAHA *et al.* (1992) ao estudarem a conversão de etanol em hidrocarbonetos verificaram que a zeólita HZSM-5 contendo Ga incorporado apresentou atividade catalítica superior à da zeólita precursora, com relação à formação de aromáticos. Portanto, a incorporação de gálio à HZSM-5 com baixo SAR aumentou a seletividade a BTX, enquanto que a incorporação de Fe(III) ou de Cr(III) favoreceu a seletividade a olefinas C3+. Devido à baixa toxicidade e baixo custo dos sais de Fe(III), zeólitas HZSM-5 contendo este elemento têm sido bastante estudadas como catalisadores para a conversão do etanol em hidrocarbonetos (MACHADO *et al.*, 2005; MACHADO *et al.*, 2006; INABA *et al.*, 2007) .

INABA *et al.* (2007) estudaram a influência da incorporação de diferentes fontes de ferro sobre a atividade e a seletividade de uma zeólita HZSM-5. O teor de Fe foi 10 % m/m e as fontes ferro incorporadas por impregnação por via úmida foram: (FeNO₃)₃.9H₂O; Fe₂(SO₄)₃nH₂O; FeCl₃6H₂O; FeC₂O₄.2H₂O; FePO₄nH₂O). Após a impregnação, as amostras foram calcinadas numa faixa de 500-900 °C. Em geral, as diferentes fontes de ferro não afetaram a seletividade a olefinas C3+ no início da reação, porém ao longo do tempo de reação os autores verificaram diferenças sendo que as amostras obtidas a partir de sulfato e cloreto de ferro e calcinadas a 700 °C apresentaram os resultados mais promissores em termos de seletividade a olefinas C3+ e uma maior estabilidade na reação de conversão do etanol.

MURATA *et al.* (2008) também estudaram a influência da incorporação de diferentes metais sobre a seletividade a olefinas e aromáticos. A zeólita HZSM-5 precursora (SAR=29) foi seletiva para a formação de aromáticos, o que seria esperado tendo em vista a baixa razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e, por conseguinte, maior densidade de sítios ácidos. Assim, a fim de direcionar a reação para a formação de olefinas, especificamente para a formação de propeno, os autores incorporaram 10 % m/m de rênio, molibdênio ou tungstênio à zeólita HZSM-5 e observaram que a incorporação de tungstênio conduziu à maior seletividade a propeno nas condições de reações empregadas (450 ° C, WHSV =1,3 h⁻¹ e pressão atmosférica).

Assim, foi feito um resumo dos parâmetros avaliados na conversão de etanol (Tabela 2.2).

Tabela 2.2: Resumo dos parâmetros avaliados na conversão de etanol.

Autores	Catalisador	Condições experimentais	Resultados
MADEIRA <i>et al.</i> (2009)	HFAU (32) HBEA (22) HZSM-5 (80)	Treação = 350 °C Pressão = 29,61atm WHSV=15 h ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> ➤ <i>Influência da estrutura porosa</i> - HFAU(32) e HBEA(22): desativam rapidamente devido sua estrutura porosa. - HZSM-5(80): alto rendimento a hidrocarbonetos C3
INABA <i>et al.</i> (2006)	HZSM-5 (29) HZSM-5 (190) H-Beta (27) USY (6)	Treação = 400 °C Pressão = 1 atm WHSV = 0,1589 h ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> ➤ <i>Influência da SAR</i> - HZSM-5 (29): favorece a formação de olefinas C3+ e aromáticos. ➤ <i>Influência da estrutura porosa</i> - HZSM-5(29): seletiva a olefinas C₃⁺ e aromáticos. - HBeta e USY: seletivas a eteno, porém favoreceu a formação de coque.
SONG <i>et al.</i> (2009)	HZSM-5 (30) HZSM-5 (80) HZSM-5 (280)	Treação = 400 °C Pressão = 1 atm WHSV = 2,78 h ⁻¹ p _{ETOH} = 0,2 atm	<ul style="list-style-type: none"> ➤ <i>Influência da SAR</i> - HZSM-5(30), HZSM-5(80): seletivas a propeno e aromáticos. - HZSM-5(280): seletiva a eteno
TALUKDA <i>et al.</i> (1997)	HZSM-5 (40) HZSM-5 (206)	Treação = 400-500 °C Pressão = 1atm WHSV=1 h ⁻¹	<ul style="list-style-type: none"> ➤ <i>Influência da temperatura de reação</i> - conversão de etanol foi completa. - não foi observado a formação DEE. - O aumento da T favoreceu a formação de olefinas leves (eteno e propeno) para as duas zeólitas. - HZSM-5(40): elevação da T favoreceu butenos, C₆⁺

Tabela 2.2: Continuação

Autores	Catalisador	Condições experimentais	Resultados
INABA <i>et al.</i> (2006)	HZSM-5 (29)	Treação = 200-600 °C Pressão = 1 atm WHSV = 0,1589 h ⁻¹	➤ <i>Influência da temperatura de reação</i> - 200 °C: seletivo a DEE. - 500 °C: seletivo a BTX.
MURATA <i>et al.</i> (2008)	10 %W/HZSM-5 (29)	Treação = 300-500 °C Pressão = 1 atm WHSV = 1,29 h ⁻¹	➤ <i>Influência da temperatura de reação</i> - 450 °C: seletivo a propeno. - 300-400 °C: seletivo a BTX. - 500 °C: eteno.
SONG <i>et al.</i> (2009)	HZSM-5 (80)	Treação = 277–527 °C Pressão=1 atm WHSV= 2,78 h ⁻¹ p _{EtOH} =0,2 atm	➤ <i>Influência da temperatura de reação</i> - 400 – 527 °C: seletivo a eteno. - 500 °C: seletivo a propeno. - 277 – 527 °C: aromáticos e alifáticos diminuiu.
COSTA <i>et al.</i> (1985)	HZSM-5 (85)	Treação=400 °C p =0,05; 0,5 e 20 atm WHSV=0,1- 4 h ⁻¹	➤ <i>Influência da pressão</i> - o aumento da pressão favoreceu a formação de parafinas e aromáticos. - a diminuição da pressão favoreceu a formação de olefinas.
MADEIRA <i>et al.</i> (2009)	HZSM-5 (32) HZSM-5 (80) HZSM-5 (280) HZSM-5 (1000)	Treação = 350 °C Pressão = 29,61 atm WHSV=15 h ⁻¹ N ₂ /EtOH = 4	➤ <i>Influência do coque</i> - HZSM-5 (80) apresentou a melhor estabilidade e seletividade.

Tabela 2.2: Continuação

Autores	Catalisador	Condições experimentais	Resultados
TAYEB <i>et al.</i> (2012).	(SAR=80)	Treação = 350 °C Pressão = 29,61 atm WHSV=15 h ⁻¹ N ₂ /EtOH = 4	➤ <i>Influência do coque</i> - HZSM-5 (80): após 24 h de reação, a perda de 54 % da microprosidade e de 76 % dos sítios de Brönsted.
INABA <i>et al.</i> (2006)	10 %m/m (Fe, Ni, Cr, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au e Ga) / HZSM-5 (29) 2 %m/m (Ru, Rh, Pd, Ir, Pt e Au)/ HZSM-5 (29)	Treação = 400 °C Pressão =1 atm WHSV=0,1589 h ⁻¹	➤ <i>Influência da incorporação de metais</i> - a ordem decrescente de seletividade dos metais a olefinas C3+ : Fe > Ni > Cr > Ru > Rh > HZ(29).
MURATA <i>et al.</i> (2008)	HZSM-5 (29) 10 % m/m W/HZSM-5 10 % m/m Re/ HZSM-5 10 % m/m Mo/ HZSM-5	Treação = 450 °C Pressão = 1 atm WHSV = 1,3 h ⁻¹	➤ <i>Influência da incorporação de metais</i> - HZSM-5(29): seletiva a BTX. - 10% m/m W/ HZSM-5(29): seletiva a propeno.

2.9.2.7 Carbetos de molibdênio suportados em zeólitas

A incorporação de átomos de carbono à rede cristalina de metais de transição conduz à formação de uma classe de compostos com propriedades físicas e químicas únicas, conhecida como carbetos de metais de transição. Uma das grandes vantagens desse tipo de compostos é que apresentam propriedades tanto de metais (condutividade, capacidade térmica) quanto isolantes (altas temperaturas de fusão), tornando-os bastante úteis em catálise heterogênea.

Os trabalhos conduzidos pelo grupo de BOUDART (OYAMA, 1981) resultaram na maior novidade na obtenção de carbetos com elevada área superficial, através do desenvolvimento da técnica denominada de Carburação a Temperatura Programada (TPC). De forma simplificada, esse método de preparação consiste em submeter uma amostra de óxido precursor a um ambiente reacional de característica redutora/carburante e aumentar de forma linear a temperatura. O ajuste adequado do binômio taxa de aquecimento – velocidade espacial produz materiais com elevados valores de área específica.

Outro trabalho na síntese de carbetos utilizando-se a técnica de TPR foi reportado por LEE *et al.* (1987). Nesse trabalho os autores relataram a obtenção de β -Mo₂C com área superficial entre 50-100 m² g⁻¹ e utilizando como material de partida o óxido de molibdênio e como gás carburante uma mistura de metano em hidrogênio. As etapas de carburação e redução foram acompanhadas através do consumo de metano e da formação da água. O processo global foi dividido em duas etapas distintas. Inicialmente ocorreu somente a reação de redução, onde o MoO₃ foi convertido totalmente a MoO₂, o que foi sinalizado pela ausência de consumo de metano. Na etapa posterior, onde ocorreu a formação do β -Mo₂C, ocorreu a carburação e redução de forma simultânea do MoO₂, o que foi indicado pelo consumo de metano e pela formação de água entre os produtos reacionais.

Normalmente a quantificação do número de sítios ativos em carbetos de metais de transição é determinada por quimissorção de CO. A adsorção ocorre de forma linear, permitindo assim quantificar os sítios ativos disponíveis para a reação.

Separadamente nem a zeólita HZSM-5 nem o carbeto de molibdênio são capazes de produzir benzeno a partir de metano, porém quando combinados resultam num eficiente catalisador para a obtenção de aromáticos tanto a partir de hidrocarbonetos quanto de compostos oxigenados (BARTHOS *et al.*, 2007; SZÉCHÉNYI *et al.*, 2006)

Zeólitas e peneiras moleculares têm sido utilizadas como suporte para alguns catalisadores em função de suas propriedades texturais e ácidas. Propriedades essas que são facilmente ajustáveis. Desta forma, zeólitas são utilizadas como suporte para carbeto de molibdênio no estudo de muitas reações catalíticas heterogêneas (SZÉCHÉNYI *et al.*, 1996; WANG *et al.*, 1997).

A incorporação de metais em zeólitas pode ser feita empregando as técnicas de troca iônica ou de impregnação. No primeiro caso, um cátion de compensação da zeólita é trocado pelo cátion do metal. Infelizmente, no caso dos sais de molibdênio, o metal se apresenta sob a forma de oxoânions, o que impossibilita a sua incorporação empregando a troca iônica. Assim a técnica de impregnação é a empregada para a incorporação desse metal a zeólitas

A desvantagem de se empregar a metodologia de impregnação para a incorporação de molibdênio a zeólita está relacionada à dispersão final do metal que em geral localiza fora das cavidades, já que os oxoânions são volumosos. O heptamolibdato de amônio é o reagente comumente utilizado e, segundo alguns autores (LEYRIT *et al.*, 2001), à medida que este sal se decompõe com a formação subsequente de seu óxido, o mesmo se difunde pelos canais da zeólita por espalhamento térmico.

A literatura reporta que a zeólita mais comumente empregada com Mo é a HZSM-5 que normalmente é impregnada com heptamolibdato de amônio para aplicação na reação de desidroaromatização do metano, (SOLYMOSI *et al.*, 1997; WANG *et al.*, 1997; ZHANG *et al.*, 1999; LI *et al.*, 2000; DEROUANE-ABD HAMID *et al.*, 2000; MA *et al.*, 2000; SHU *et al.*, 2000; MA *et al.*, 2002; YUAN *et al.*, 2002).

LEVY e BOURDART (1973) foram os primeiros pesquisadores a relatar a utilização de carbeto de metais de transição em catálise heterogênea, reportando a utilização do carbeto de tungstênio na isomerização do neopentano na presença de hidrogênio. Nesse estudo os autores fizeram comparações entre a atividade do carbeto de tungstênio e tungstênio metálico e relataram a clara diferença de atividade catalítica entre o carbeto de tungstênio e o tungstênio: enquanto o primeiro promovia reações de isomerização (tal como metal nobre), o segundo promovia reações de hidrogenólise.

A conversão de metano em benzeno sob os catalisadores Mo₂C e Mo₂C/ZSM-5 foi estudada por SZÉCHÉNYI *et al.* (1996). Os autores verificaram que o Mo₂C não suportado apresentou pouca atividade para a reação de transformação do metano. Os produtos reacionais obtidos foram hidrogênio, carbono e etano. Quando o Mo₂C foi

misturado com a zeólita ZSM-5 houve uma ligeira melhora na atividade catalítica, porém sem alteração nos produtos formados. Foi reportado pelos autores uma considerável alteração nos produtos quando a mistura de catalisadores foi parcialmente oxidada. Quando Mo₂C foi suportado na ZSM-5 (Si/Al = 55,5) observa-se a formação de benzeno com seletividade em torno de 85 % e conversão de 5 %.

BARTHOS *et al.* (2007) reportaram os resultados obtidos no estudo da reação de aromatização do metanol, utilizando 2, 5 e 10 % (m/m) de Mo₂C suportado na ZSM-5 como catalisador, tendo sido investigadas ZSM-5 com razão SiO₂/Al₂O₃ de 30, 80 e 280. Empregando a técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) os autores verificaram que o metanol se adsorve de forma dissociativa formando espécies metóxi na superfície da zeólita ZSM-5(80) e que este processo é pouco influenciado pela presença do Mo₂C.

No mesmo estudo os autores empregaram Mo₂C e Mo₂C/ZSM-5 na reação de aromatização de metanol, tendo observado uma pequena formação de aromáticos com a zeólita ZSM-5. Porém, quando os catalisadores contendo 2, 5 e 10 % de Mo₂C/ZSM-5 foram utilizados observou-se um incremento significativo na formação de aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos). Foi relatado que zeólita 5 %Mo₂C/ZSM-5(80) foi a que produziu a maior quantidade de aromáticos.

BARTHOS *et al.* (2006) estudaram a incorporação de carbeto de molibdênio e seu efeito sobre a reação de obtenção de aromáticos a partir de etanol catalisada pela zeólita HZSM-5. Os autores verificaram que incorporação do Mo₂C à zeólita aumentou a produção de aromáticos, particularmente benzeno e tolueno, quando comparada à produção de aromáticos na zeólita pura. Os autores utilizaram uma zeólita HZSM-5 (SAR = 80) contendo 2 % m/m de Mo₂C e reportaram que a seletividade da reação para aromáticos aumentou com a redução da velocidade espacial.

Como o eteno foi o composto encontrado em maior quantidade nos produtos, os autores realizaram experimentos para verificar o comportamento do eteno frente à zeólita HZSM-5 (SAR=80) em condições reacionais similares às utilizadas com etanol (BARTHOS *et al.*, 2006). Foi verificado que o eteno era rapidamente aromatizado formando benzeno, tolueno e xilenos. Quando a zeólita pura foi empregada a seletividade a benzeno foi de aproximadamente 15 %, a 500 °C. Por outro lado, quando foi utilizada a zeólita contendo 2 %Mo₂C/HZSM-5, a seletividade aumentou para 19 % e 52 % nas temperaturas de reação de 500 e 600 °C, respectivamente. Na explicação para a provável rota reacional para a aromatização do eteno catalisada pela zeólita impregnada com carbeto de molibdênio, os autores postularam a

possibilidade de o Mo_2C atuar como um agente desidrogenante do eteno resultando numa série de diferentes intermediários, que posteriormente seriam convertidos a aromáticos.

Os autores fizeram o uso de dois leitos catalíticos em série para tentar melhorar a formação de aromáticos. O primeiro leito consistiu da zeólita HZSM-5(80) pura e, o segundo, consistiu de 2 % Mo_2C /HZSM-5(80). Observaram um aumento na seletividade para todos os aromáticos, mas com a redução da formação de eteno. Verificaram ainda que, dependentemente do reagente empregado, etanol ou eteno, a seletividade a aromáticos era alterada significativamente e levantaram a hipótese de que a formação de água na reação de desidratação de etanol poderia ser um dos motivos para a inibição na formação de aromáticos a partir de etanol, essa hipótese foi comprovada experimentalmente através da adição de teores crescentes de água à reação de aromatização do eteno. Verificaram ainda que, o aumento dos teores de água conduzia uma diminuição no rendimento a aromáticos.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Materiais utilizados

3.1.1 Gases

Para o desenvolvimento desta tese foram utilizados gases de alta pureza e misturas gasosas com composição certificada, que são listados a seguir:

- Hidrogênio 99,995 %, Air Products Brasil Ltda;
- Metano 99,995 %, Air Products Brasil Ltda;
- Hélio alta pureza (> 99,99%), Air Products Brasil Ltda;
- Nitrogênio 99,995 %, Air Products Brasil Ltda;
- Ar sintético 99,995 %, Air Products Brasil Ltda;
- Mistura 2,91 % (v/v) NH₃/He, Linde Gases Ltda;
- Mistura 0,5 % (v/v) O₂/ He, Linde Gases Ltda;
- Mistura 30 % (v/v) N₂/ He, Linde Gases Ltda;
- Mistura 20 % (v/v) CO/ He, Linde Gases Ltda.

3.1.2 Reagentes

Os reagentes químicos utilizados na preparação dos diversos catalisadores empregados foram:

- Hexametilenoimina (HMI) (Sigma Aldrich, 99 %);
- Aerosil 200 (Degussa);
- Aluminato de sódio (Riedel-de Haën);
- Hidróxido de sódio (RL-Rio Lab, 97 %);
- Brometo de hexadeciltrimetilamônio (Sigma Aldrich, 98 %);

- Brometo de tetrapropilamônio (Sigma Aldrich, 98 %);
- Ácido oxálico (Vetec Química Fina, 99,5 %);
- Heptamolibdato de amônio tetraidratado (Sigma Aldrich, 98 %).

Para a realização dos testes catalíticos foi empregado etanol 99,5 % fornecido pela Tédia Brazil.

3.2 Metodologia experimental

3.2.1 Catalisadores

3.2.1.1 HZSM-5

Foi utilizada uma HZSM-5 fornecida pelo CENPES/PETROBRAS com relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) nominal igual 28.

3.2.1.2 HMCM-22

A zeólita HMCM-22 foi sintetizada empregando-se a metodologia proposta por CORMA *et al.* (1995). A hexametilenoimina (HMI) foi utilizada como agente direcionador da estrutura. O gel de síntese foi preparado com uma composição molar igual a 2,7 Na_2O : Al_2O_3 : 30 SiO_2 : 1347 H_2O : 15 HMI. O gel foi preparado adicionando-se o aluminato de sódio (1,15 g) e o hidróxido de sódio (0,75 g) a 155 mL de água destilada e deionizada sob agitação até a completa dissolução dos sólidos.

A seguir, adicionou-se 10,8 g de hexametilenoimina (HMI) e agitou-se a mistura por cerca de 10 minutos. Em seguida, a sílica Aerosil 200 (11,5 g) foi adicionada lentamente à mistura até a obtenção de um gel homogêneo. O gel foi então transferido em partes iguais para oito autoclaves com revestimento de teflon que foram colocados por 7 dias em estufa, a 150 °C, sob rotação de 60 rpm e pressão autógena.

Após esse período, o sólido obtido foi filtrado e lavado com água destilada e deionizada até que o pH da água de lavagem fosse menor que 7. Posteriormente foi realizada uma secagem a 120 °C por uma noite. Terminada a etapa de secagem, o direcionador orgânico foi removido da estrutura da amostra por calcinação. A

calcinação foi feita conforme o procedimento proposto por MOCZYDLOWER (2001) e consistiu de duas etapas, conforme mostrado esquematicamente na Figura 3.1.

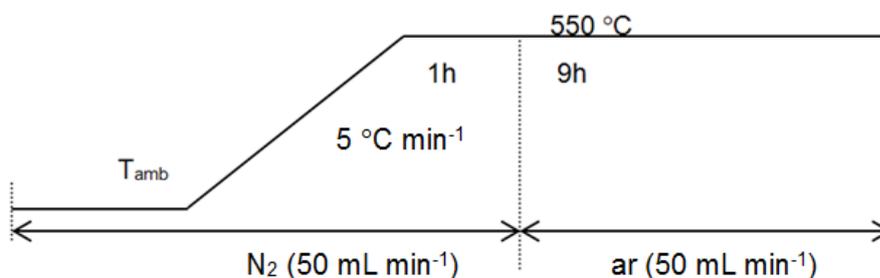


Figura 3.1: Condições empregadas para calcinação da amostra HMCM-22.

3.2.1.3 HITQ-2

A síntese da zeólita HITQ-2 foi realizada de acordo com o procedimento proposto por CORMA *et al.* (2000). Inicialmente, o procedimento descrito para HMCM-22 (item 3.2.1.2) foi repetido, omitindo-se as etapas de secagem e calcinação. O produto da cristalização foi lavado com água destilada até $\text{pH} < 9$.

A etapa seguinte consistiu no intumescimento do sólido o qual foi realizado por tratamento térmico sob refluxo, por 16 h a 80 °C, da suspensão resultante da mistura de 5 g do produto de cristalização com uma mistura formada por 100 g de solução de brometo de hexadeciltrimetilamônio (29 % m/m) e 30 g de solução de 40 % (m/m) de hidróxido de tetrapropilamônio. As lamelas intumescidas foram separadas num banho ultrasônico por 1 h a temperatura ambiente e, nessa etapa, o pH da solução estava na faixa de 12,5.

A fase sólida foi separada adicionando-se gotas de ácido clorídrico (6 mol L⁻¹) para que o pH da solução assumisse valores ≤ 2 . O sólido obtido foi, então, filtrado e lavado com água destilada e deionizada até que o valor do pH água de lavagem fosse menor que 7. Posteriormente, realizou-se a secagem a 120 °C por uma noite. Em seguida, o direcionador orgânico foi removido da estrutura da amostra por calcinação conforme o procedimento proposto por PERGHER (1997) que consistiu nas etapas representadas na Figura 3.2.

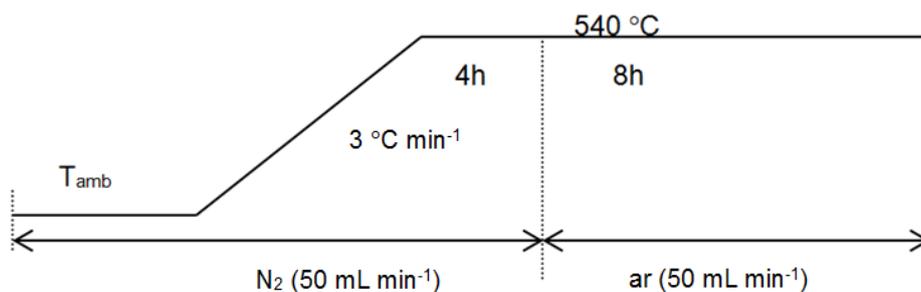


Figura 3.2: Condições empregadas para calcinação da amostra HITQ-2.

3.2.1.4 Desaluminização com ácido oxálico

As zeólitas HMCM-22 e HZSM-5 foram desaluminizadas com ácido oxálico utilizando a metodologia proposta por XIA *et al.* (2006). A desaluminização consistiu no tratamento sob refluxo de uma suspensão contendo 10 g da zeólita em 200 mL de uma solução de ácido oxálico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) por 24 h. Após o tratamento com ácido oxálico, a mistura foi filtrada e lavada com água destilada e deionizada para remoção do ácido residual. Em seguida, o sólido foi seco e calcinado sob corrente de 50 mL min^{-1} de ar, numa taxa de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $550 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 4 h. Após a desaluminização as amostras foram denominadas HMCM-22 (AO) e HZSM-5 (AO).

3.2.1.5 Síntese das amostras de carbeto de molibdênio suportado em zeólitas

Foram preparadas amostras contendo diferentes teores de carbeto de molibdênio (Mo_2C) suportadas nas zeólitas HZSM-5 e HMCM-22. O procedimento de síntese foi realizado em duas etapas: impregnação das zeólitas com o precursor MoO_3 e carburação dos sistemas $\text{MoO}_3/\text{zeólita}$.

3.2.1.5.1 Impregnação das zeólitas

As amostras ($x\text{Mo}/\text{HZSM-5}$ e $x\text{Mo}/\text{HMCM-22}$) com três teores de molibdênio ($x = 1, 2$ e 5 \% m/m) foram preparadas pela técnica de impregnação ao ponto úmido, empregando-se uma solução aquosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A solução foi adicionada gota a gota sobre as zeólitas com secagens intermediárias a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Ao

término da impregnação as amostras foram secas a 110 °C por 20 h. Após a secagem, as amostras foram calcinadas sob corrente de 50 mL min⁻¹ de ar numa taxa de a 5 °C min⁻¹ até 500 °C permanecendo nesta temperatura por 4 h. A nomenclatura das amostras obtidas indica o teor em massa de molibdênio (valor teórico) e a zeólita empregada, conforme ilustrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Nomenclatura das amostras precursoras dos carbetos de molibdênio suportados.

Suporte	% Mo (m/m)	Nomenclatura da amostra
HZSM-5	1	1Mo/HZSM-5
	2	2Mo/HZSM-5
	5	5Mo/HZSM-5
HMCM-22	1	1Mo/HMCM-22
	2	2Mo/HMCM-22
	5	5Mo/HMCM-22

3.2.1.5.2 Carburação

As condições empregadas na carburação foram estabelecidas com base na literatura, considerando-se que à temperatura de 650 °C o MoO₃ é convertido em Mo₂C, com menor formação de carbono pirolítico (OYAMA, 1992). Além disso, a taxa de aquecimento e a velocidade espacial também influenciam a área específica dos carbetos obtidos bem como a sua capacidade de quimissorver CO. Assim, as condições de síntese dos carbetos foram selecionadas com base em resultados prévios do grupo (TEIXEIRA DA SILVA, 1998; OLIVEIRA, 2008; SOUSA, 2009).

Num procedimento típico, 200 mg de amostra foram colocados em um reator tubular de quartzo em forma de “U”. A seguir, a amostra foi submetida a um pré-tratamento *in situ* para a retirada de impurezas adsorvidas, que consistiu no aquecimento, sob corrente de He (100 mL min⁻¹), inicialmente a 150 °C por 1 h, seguido da elevação da temperatura numa taxa de 2 °C min⁻¹ até 500 °C, permanecendo neste patamar por 1 h. Após o pré-tratamento e ainda sob corrente de hélio, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente. Posteriormente, o gás do reator foi mudado de He para uma mistura contendo 20 % em volume de CH₄ e balanço de H₂, com vazão de 200 mL min⁻¹, sendo a temperatura elevada a uma taxa de 2,5 °C min⁻¹ até 650 °C, permanecendo nesta temperatura por 2 h.

Os gases efluentes do reator foram analisados em um espectrômetro de massas com monitoramento dos íons m/z iguais a: 2 (H_2), 16 (CH_4), 28 (CO), 18 (H_2O) e 44 (CO_2). Os resultados foram processados fornecendo os perfis de redução/carburação, sendo então possível identificar os diferentes processos de redução e carburação envolvidos na transformação $MoO_3 \rightarrow \beta-Mo_2C$. Imediatamente após a carburação a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente sob corrente de He (100 mL min^{-1}). Após a carburação as amostras precursoras foram denominadas conforme ilustrado na **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2: Nomenclatura das amostras carburadas

Amostras precursoras	Amostras carburadas
1Mo/HZSM-5	1Mo ₂ C/HZSM-5
2Mo/HZSM-5	2Mo ₂ C/HZSM-5
5Mo/HZSM-5	5Mo ₂ C/HZSM-5
1Mo/HMCM-22	1Mo ₂ C/HMCM-22
2Mo/HMCM-22	2Mo ₂ C/HMCM-22
5Mo/HMCM-22	5Mo ₂ C/HMCM-22

3.3 Caracterização físico-química das zeólitas

3.3.1 Espectrometria de fluorescência de raios X

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

3.3.2 Espectrometria de ressonância magnética nuclear do ²⁹Si e do ²⁷Al

As análises por espectrometria de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (MAS/NMR) do ²⁹Si e do ²⁷Al foram realizadas visando determinar a razão molar Si/Al da rede e o percentual de alumínio extra-rede das zeólitas

estudadas. O equipamento utilizado foi o BRUKER AVANCE- 400 equipado com sonda VT CP/MAS de 7,0 mm, específica para amostras sólidas e utilizadas para observação dos elementos desejados. As condições experimentais estão indicadas a seguir:

²⁹Si MAS/NMR

- a) Frequência: 79,2 MHz;
- b) Janela espectral: 50000 kHz;
- c) Tempo de aquisição: 20,5 ms;
- d) Pulso: 90° (4 µs);
- e) Intervalo entre pulsos: 60 s;
- f) Numero de transientes: 500;
- g) Velocidade de rotação no MAS: 5000 Hz.
- h) PROCESSAMENTO:
Linebroadening (LB): 50 Hz;
Referência: caulim (- 91,5 ppm).

Os espectros de ²⁹Si MAS-NMR apresentam picos que correspondem a átomos de Si ligados a diferentes números de átomos de Al na segunda esfera de coordenação. A partir das intensidades destes picos pode-se calcular a relação Si/Al da rede de acordo com a fórmula:

$$\frac{Si}{Al} = 4 \times \frac{\sum_{i=0}^4 I_i}{\sum_{i=0}^4 i \times I_i} \quad (3.1)$$

onde i é o número de átomos de Al na segunda esfera de coordenação do Si, o qual está representado no espectro pelo(s) pico(s) de intensidade I_i correspondentes ao ambiente Si(iAl).

²⁹Si CP/MAS/NMR

- a) Frequência: 59,63 MHz;
- b) Tempo de aquisição: 21,54 ms;

- c) Pulso: 90° (5 μ s);
- d) Intervalo entre pulsos: 60 s;
- e) Numero de transientes: 500;
- f) Velocidade de rotação no MAS: 5000 Hz.

²⁷Al MAS/NMR

- a) Frequência: 103,9 MHz
- b) Janela espectral: 50.000 kHz
- c) Pulso: 1,0 μ s (180°/20)
- d) Intervalo entre pulsos: 0,5 s
- e) Numero de transientes: 5000
- f) Rotor: 4 mm (zircônia)
- g) Velocidade de rotação no MAS: 12.000 Hz
- h) PROCESSAMENTO:
 - Linebroadening (LB): 100 Hz
 - Referência: AlCl₃. 6H₂O (0 ppm)

Os espectros de ²⁷Al MAS-NMR apresentam dois picos principais. Um correspondente ao Al em coordenação tetraédrica, que geralmente está associado ao alumínio estrutural e cujo deslocamento é observado entre 50 e 60 ppm, e outro, com deslocamento em torno de 0 ppm, associado ao alumínio em coordenação octaédrica (espécies fora da rede, ALER).

3.3.3 Difratometria de raios X (DRX)

Por ser uma ferramenta muito útil na caracterização de materiais cristalinos, a difratometria de raios X foi utilizada para avaliar a cristalinidade e identificar as fases presentes nas zeólitas. Os difratogramas de raios X das amostras, obtidos pelo método do pó, foram coletados em um equipamento Rigaku modelo Miniflex II, utilizando-se radiação de Cu K α com voltagem 15 kV e corrente de 15 mA. A

varredura foi feita entre 4 a 60° (2θ) com intervalos de 0,02° e tempo de aquisição de 2 s por passo.

3.3.4 Análise textural

A caracterização textural foi realizada por adsorção/dessorção de N₂ a -196 °C em equipamento da Micrometrics ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosity*) modelo 2020. Este equipamento fornece a área específica B.E.T., a área e o volume de microporos pelo método t (equação de Harkins e Jura), além da área, do volume e da distribuição de mesoporos pelo método B.J.H. A amostra, previamente seca em estufa a 120 °C, foi submetida a um pré-tratamento no próprio equipamento e consistiu no aquecimento sob vácuo, a 300 °C por 12 h.

3.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia e o tamanho médio das partículas das zeólitas foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Cada amostra foi fixada em superfície adesiva de carbono presa em um suporte metálico e recoberta com uma fina camada de ouro (de aproximadamente 30 nm) em um “sputtering” da Quorum Technologies, modelo SC 7640, sendo posteriormente analisada em um microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo Quanta 400 FEG, da FEI Company (voltagem 30 kV).

O microscópio eletrônico de varredura utilizado é equipado com sistema de microanálise por dispersão de energia INCA PentaFETX3 da Oxford Instruments. Todas as análises foram efetuadas com 30 kV de tensão de aceleração de elétrons. As imagens foram geradas por detetor de elétrons retro-espalhados (backscattered electrons detector - BSED). A resolução da microanálise por EDS é da ordem de 1 μm de raio em superfície e a profundidade depende da densidade do material no ponto analisado.

3.3.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A composição superficial das amostras foi determinada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), utilizando um analisador de elétrons marca SPECS, modelo Phoibos HSA 3500. As amostras na forma de pó foram depositadas sobre uma fita adesiva de carbono, de modo a cobrir toda a superfície da fita. As medidas foram realizadas sob vácuo inferior a 3×10^{-9} mbar.

A linha do C1s em 284,6 eV foi utilizada como referência e os espectros foram obtidos utilizando um ânodo de alumínio (1486,6 eV) como fonte raios X. A energia de passagem do analisador foi de 15,5 eV tendo sido empregada uma varredura para o espectro geral. Nos espectros de alta resolução foi utilizada uma energia de 0,01 e 0,02 eV por passo. A análise quantitativa foi realizada a partir da divisão da área integrada sob cada pico pelo respectivo fator de sensibilidade atômico, considerando 1,0 o fator do C1s.

3.3.7 Dessorção de amônia a temperatura programada (TPD de NH₃)

A técnica da dessorção a temperatura programada de amônia foi usada para determinar o número e força dos sítios ácidos das zeólitas originais e desaluminizadas. As análises foram realizadas em uma unidade TPD/TPR dotada de detector de condutividade térmica. Num procedimento típico, cerca de 200 mg de amostra foram colocados em um reator tubular de vidro em forma de "U". A seguir, a amostra foi submetida a um pré-tratamento *in situ* para a retirada de impurezas adsorvidas, que consistiu no aquecimento, sob corrente de He (30 mL min^{-1}), inicialmente a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, seguido da elevação da temperatura numa taxa de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $500 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo neste patamar por 1 h.

Após o tratamento térmico, a amostra foi resfriada a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ e foi iniciada a primeira etapa de adsorção com a passagem de uma corrente de 30 mL min^{-1} de uma mistura gasosa contendo 2,91 % (v/v) NH₃/He. Após a adsorção, realizou-se a dessorção do NH₃ fisissorvido a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, pela passagem de uma corrente de He (30 mL min^{-1}). Com o objetivo de quantificar o NH₃ fisissorvido, procedeu-se um novo ciclo de adsorção da mistura NH₃/He seguida da dessorção sob corrente de He. Só então, foi iniciada a dessorção a temperatura programada de amônia (TPD de NH₃), sob corrente de He de 30 mL min^{-1} , utilizando-se uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $500 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 1 h.

A densidade total de sítios ácidos corresponde à quantidade de amônia adsorvida quimicamente a 150 °C. Estes valores foram obtidos pela diferença entre a quantidade total adsorvida e a adsorvida fisicamente. Para quantificar a fração de sítios ácidos fracos, moderados e fortes realizou-se a decomposição dos perfis de TPD de amônia em três picos, assumindo-se o formato de uma curva gaussiana. A área do pico que desorve a menor temperatura foi associada à acidez fraca, enquanto a área do pico de maior temperatura foi associada à acidez forte.

3.3.8 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS) com adsorção de piridina

Com a finalidade de identificar a natureza dos sítios ácidos presentes nas zeólitas, as amostras foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho para acompanhamento das espécies de piridina adsorvidas. A coleta dos espectros foi realizada em um espectrômetro FTIR Perkin-Elmer Spectrum 100 equipado com detector MCT, utilizando acessório de reflectância difusa Praying Manthis, da Harrick, dotado de câmara para reação *in situ* a alta temperatura e janelas de fluoreto de cálcio.

A região de análise concentrou-se na faixa de 1000 a 4000 cm^{-1} . Os espectros foram adquiridos com resolução de 4 cm^{-1} e cada varredura foi composta por 60 leituras. Antes de ser levada à câmara, a amostra era tratada em mufla em duas etapas: a 150 °C por 7 h; em seguida novo aquecimento até 500 °C, a uma taxa de 5 °C min^{-1} , permanecendo nesta temperatura por mais 1,5 h.

A seguir, a amostra foi introduzida na câmara e submetida a um tratamento, sob vácuo, a 150 °C durante 1 h; seguido da elevação da temperatura numa taxa de 5 °C min^{-1} até 500 °C, permanecendo neste patamar por 1 h.

Posteriormente, a amostra foi resfriada a 150 °C, temperatura a qual foi feita a adsorção de piridina. A piridina era carregada por uma corrente de He (30 mL min^{-1}) através de um saturador mantido a 0 °C ($P_{\text{piridina}} = 4 \text{ Torr}$). O tempo de contato entre a corrente de He contendo piridina e a amostra era de 1 min. O espectro da amostra após tratamento térmico a 500 °C foi usado como referência.

Para a remoção do excesso de piridina tratou-se a amostra sob vácuo a 150 °C, durante 1 h, e ao final deste período o primeiro espectro foi adquirido. Em seguida, a temperatura da câmara foi elevada para 250 °C, sob vácuo, e após permanecer por 1 h nesta temperatura, um novo espectro foi adquirido. Finalmente, a temperatura foi elevada até 350 °C por 1 h, sob vácuo, e um novo espectro adquirido.

3.4 Caracterização físico-química das zeólitas impregnadas com MoO₃

3.4.1 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia Raman tem sido utilizada na caracterização da estrutura de óxidos de molibdênio suportados para se obter uma melhor indicação sobre a forma de coordenação do molibdênio. As zeólitas HZSM-5 e HMCM-22 impregnadas com diferentes teores de molibdênio foram analisadas por esta técnica empregando-se um espectrômetro Raman HORIBA JOBIN-YVON modelo LabRam HR equipado com detector CCD que opera resfriado a -70 °C. Este equipamento utiliza uma fonte laser de He/Ne (785 nm), rede de difração com 600 linhas mm⁻¹ e microscópio OLYMPUS modelo BX41 com objetiva de 100x, filtro D 0,3 e abertura com focal de 200 μm. O tempo de exposição de cada janela espectrográfica foi de 30 s com 7 repetições por janela espectral. A faixa espectrográfica analisada foi de 100 a 1000 cm⁻¹.

3.4.2 Espectroscopia por reflectância difusa no ultra-violeta/visível (DRS)

Com o uso desta técnica é possível identificar o estado de coordenação e o estado de agregação das espécies de molibdênio presentes no catalisador na forma óxido. As análises de DRS foram utilizadas para caracterizar as zeólitas impregnadas com Mo (xMo/HZSM-5, xMo/HMCM-22), sendo utilizado um espectrômetro Varian, modelo Cary 5, com acessório de reflectância difusa Harrick de geometria "Praying Mantis". Como referências foram utilizadas as zeólitas HZSM-5 e HMCM-2. Os espectros de reflectância difusa foram obtidos entre os comprimentos de onda de 200 a 800 nm e o seu processamento efetuado empregando-se a função Schuster-Kubelka-Munk (MKS):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (3.2)$$

onde: R_∞ é a razão entre a intensidade de luz refletida pela amostra e a intensidade de luz refletida pelo material de referência.

Com os espectros de reflectância na região UV-visível foi possível determinar a posição da borda de absorção das espécies de molibdênio presentes nas zeólitas das séries xMo/HZSM-5 e xMo/HMCM-22 com três teores de molibdênio (1, 2 e 5 %) pela

interseção com o eixo das abscissas da reta tangente ao ponto de inflexão da curva $[F(R_{\infty}).hv]^2$ versus hv , onde $F(R_{\infty})$ é a função de Kubelka-Munk e hv é a energia do fóton incidente, conforme a metodologia proposta por WEBBER (1995).

3.5 Caracterização físico-química do carbeto de molibdênio suportados em zeólitas

A quimissorção de CO e TPD de CO das amostras HZSM-5 e HMCM-22 impregnadas com diferentes teores de carbeto de molibdênio foram realizadas *in situ* imediatamente após a carburação dos precursores conforme descrito no item 3.2.1.5.2. Para estas determinações empregou-se uma unidade multipropósito composta por um painel seletor de gases, um reator em forma de U, que é aquecido por um forno controlado por um controlador/programador de temperatura (Therma, modelo TH2031P) e um espectrômetro de massas (Pfeiffer Vacuum, modelo QME 200) com aquisição de dados computadorizada. Sua representação esquemática é apresentada na Figura 3.3.

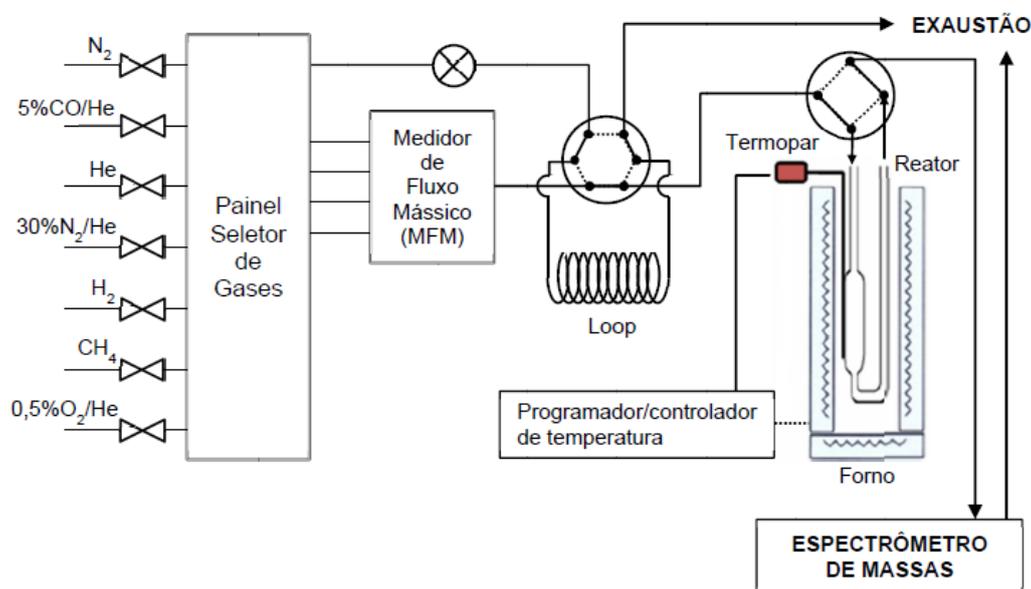


Figura 3.3: Esquema da unidade multipropósito (FEITOSA, 2011).

O painel seletor de gases é composto por um conjunto de válvulas que permite selecionar o gás de interesse e direcionar ao reator ou ao espectrômetro de massas a mistura gasosa a ser utilizada. Possui também associados controladores de vazão mássica e uma válvula de seis vias, a qual está acoplada a um *loop* de volume conhecido.

3.5.1 Quimissorção de CO

Logo após a carburação realizou-se a quimissorção de CO. Esta técnica foi utilizada com o objetivo de determinar o número de sítios ativos do catalisador. A metodologia de análise consistiu em injetar uma quantidade conhecida de CO (21,4 μmol), a partir de pulsos de uma mistura contendo 20 % (v/v) de CO em He, acompanhando-se a evolução do fragmento com $m/z = 28$ (CO) no espectrômetro de massas. A injeção foi repetida até se obterem valores de área constantes para o pico com $m/z = 28$. A quantidade de CO quimissorvida pôde então ser calculada através da equação:

$$\text{CO } (\mu\text{mol g}^{-1}) = 21,4 \sum_{i=1}^{N_{\text{inj}}} \left(1 - \frac{A_i}{A_{\text{cte}}}\right) \quad (3.3)$$

onde: 21,4 é a quantidade de matéria em μmols presente no *loop*, cujo volume é 2,396 mL, N_{inj} é o número de injeções, A_i é a área dos pulsos onde houve quimissorção e A_{cte} é a área constante dos pulsos onde não houve consumo de CO. A Figura 3.4 mostra um perfil típico de quimissorção de CO.

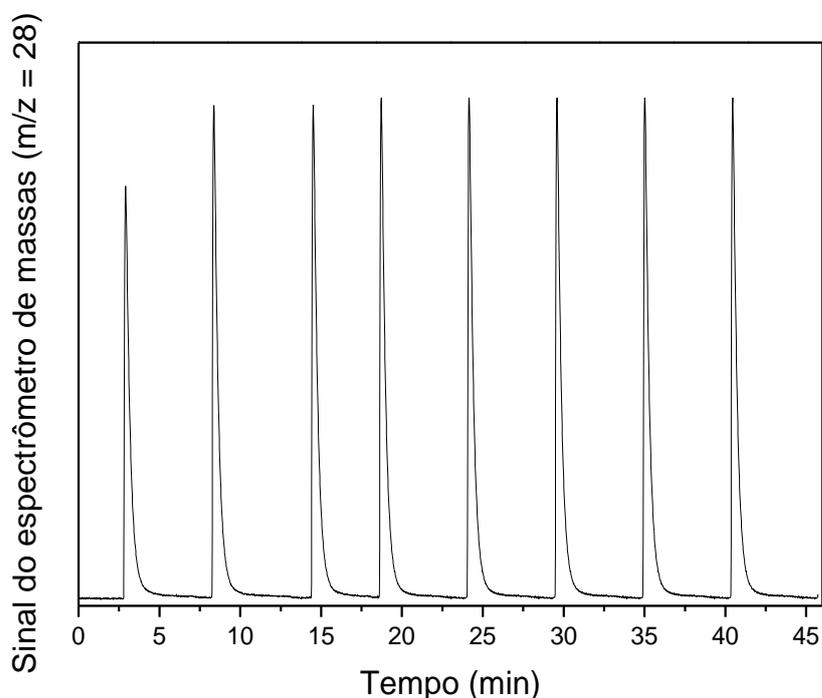


Figura 3.4: Perfil típico do fragmento com $m/z = 28$ durante a quimissorção de CO.

3.5.2 Dessorção a temperatura programada de CO (TPD de CO)

A técnica de TPD de CO foi utilizada para a investigação da presença de sítios de diferentes naturezas, bem como na determinação da força destes sítios.

Após a quimissorção de CO, deixou-se o reator em *by-pass* e manteve-se a vazão de He em 100 mL min^{-1} durante 15 min para remover da linha qualquer CO residual. Finalizada essa etapa e com o sinal do íon $m/z = 28$ estabilizado, realizou-se a dessorção do CO a temperatura programada. O reator foi aquecido a uma taxa de $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ sob corrente de He (100 mL min^{-1}). O monitoramento do processo foi realizado através do acompanhando do fragmento de massa correspondente ao CO ($m/z = 28$).

3.6 Técnicas de acompanhamento da reação do etanol *in situ*

3.6.1 Dessorção de etanol à temperatura programada (TPD de etanol)

A análise foi realizada em uma unidade multipropósito equipada com um micro reator de quartzo em forma de U, onde a vazão dos gases é controlada por um controlador de vazão mássica MKS e analisada em linha por espectrômetro de massa Balzers (Quadstar 422), com um quadrupolo PRISMA QMS 422, onde é possível detectar as massas dos diversos produtos da reação. Num procedimento típico, a amostra (cerca de 100 mg) foi submetida a um pré-tratamento *in situ* para a retirada de impurezas adsorvidas, que consistiu no aquecimento, sob corrente de He (60 mL min^{-1}), a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h, seguido da elevação da temperatura numa taxa de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $500 \text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo neste patamar por 1 h.

Após o tratamento térmico, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente e, em seguida, saturada por etanol pelo contato de uma corrente de etanol/He (60 mL min^{-1}) com a amostra, mantida à temperatura ambiente, durante 30 min. Posteriormente à adsorção, a amostra foi purgada com He por 1 h para remoção do etanol fisissorvido. Finalmente, iniciou-se a dessorção a temperatura programada aquecendo-se a amostra, sob corrente de He (60 mL min^{-1}), partindo-se da temperatura ambiente até $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

Os fragmentos utilizados para o acompanhamento das espécies analisadas estão apresentados na Tabela A.1 do Apêndice A.

3.6.2 Espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS) com adsorção de etanol

O acompanhamento da reação *in situ* das zeólitas estudadas foi realizado em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier equipado com detector MCT, utilizando acessório de reflectância difusa Praying Manthis, da Harrick, dotado de câmara para reação *in situ* a alta temperatura e janelas de seleneto de zinco. A região de análise concentrou-se na faixa de 800 a 4000 cm^{-1} . Os espectros foram adquiridos com resolução de 4 cm^{-1} e cada varredura foi composta de 150 leituras.

Antes de ser levada à câmara, a amostra era tratada em mufla. A taxa de aquecimento utilizada foi de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ com patamar a 150 $^{\circ}\text{C}$ por 7 h. Na sequência, realizava-se novo aquecimento até 500 $^{\circ}\text{C}$, a uma taxa de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, permanecendo nesta temperatura por mais 1,5 h.

A amostra era, então, introduzida na câmara e submetida a um pré-tratamento *in situ* para a retirada de impurezas adsorvidas, que consistiu no aquecimento, sob corrente de He (30 mL min^{-1}), inicialmente a 150 $^{\circ}\text{C}$ por 1 h, seguido da elevação da temperatura numa taxa de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 500 $^{\circ}\text{C}$, permanecendo neste patamar por 1 h. As análises foram realizadas segundo duas metodologias. Na primeira, após o tratamento térmico, a amostra foi resfriada a temperatura ambiente, sob corrente de He (30 mL min^{-1}). Em seguida a amostra foi exposta a uma corrente saturada de etanol/He (30 mL min^{-1}) durante 30 min. Após a etapa de saturação foi registrado um espectro e, posteriormente, fez-se a limpeza da câmara, sob corrente de He (30 mL min^{-1}), com o objetivo de retirar o etanol fisissorvido. Um novo espectro foi registrado e, em seguida, a temperatura foi gradativamente elevada em patamares a 100, 150, 200, 250, 300, 400 e 500 $^{\circ}\text{C}$. Os espectros foram adquiridos em cada um dos patamares de temperatura.

Na segunda metodologia de análise, a corrente saturada de etanol/He foi introduzida na câmara mantida à temperatura de 500 $^{\circ}\text{C}$ e os espectros foram adquiridos nos tempos de 1, 5, 15, 30 e 60 min.

3.6.3 Reação superficial à temperatura programada (TPSR)

A reação superficial à temperatura programada foi conduzida na mesma unidade empregada nas análises de TPD de etanol. Inicialmente, a amostra foi submetida a um pré-tratamento *in situ* conforme citado no item 3.6.1. Após o

tratamento térmico, a amostra foi resfriada até a temperatura de 50 °C e, em seguida, a corrente de etanol/He, gerada por uma corrente de He (60 mL min⁻¹) que borbulhava em um saturador contendo o álcool a temperatura ambiente, era alimentada ao reator, sendo este aquecido até a temperatura de 500 °C, a uma taxa de 5 °C min⁻¹. Os produtos da reação foram coletados as temperaturas de 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 e 500 °C.

Os fragmentos utilizados para o acompanhamento das espécies analisadas estão apresentados na Tabela A.1 do Apêndice A.

3.7 Caracterização do coque depositado no catalisador ao final da reação

O coque depositado nas zeólitas HZSM-5 e HMCM-22 ao final dos testes catalíticos realizados a 500 °C, à pressão atmosférica, empregando-se $WHSV = 0,65 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ e pressão parcial de etanol igual a 0,12 atm, foi caracterizado quanto ao teor total de carbono e quanto à natureza das espécies presentes.

3.7.1 Determinação do teor de carbono

O teor total de carbono depositado nas amostras ao final da reação foi determinado utilizando-se um analisador elementar LECO, modelo TruSpec CHNS Micro.

3.7.2 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia RAMAN foi utilizada para determinar a natureza das espécies de carbono depositadas nas zeólitas. Os espectros foram adquiridos à temperatura ambiente, na faixa entre 1000 e 1800 cm⁻¹, utilizando-se um espectrômetro modelo HR-UV 800 (Horiba Jobin Yvon) equipado com detector CCD resfriado a -70 °C. Este equipamento utiliza como fonte de iluminação um laser He/Ne (632,82 nm), rede de difração com 600 linhas mm⁻¹ e microscópio OLYMPUS modelo BX41 com objetivas de 10x/50x/100x e filtro D2. A potência do laser foi limitada em 17 mW para minimizar os efeitos de aquecimento.

3.8 Avaliação catalítica

A reação foi conduzida à pressão atmosférica em uma unidade de testes catalíticos cuja representação esquemática é mostrada na Figura 3.5. Essa unidade é dotada de um microrreator de leito fixo, construído em quartzo e colocado no interior de um forno aquecido por meio de resistências elétricas, cuja temperatura é controlada por um programador/controlador de temperatura (Therma, Modelo: TH 90 D 201-000). A alimentação dos gases (até quatro correntes diferentes) é feita através de controladores de vazão mássica (MKS, modelo 247D) enquanto a alimentação do etanol é feita através de um saturador, mantido a temperatura controlada por meio de um banho de aquecimento/refrigeração (Fluxo Tecnologia, modelo FT 2064).

A unidade possui um cromatógrafo a gás VARIAN modelo CP 3900 acoplado em linha e dotado de detector de ionização de chama (FID) e equipado com coluna capilar PORAPLOT Q-HT (25 m x 0,32 mm x 10 μm). O gerenciamento da análise cromatográfica é realizado por meio do software Varian Star Workstation 6.0. Para evitar condensação de reagentes/produtos as linhas entre o saturador e o reator e entre o reator e o cromatógrafo são aquecidas eletricamente e mantidas a temperatura controlada (110 °C).

Antes de cada teste catalítico, as amostras foram pré-tratadas termicamente para a eliminação de H_2O e outras espécies adsorvidas. Este tratamento consistiu no aquecimento da amostra sob corrente de N_2 de 50 mL min^{-1} , desde a temperatura ambiente até 150 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Em seguida, a temperatura foi elevada até 500 °C, a uma taxa de 2 °C min^{-1} , sendo mantida neste patamar por 1 h. (BARROS, 2007). No caso do carbeto de molibdênio suportados em zeólitas, estes foram gerados *in situ*, imediatamente antes dos testes catalíticos, segundo a metodologia descrita no item 3.2.1.5.2. Ao final da carburação a corrente de CH_4/H_2 foi interrompida e substituída por uma corrente de He (100 mL min^{-1}) para o resfriamento até a temperatura de reação.

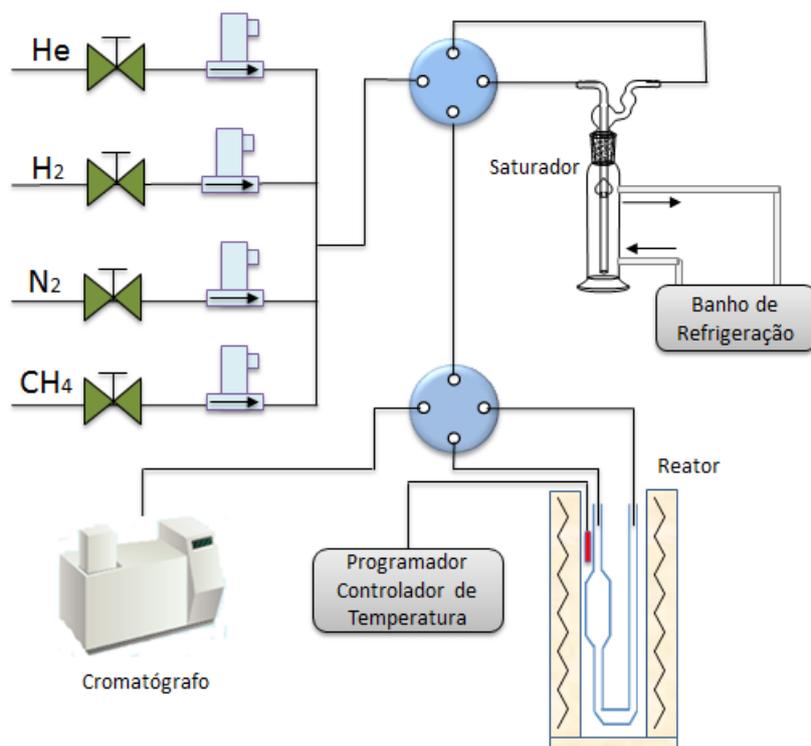


Figura 3.5: Esquema da unidade de testes catalíticos.

3.8.1 Condições reacionais empregadas

Os testes para selecionar as condições reacionais mais adequadas para favorecer à maior formação de propeno ou de aromáticos foram realizados com a zeólita HZSM-5. Nestes testes variou-se a temperatura de reação, a pressão parcial de etanol e a velocidade espacial buscando-se identificar seus efeitos sobre a conversão e a distribuição dos produtos da reação. As condições investigadas foram:

- Efeito da temperatura de reação ($WHSV = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ e $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$):
 - 200, 300, 400 e 500 °C
- Efeito da pressão parcial de etanol ($T=500 \text{ °C}$ e $WHSV = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$):
 - 0,04; 0,12; 0,20; 0,35 atm
- Efeito da velocidade espacial ($T=500 \text{ °C}$ e $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$):
 - 0,65; 6,5; 65; 165 $\text{g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$

A condição experimental que levou a maior formação de propeno foi escolhida para testar as demais zeólitas (HZSM-5(AO), HMCM-22, HMCM-22 (AO) e HITQ-2).

Testes “em branco” com o reator vazio foram realizados nas condições experimentais de temperatura de reação de 500 °C e pressão parcial de etanol igual a 0,12 atm, não sendo observada a ocorrência de reação.

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

3.8.2 Condições reacionais empregadas no estudo do desempenho catalítico dos sistemas β -Mo₂C/zeólitas

Inicialmente, a condição reacional que levou à maior formação de propeno foi selecionada para os primeiros testes catalíticos empregando os catalisadores de carbeto de molibdênio suportado em zeólitas. Posteriormente, em função dos resultados obtidos, foi necessária a realização de testes adicionais empregando-se condições experimentais adaptadas do trabalho de BARTHOS *et al.* (2006), que foram temperatura de reação de 500 °C, pressão parcial de etanol de 0,12 atm e velocidade espacial de 2,1 g_{EtOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

3.8.3 Comparação do desempenho dos catalisadores

O desempenho dos diferentes catalisadores estudados foi comparado considerando-se a conversão de etanol e distribuição aos produtos de reação por:

$$\text{- Conversão de etanol: } X (\%) = \frac{(y_{\text{EtOH}})_0 - (y_{\text{EtOH}})_t}{(y_{\text{EtOH}})_0} \times 100 \quad (3.4)$$

$$\text{- Distribuição dos produtos (\% molar)} = \frac{y_i}{\sum_i y_i} \times 100 \quad (3.5)$$

onde: $(y_{\text{EtOH}})_0$ = fração molar de etanol na carga;

$(y_{\text{EtOH}})_t$ = fração molar de etanol na corrente de efluentes num tempo t qualquer de reação;

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

3.8.4 Identificação e quantificação dos produtos por cromatografia em fase gasosa

A identificação dos componentes da mistura efluente do reator foi realizada através da comparação dos tempos de retenção de cada pico presente no cromatograma com os tempos de retenção correspondentes aos picos dos componentes presentes em mistura gasosa padrão de composição conhecida (Tabela 3.3), fornecida pelo CENPES/PETROBRAS, ou dos componentes injetados isoladamente (etanol, benzeno, tolueno, xilenos). As seguintes condições cromatográficas foram estabelecidas e utilizadas para acompanhamento das reações:

- Coluna: HP- PLOT/Q de 30 m x 0,32 mm x 10 μm
- Gás de arraste: H_2 (2 mL min^{-1})
- Razão de split: 1/50
- T_{injetor} : 175 $^{\circ}\text{C}$
- T_{FID} : 250 $^{\circ}\text{C}$
- Programação de temperatura da coluna:
 - 40 $^{\circ}\text{C}$ por 2 min, seguido de aquecimento a taxa de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 100 $^{\circ}\text{C}$.
 - 100 $^{\circ}\text{C}$ por 1 min, seguido de aquecimento a taxa de 5 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 210 $^{\circ}\text{C}$.
 - 210 $^{\circ}\text{C}$ por 1 min, seguido de aquecimento a taxa de 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até 250 $^{\circ}\text{C}$.
 - 250 $^{\circ}\text{C}$ por 20 min.

Para o processo de quantificação, optou-se por usar o procedimento denominado *Método da Normalização*. Neste procedimento são aplicados os fatores de resposta (FR) às áreas dos picos para compensar as respostas no detector, devidas às características individuais de cada composto. No presente trabalho foram utilizados os fatores de resposta apresentados pela literatura especializada (DIETZ, 1996)

A expressão utilizada para calcular o percentual em massa de cada um dos compostos formados (componente i) foi:

$$(\% \text{ massa})_i = \frac{100 \cdot (A_i \times FR_i)}{\sum_i (A_i \times FR_i)} \quad (3.6)$$

onde: A_i = área do pico correspondente ao componente i;

FR_i = fator de resposta cromatográfico do componente i.

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

$$y_i = \frac{\left(\frac{\%massa_i}{MM_i} \right)}{\sum_i \left(\frac{\%massa_i}{MM_i} \right)} \quad (3.7)$$

Tabela 3.3: Composição da mistura gasosa padrão.

Composto	Composição (μmol/mol)	Fator de resposta*
metano	2,01	1,00
eteno	1,56	0,874
etano	2,51	0,937
propeno	2,09	0,874
propano	2,01	0,916
isobutano	2,02	0,906
n-butano	1,00	0,906
t-2-buteno	1,29	0,874
1-buteno	1,20	0,874
i-buteno	2,00	0,874
c-2-buteno	1,40	0,874
i-pentano	0,85	0,899
n-pentano	0,10	0,899
1,3-butadieno	0,10	0,843
3-metil-1-buteno	0,10	0,874
t-2-penteno	0,10	0,874
2-metil-1-buteno	0,10	0,874
1-penteno	0,10	0,874
2-metil-2-buteno	0,10	0,874
c-2-penteno	0,10	0,874
n-hexano	0,10	0,874
2,2-dimetilbutano	0,10	0,874
hidrogênio	1,57	--
nitrogênio	balanço	--

* De acordo com a ASTM D6729-04.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo os resultados serão apresentados e discutidos em duas seções. Na sessão 4.1 serão mostrados os resultados e discussão das caracterizações das zeólitas e do carvão suportado em zeólitas, enquanto na sessão 4.2 serão apresentados e discutidos os resultados da avaliação catalítica destes materiais.

4.1 Caracterização físico-química

4.1.1 Caracterização físico-química das zeólitas

4.1.1.1 Composição química

A Tabela 4.1.1 apresenta os resultados de composição química global e de rede das zeólitas estudadas.

Tabela 4.1.1: Composição química das zeólitas.

	HZSM-5	HZSM-5 (AO)	HMCM-22	HMCM-22 (AO)	HITQ-2
Na ₂ O (%)	0,4	-	-	-	-
SiO ₂ (%)	93,0	94,0	94,0	95,5	93,2
Al ₂ O ₃ (%)	6,4	5,7	6,0	4,5	6,8
NAR ^(b)	0,06	0,0	0,0	0,0	0,0
SAR _{global} ^(a)	25,0	28,0	27,0	36,0	23,0
SAR _{rede}					
MAS-RMN ²⁷ Al	25,0	31,0	35,0	48,0	-

(a) SAR: SiO₂/Al₂O₃ (molar); (b) NAR: Na₂O/ Al₂O₃ (molar)

Para a amostra comercial HZSM-5, a análise por espectrometria de fluorescência de raios X visou à confirmação da composição química fornecida pelo fabricante (SAR nominal = 30). Assim, encontrou-se para esta amostra um valor de SAR global (razão molar SiO₂/Al₂O₃) igual a 25, tendo sido observado também que virtualmente todos os sítios estavam na sua forma protônica (NAR = 0,06).

Para a HMCM-22, os resultados obtidos evidenciaram que a metodologia de preparo foi eficiente, tendo em vista que se obteve um valor de SAR próximo ao valor desejado. Além disso, não foi verificada a presença de sódio, indicando que 100 % dos sítios estavam na forma ácida (NAR = 0).

Os resultados de análise química global para amostra HITQ-2 (Tabela 4.1.1) mostram que a SAR deste material é menor do que a do precursor HMCM-22. Esta diminuição da SAR pode ser associada ao fato de que a etapa de intercalação (inchamento – swelling) ocorrer em meio fortemente alcalino, o que promove a lixiviação preferencial das espécies de silício da zeólita, originando um material deslaminado com SAR inferior ao do precursor (FRONTERA *et al.*, 2007).

Em relação às amostras desaluminizadas com ácido oxálico verifica-se que este processo foi mais significativo para amostra HMCM-22 (AO) em comparação ao observado para a amostra HZSM-5(AO), já que enquanto para a primeira o aumento no valor de SAR global foi de 27 (amostra original) para 36, na segunda foi apenas de 25 (amostra original) para 28. Este resultado concorda com o relatado por ZHU *et al.* (2005) segundo os quais a zeólita MCM-22 é mais susceptível à desaluminização por diferentes agentes químicos do que outras zeólitas como a ZSM-5.

4.1.1.2 Análises por RMN do ^{29}Si e do ^{27}Al no estado sólido

Os resultados das análises por MAS-RMN do ^{29}Si e do ^{27}Al permitiram avaliar os efeitos dos tratamentos realizados em relação à alteração da SAR estrutural (rede), da presença ou aparecimento de defeitos na rede cristalina (grupos silanol) e da presença de espécies de alumínio extra rede (ALER). Na Tabela 4.1.1 são comparados os valores de SAR global, obtidos por FRX, e de rede, obtidos por MAS-RMN do ^{27}Al . Em função dos resultados obtidos, quando são comparados os valores de SAR de rede com os de SAR global, com exceção da zeólita HZSM-5, é possível verificar alterações na rede cristalina das demais zeólitas tendo em vista o aumento nos valores de SAR de rede que é representativo de espécies de alumínio extra-rede (ALER). No caso das amostras desaluminizadas esse efeito foi mais significativo para amostra HMCM-22 (AO).

A Figura 4.1.1 mostra os espectros de MAS-RMN de ^{29}Si correspondentes às amostras HZSM-5 e HZSM-5(AO). Nos dois espectros são observados picos a -113 e a -115 ppm que correspondem ao Si coordenado a 4 outros átomos de Si (Si(4Si,0Al)) e o pico a -106 ppm corresponde a sítios Si(3Si,1Al) (BLASCO *et al.*, 2006).

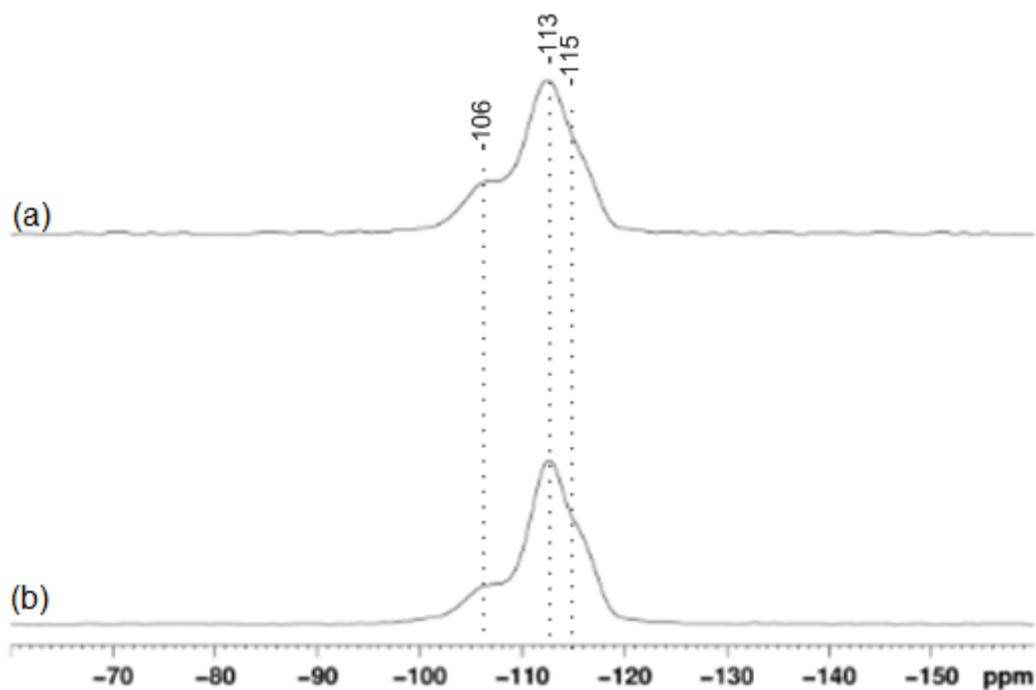


Figura 4.1.1: Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si das amostras HZSM-5 (a) e HZSM-5 (AO) (b).

A análise do espectro de MAS-RMN do ^{27}Al (Figura 4.1.2) indica que a amostra HZSM-5 original não apresentava espécies contendo alumínio em coordenação octaédrica ($\delta \sim 0$ ppm), ou seja, aparentemente não continha espécies de alumínio extra-rede (ALER). No caso da amostra tratada com ácido oxálico (HZSM-5 (AO)), os resultados mostram que cerca de 10 % do alumínio presente (Figura 4.1.2), encontrava-se em coordenação octaédrica, confirmando que o tratamento realizado promoveu uma leve desaluminização da amostra e que o ALER gerado não foi completamente removido.

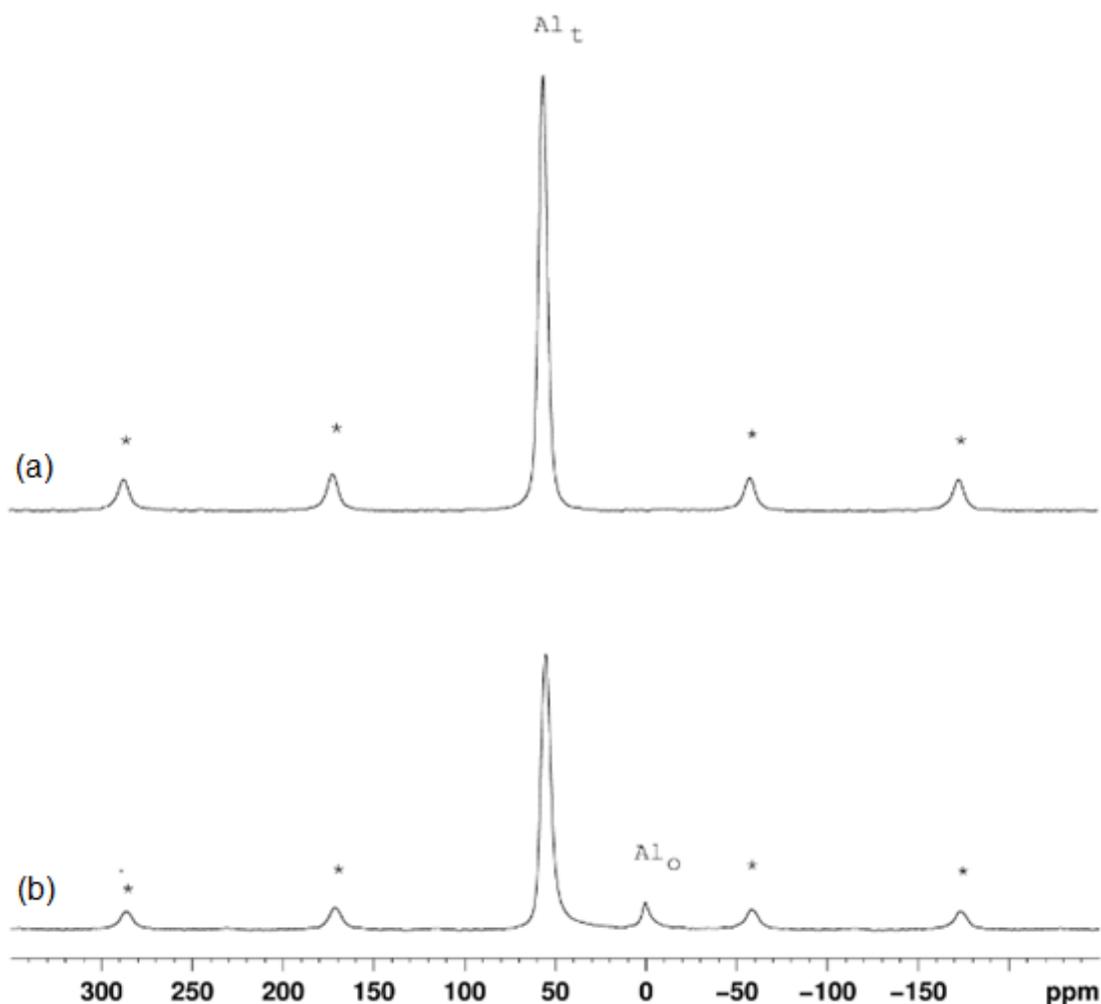


Figura 4.1.2: Espectros de MAS-RMN de ^{27}Al das amostras HZSM-5 (a) e HZSM-5 (AO) (b).

No caso das amostras HMCM-22 e HMCM-22 (AO), os dados da Tabela 4.1.1 confirmam que, quando comparada à HZSM-5, o tratamento com ácido oxálico promoveu uma desaluminização mais intensa da rede da zeólita bem como a formação de quantidades mais importantes de ALER.

A Figura 4.1.3 mostra os espectros de MAS-RMN de ^{29}Si das amostras HMCM-22 e HMCM-22 (AO). Devido às diferentes posições não equivalentes cristalograficamente para os átomos T das estruturas MWW, os espectros apresentam vários picos associados ao mesmo ambiente químico. Assim, os picos localizados a -119; -115,6; -113,4; -111,5 e -105 ppm são atribuídos às espécies $\text{Si}(4\text{Si},0\text{Al})$ (sítios Q^4) (WANG *et al.*, 2012; MACHADO *et al.*, 2012). Pode ser verificada, também, a presença de dois picos a -99 e -97 ppm, mais importantes na amostra tratada com ácido oxálico, que podem ser relacionados a espécies $\text{Si}(3\text{Si},1\text{Al})$ e $(\text{Si}(3\text{Si},1\text{OH}))$ (WANG *et al.*, 2012; OKUMURA *et al.*, 2002). Sabe-se, ainda, que o pico a -105 ppm é

influenciado pela presença de grupos que podem indicar a existência de defeitos estruturais ou de material amorfo (BARRAS *et al.*, 1994).

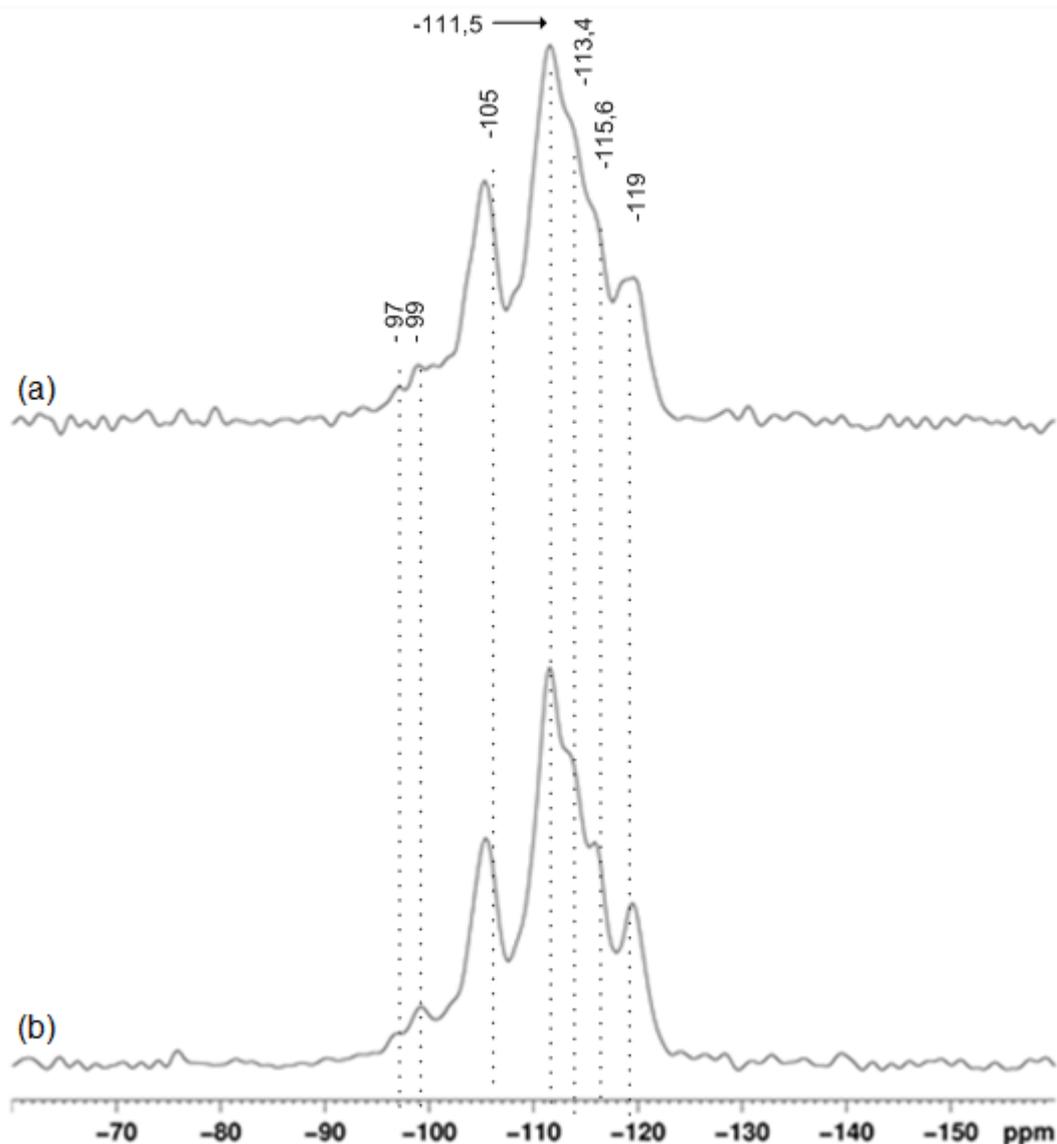


Figura 4.1.3: Espectros de MAS-RMN de ^{29}Si das amostras HMCM-22 (a) e HMCM-22 (AO) (b).

As amostras HMCM-22 e HMCM-22 (AO) foram analisadas também por MAS-RMN do ^{29}Si empregando-se a técnica da polarização cruzada (CP). O uso desta técnica faz com que os átomos de silício ligados a grupos OH (silanóis) tenham seu sinal intensificado. Como estes grupos provocam deslocamentos químicos idênticos aos dos ambientes Si(3Si,1Al) e Si(2Si,2Al), a comparação dos espectros obtidos com e sem o uso da técnica é um modo de se evidenciar a presença de grupos silanol. As Figuras 4.1.4 e 4.1.5 comparam os espectros obtidos por CP-MAS-RMN do ^{29}Si e por MAS-RMN do ^{29}Si .

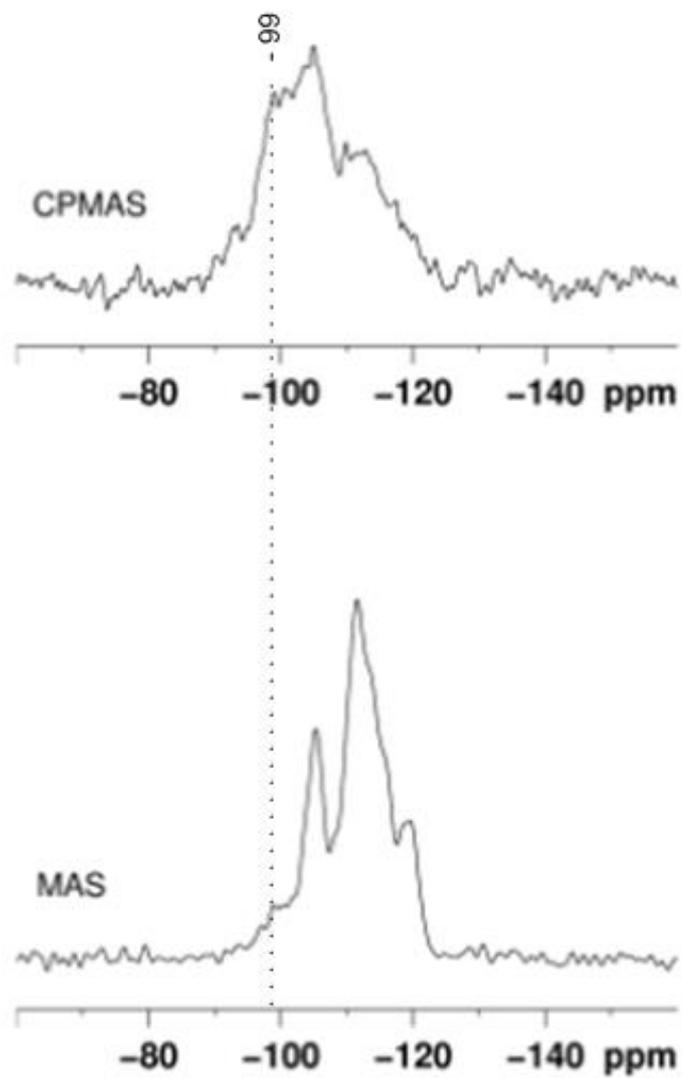


Figura 4.1.4: Espectros de RMN de ^{29}Si (MAS e CP/MAS) da amostra HMCM-22.

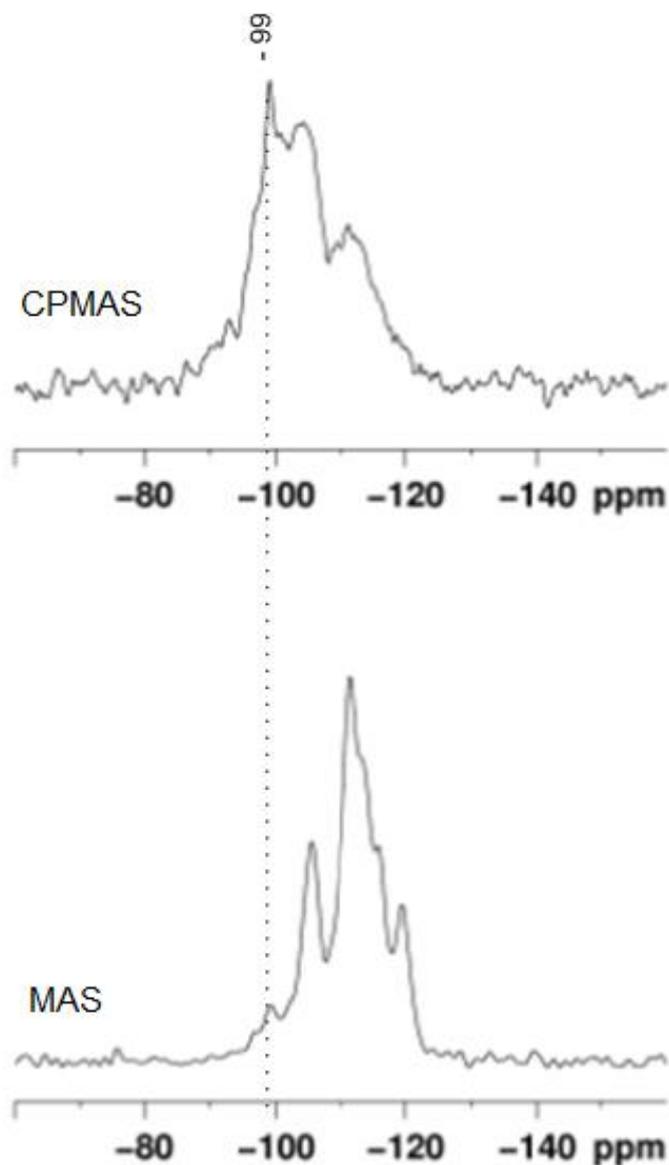


Figura 4.1.5: Espectros de RMN de ^{29}Si (MAS e CP/MAS) da amostra HMCM-22 (AO).

No caso da amostra HMCM-22 original, a Figura 4.1.4 mostra a presença de grupos silanol evidenciada pelo aumento da intensidade do pico a - 99 ppm referente a espécies $\text{Si}(3\text{Si},1\text{Al})$ ou SiOH . Estes grupos podem ser originários do processo de síntese ou ter sido gerados durante a calcinação para eliminação do precursor.

Em relação à amostra desaluminizada (Figura 4.1.5) verifica-se também a presença de grupos silanóis, sendo os sinais mais intensos dos que os observados na amostra HMCM-22. O aumento na intensidade foi particularmente importante para o pico a -99 ppm, sugerindo que a desaluminização com ácido oxálico foi acompanhada da formação de defeitos na estrutura cristalina.

Portanto, embora a atribuição dos picos observadas nos espectros de ressonância do silício seja possível, o cálculo da SAR de rede não é trivial, uma vez que muitas linhas se sobrepõem e/ou não são bem resolvidas o que resultaria em valores errôneos. Assim, optou-se por fazer o cálculo de SAR de rede apenas pela ressonância do alumínio.

Os espectros de RMN do ^{27}Al para a zeólita HMCM-22 calcinada (Figura 4.1.6) revelaram a presença de um pico a -56,7 ppm e um ombro a aproximadamente -50 ppm os quais correspondem as espécies de alumínio em coordenação tetraédrica (LIU *et al.*, 2006). Este pico e seu ombro equivalem a duas das três ressonâncias T_d possíveis para a estrutura MCM-22, associadas a duas posições distintas, conforme reportado por LAWTON *et al.* (2006). A presença de diferentes espécies de alumínio na rede é devida aos sítios T (Al, Si) cristalograficamente não equivalentes e/ou à incorporação preferencial de átomos de alumínio em alguns sítios específicos na rede da zeólita MCM-22 (KENNEDY *et al.*, 1999; HUNGER *et al.*, 1995; KOLODZIEJSKI *et al.*, 1998; MÉRIAUDEAU *et al.*, 1999). O ombro a -50 ppm tem sido atribuído a espécies de alumínio nas supercavidades e/ou nos canais externos da zeólita MCM-22 (MÉRIAUDEAU *et al.*, 1999; LIU *et al.*, 2006). O perfil da ressonância relativa a espécies de alumínio de rede (coordenação tetraédrica) é consistente com zeólita HMCM-22 calcinada com SAR igual 30.

O espectro de RMN do ^{27}Al da amostra HMCM-22 revela também um pico a 0 ppm correspondente ao Al em coordenação octaédrica. Segundo CORMA e PÉREZ-PARIENTE (1995), o processo de calcinação da zeólita MCM-22 para eliminação do precursor é suficiente para provocar a desaluminização da estrutura, gerando espécies de alumínio extra-rede. A ocorrência de desaluminização parcial da MCM-22 durante o processo de calcinação é comum e reportada na literatura (XIA *et al.*, 2006; SANTOS MARQUES *et al.*, 1999; LAWTON *et al.*, 1996; KOLODZIEJSKI *et al.*, 1995; HUNGER *et al.*, 1995; RAVISHANKAR *et al.*, 1994).

Para a amostra HMCM-22 (AO) são observados os mesmos picos presentes no precursor (HMCM-22), porém diferindo quanto às intensidades totais. A redução na intensidade total dos picos no espectro indicaria uma remoção importante do total de átomos de alumínio presentes.

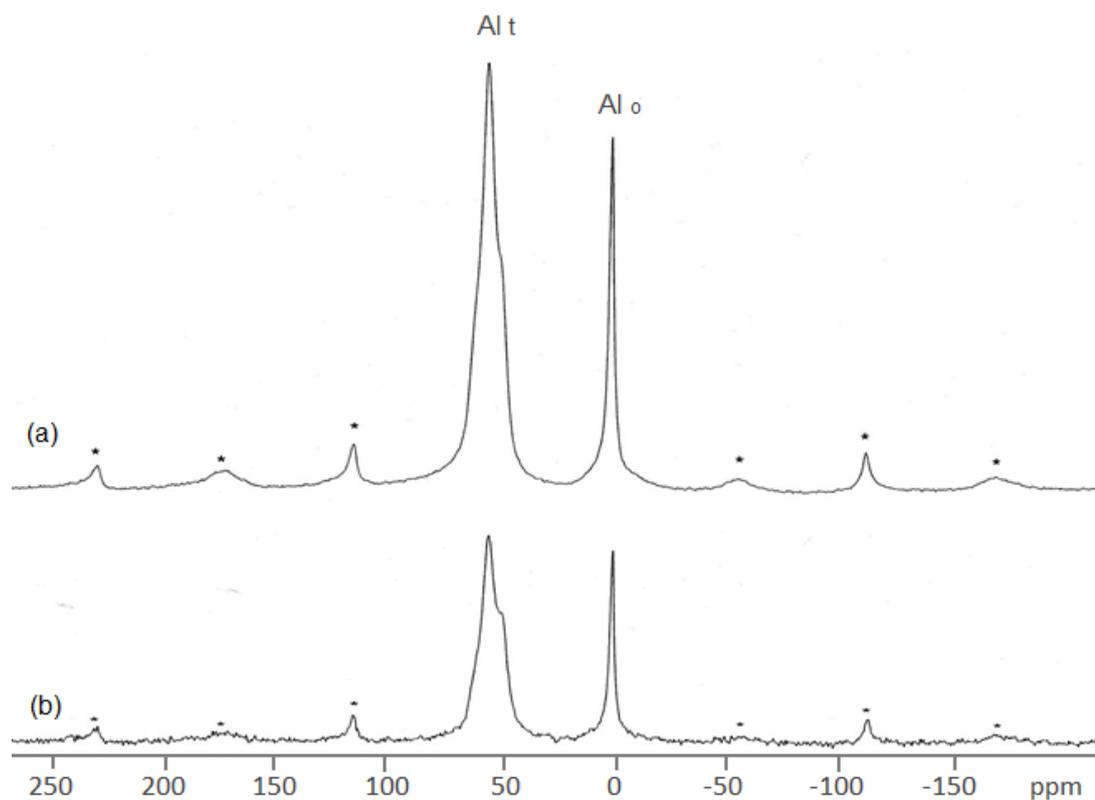


Figura 4.1.6: Espectros de MAS-RMN de ^{27}Al das amostras HMCM-22 (a) e HMCM-22 (AO).

4.1.1.3 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X das amostras estudadas são apresentados nas Figuras 4.1.7 e 4.1.8. Por comparação com difratogramas padrão da literatura, constata-se que tanto a HZSM-5 quanto a HMCM-22 originais caracterizam-se pela elevada pureza e cristalinidade (TREACY e HIGGINGS, 2001; CORMA *et al.*, 1996; LAWTON *et al.*, 1998).

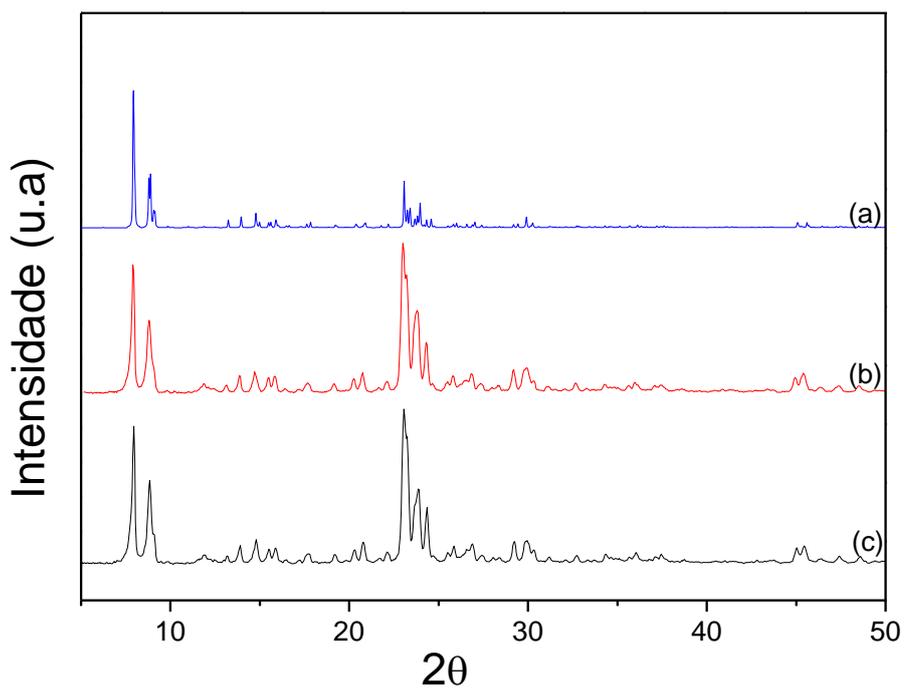


Figura 4.1.7: Difratoogramas de raios X do padrão MFI (a), HZSM-5 (b), HZSM-5 (AO) (c).

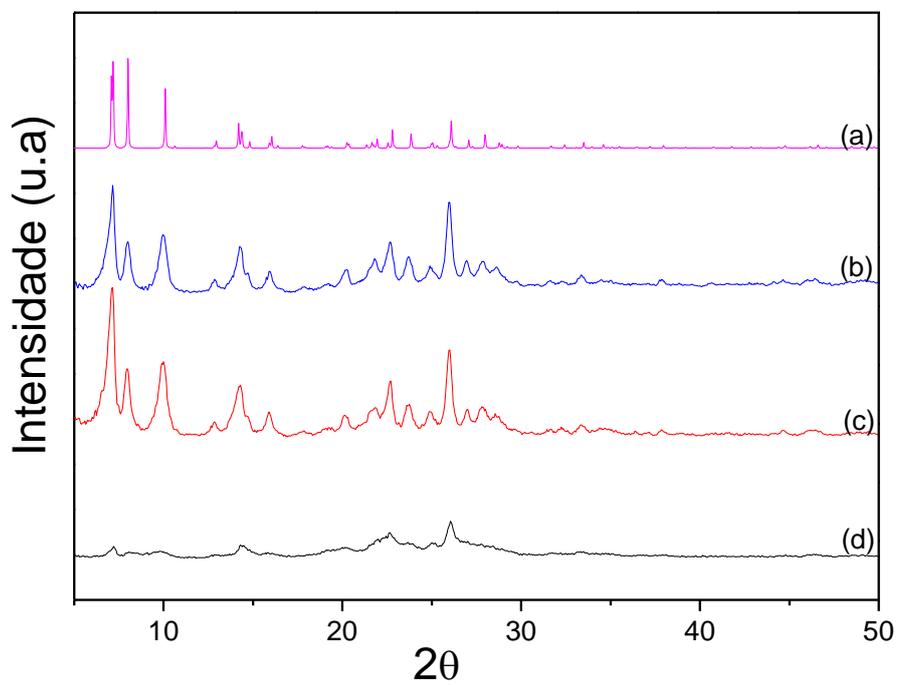


Figura 4.1.8: Difratoogramas de raios X do padrão MWW (a), HMCM-22 (b), HMCM-22 (AO) (c) e HITQ-2(d).

A formação da zeólita HITQ-2, que apresenta uma estrutura muito menos ordenada do que a HMCM-22 (TREACY e HIGGINGS, 2001; CORMA *et al.*, 1999; CORMA *et al.*, 2000), foi comprovada pelo difratograma de raios X apresentado na Figura 4.1.8 (d), que mostra a presença de picos pouco intensos e alargados, sugerindo uma estrutura virtualmente amorfa. Como observado por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (item 4.1.1.5), a HITQ-2 é formada por pequenas lâminas pouco espessas dispostas de modo desordenado; este pequeno tamanho de partícula também contribui para o alargamento dos picos no difratograma. Esses resultados estão em concordância com os reportados por PERGHER (1997).

Com relação às amostras desaluminizadas, os difratogramas obtidos indicam que o processo não afetou a sua estrutura, uma vez que os difratogramas das zeólitas originais e os das zeólitas desaluminizadas são praticamente idênticos, não sendo verificada a presença de fases cristalinas adicionais após a desaluminização com ácido oxálico. Ao contrário, observa-se um ligeiro aumento na intensidade dos picos. Os valores de cristalinidade para as zeólitas HZSM-5 (AO) e HMCM-22 (AO), calculados a partir das intensidades dos picos 2θ (22,45 a 28,5°) utilizando como padrão as amostras originais, foram de 101 e 109 %, respectivamente, sendo esse efeito mais significativo para a HMCM-22 (AO), o que confirmaria a desaluminização mais significativa experimentada por esta amostra. Conforme sugerido na literatura por diversos pesquisadores (FERNANDES, 1992; WU *et al.*, 1998; KUMAR *et al.*, 1998; KUMAR *et al.*, 2009; CAMBLOR *et al.*, 1998; MIHÁLYI *et al.*, 2012), o aumento na intensidade dos picos de difração pode estar associado à remoção de espécies de alumínio da rede resultando em uma estrutura cristalina mais ordenada.

4.1.1.4 Análise textural

As isotermas de fisissorção de N₂ das zeólitas estudadas são mostradas nas Figuras 4.1.9 (HZSM-5 e HZSM-5 (AO)) e 4.1.10 (HMCM-22, HMCM-22 (AO) e HITQ-2), enquanto que na Tabela 4.1.2 estão reportadas as suas propriedades texturais.

Tabela 4.1.2: Características texturais das amostras.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	S _{Ext.} (m ² /g)	V _{Mic} ^(a) (cm ³ /g)	V _{Mes} ^(b) (cm ³ /g)
HZSM-5	360	10	0,17	0,02
HZSM-5 (AO)	374	11	0,17	0,06
HMCM-22	509	80	0,20	0,36
HMCM-22 (AO)	493	86	0,19	0,37
HITQ-2	633	246	0,19	0,82

(a) t-plot; (b) método BJH - adsorção

Para a amostra HZSM-5, os resultados confirmam que a mesma é predominantemente microporosa e seu volume de microporos mostra-se consistente com o esperado para materiais com estrutura do tipo MFI com elevada cristalinidade (BLASCO *et al.*, 2006).

No caso da zeólita HMCM-22, o resultado encontrado para área específica B.E.T foi superior ao reportado por KUMAR *et al.* (2007) e por MIN *et al.* (2010), que relataram área específica B.E.T igual a 460 m² g⁻¹, para materiais sintetizados por procedimento idêntico. Os resultados encontrados para os volumes de poros sugerem que a amostra sintetizada neste trabalho apresenta microporos e mesoporos. No entanto, a isoterma de fisissorção de N₂ deste material (Figura 4.1.10) não mostrou a presença de ciclo de histerese característico de material mesoporoso. Este fato, aliado ao crescimento assintótico do volume de N₂ fisissorvido em pressões relativas próximas a unidade ($p/p_0 \rightarrow 1$) sugere que o volume de mesoporos detectado corresponde, na realidade, ao preenchimento dos espaços entre os cristalitos (MOCZYDLOWER, 2001). O formato da isoterma da amostra HMCM-22 é similar ao das encontradas na literatura para o mesmo material (WU *et al.*, 1998; DAHLHOFF *et al.*, 2001).

A Figura 4.1.10 compara as isotermas de fisissorção de N₂ das amostras HMCM-22 e HITQ-2. Enquanto a HMCM-22 apresenta uma isoterma típica de sólidos

microporosos, a isoterma da HITQ-2 mostra uma inclinação a partir de valores de p/p_0 intermediários e também um aumento importante no volume adsorvido quando a pressão relativa se aproxima da unidade, refletindo a presença de mesoporos e o aumento da área externa como resultado da deslaminação. Como pode ser observado por análise dos dados de características texturais apresentados na Tabela 4.1.2, a HITQ-2 apresentou um maior volume de mesoporos bem como um aumento considerável na área externa, que pode estar refletindo também o seu menor tamanho de cristalitos (item 4.1.1.5). Segundo PERGHER (1997), valores elevados de área externa medidos através das isotermas de adsorção de N_2 seriam indicativos da eficiência do processo de deslaminação.

O tratamento da amostra HZSM-5 com ácido oxálico não apresentou efeito significativo sobre suas características texturais, o que é consistente com a desaluminização pouco importante inferida a partir dos dados de análise química (FRX) e MAS-RMN.

No caso da HMCM-22, foi observada uma leve redução na microporosidade acompanhada de um ligeiro aumento na mesoporosidade essa leve redução não afetou a estrutura cristalina do material, conforme visto nos difratogramas de raios X (Figura 4.1.8(c)). Tendências semelhantes foram relatadas por MIN *et al.* (2010) e GONZÁLEZ *et al.* (2011) que associaram o aumento do volume de mesoporos das amostras de HMCM-22 desaluminizadas com ácido oxálico à perda de átomos de alumínio após o tratamento ácido. MOCZYDLOWER (2001) também verificou que ao desaluminizar a HMCM-22 (SAR= 23) com hexafluorsilicato de amônia a área específica B.E.T foi reduzida.

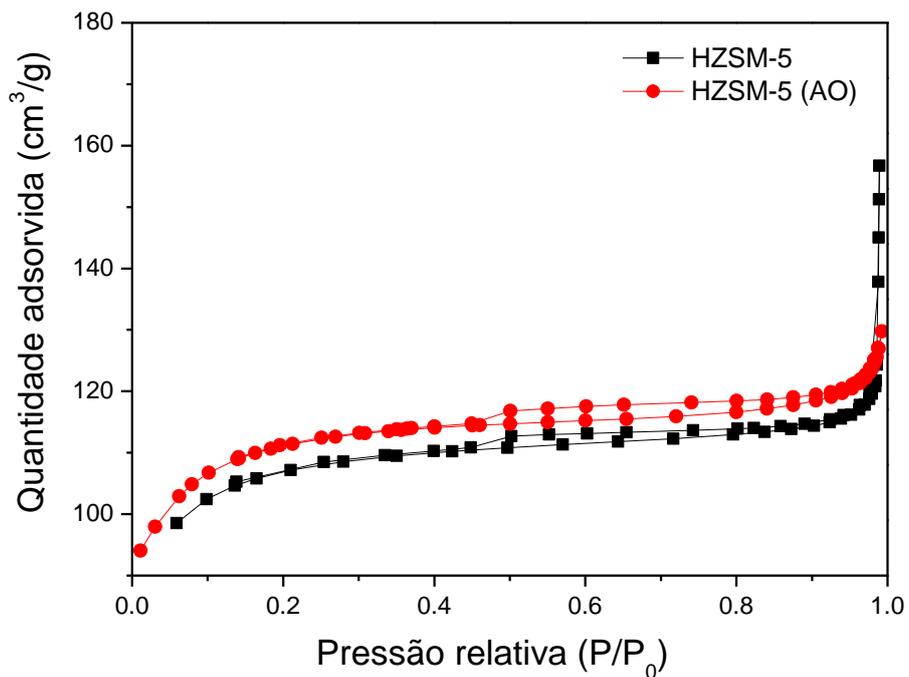


Figura 4.1.9: Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ HZSM-5 e HZSM-5 (AO)

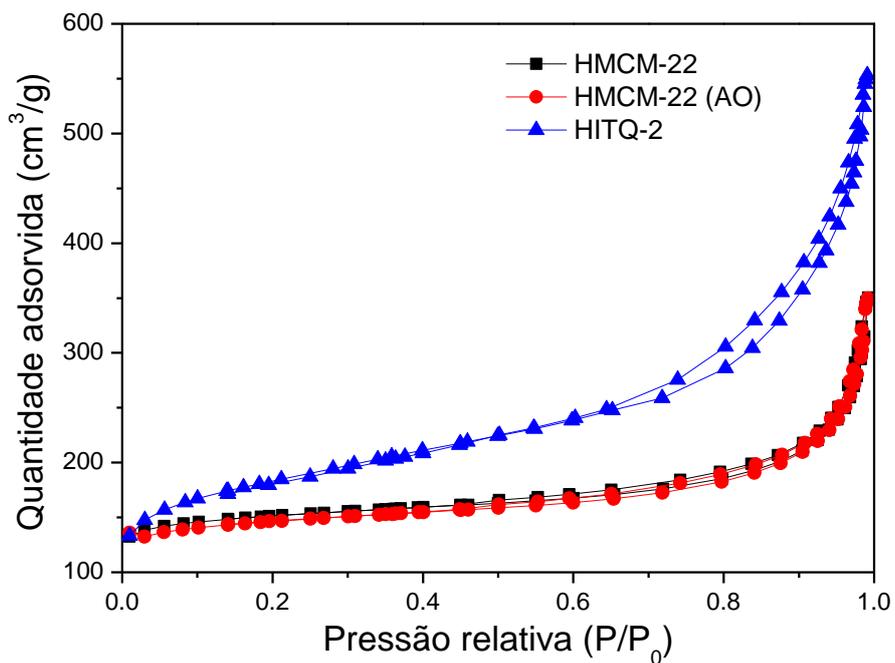


Figura 4.1.10: Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ HMCM-22, HMCM-22 (AO) e HITQ-2.

4.1.1.5 Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi empregada para estudar a morfologia e estimar o tamanho das partículas das zeólitas. As micrografias das cinco zeólitas estudadas estão apresentadas nas Figuras 4.1.11 a 4.1.15.

A análise das Figuras 4.1.11 (a) e 4.1.11 (b) indica que a HZSM-5 é formada por cristais em forma de prismas com formato irregular e dimensões variando entre 0,5 e 1,5 μm . Já para a zeólita HMCM-22, as Figuras 4.1.13 (a) e 4.1.13 (b) mostram que ela é formada por plaquetas e/ou lâminas finas de formas irregulares empilhadas umas sobre as outras e conectadas entre si, assumindo dimensões de cerca de 1,5 μm . Este tipo de morfologia dos cristais da HMCM-22 foi observado também por DU *et al.* (2000); KUMAR *et al.* (2007) e DAHLHOFF *et al.* (2001).

Para a amostra HITQ-2 (Figura 4.1.15) também é possível verificar a presença das lâminas características da HMCM-22, porém as mesmas estão desordenadas e dispersas, o que estaria relacionado ao fato do processo de deslaminação promover a separação das lâminas e causar a diminuição do tamanho dos cristais, originando um material com grande área externa (PERGHER, 1997). Outros autores (FRONTERA *et al.*, 2005 e FRONTERA *et al.*, 2007) também observaram que a zeólita HMCM-22 possui cristais que exibem morfologia típica de plaquetas, enquanto HITQ-2 possui partículas que apresentam forma e tamanho irregular.

Em relação às amostras desaluminizadas, as micrografias apresentadas nas Figuras 4.1.12 (HZSM-5 (AO)) e 4.1.14 (HMCM-22 (AO)) mostram que não houve alterações significativas na morfologia bem como no tamanho de partículas das amostras. KUMAR *et al.* (2000) também não observaram mudanças no tamanho dos cristalitos de zeólita HZSM-5 ao desaluminizá-la com ácido oxálico.

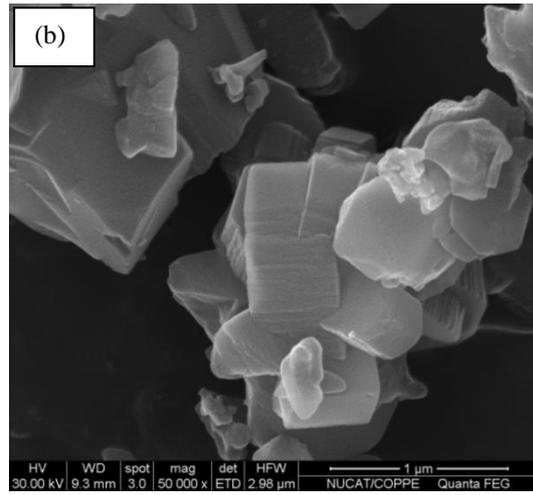
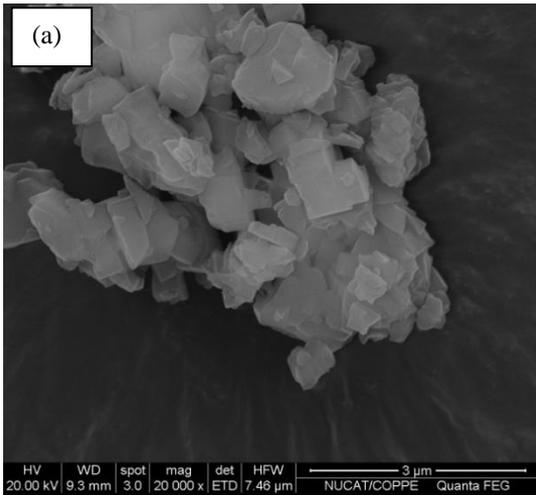


Figura 4.1.11: Micrografias da amostra HZSM-5. Ampliação de 20.000 x (a) e de 50.000 x (b).

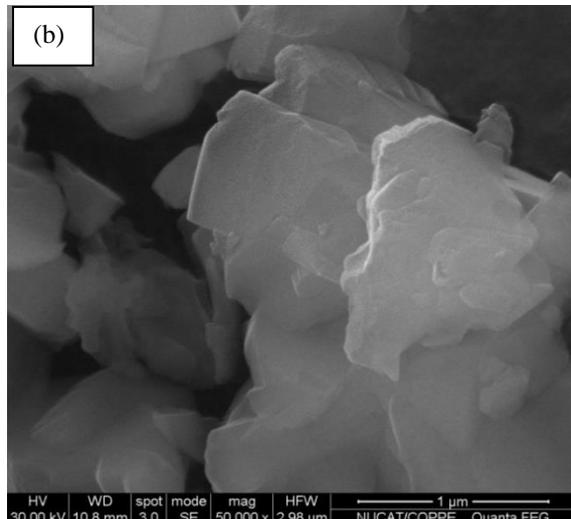
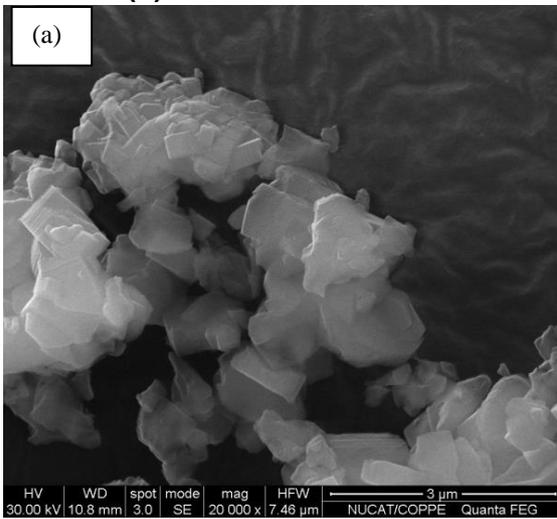


Figura 4.1.12: Micrografias da amostra HZSM-5 (AO). Ampliação de 20.000 x (a) e de 50.000 x (b).

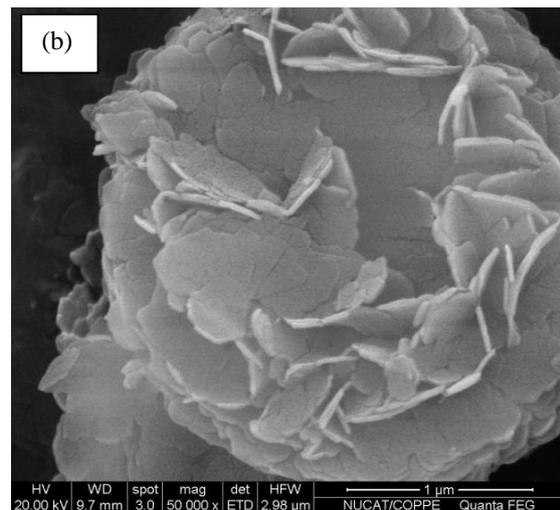
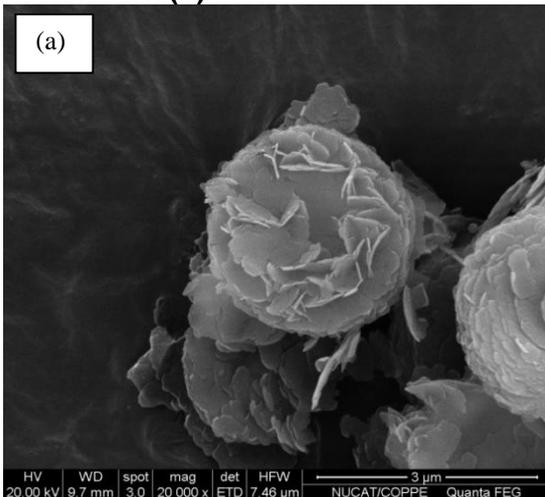


Figura 4.1.13: Micrografias da amostra HMCM-22. Ampliação 20.000 x (a) e 50.000 x (b).

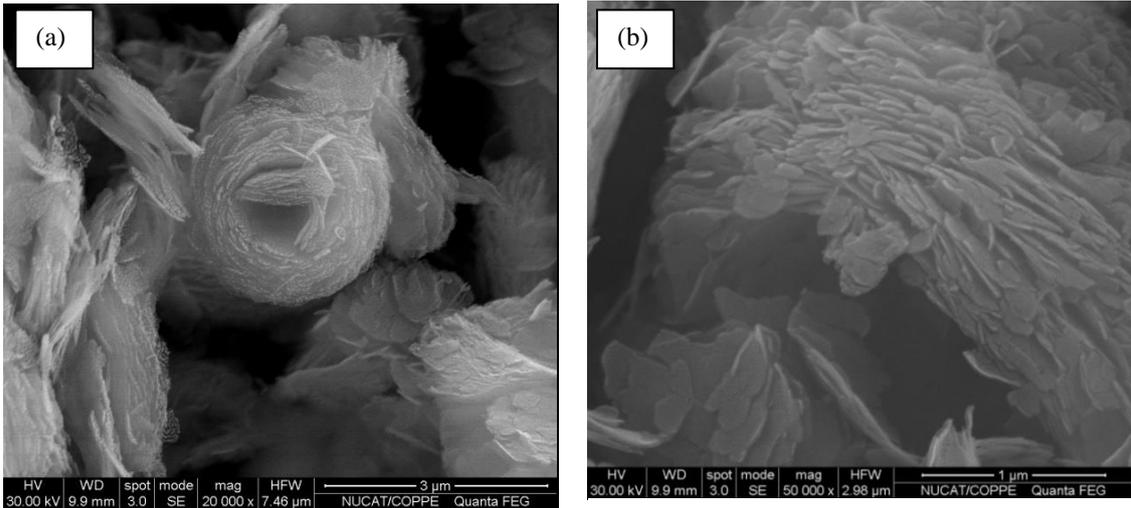


Figura 4.1.14: Micrografias da amostra HMCM-22 (AO). Ampliação 20.000 x (a) e 50.000 x (b)

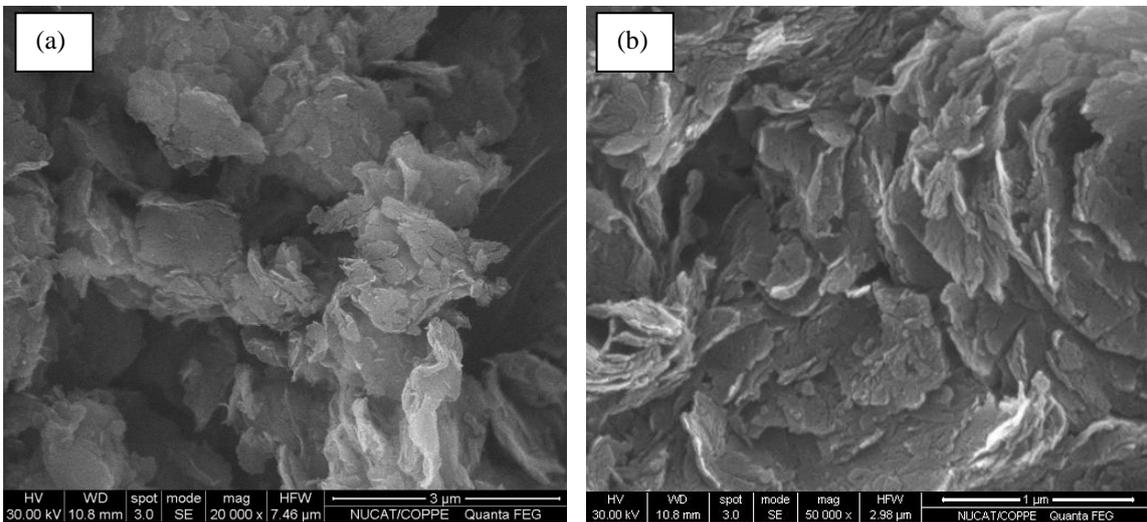


Figura 4.1.15: Micrografias da amostra HITQ-2. Ampliação 20.000 x (a) e 50.000 x (b).

A composição química superficial das amostras foi estimada tanto por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) quanto por espectroscopia de fotoeletrônica por raios X (XPS). Em relação às análises de EDS, os espectros foram obtidos nas regiões das amostras assinaladas nas Figuras 4.1.16 a 4.1.20. Os resultados da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) obtidos por EDS e XPS juntamente com seus valores de SAR global são apresentados na Tabela 4.1.3.

Tabela 4.1.3: Composições molares estabelecidas por EDS (valores semi-quantitativos), XPS e por FRX.

Amostras	SAR		
	EDS	XPS	FRX
HZSM-5	25	25	25
HZSM-5 (AO)	29	27	28
HMCM-22	31	34	27
HMCM-22(AO)	44	41	36
HITQ-2	22	-	23

Para a zeólita HZSM-5 observa-se uma excelente concordância entre as composições global e de superfície, indicando a composição homogênea dos cristalitos. Já para amostra HMCM-22 não foi observado esse comportamento, sugerindo que o processo de síntese tenha acarretado a formação de cristalitos com a superfície levemente enriquecida com silício. Diferentemente de sua precursora, os resultados encontrados para amostra HITQ-2 mostraram que não houve diferença entre os valores de SAR global e de superfície.

As zeólitas desaluminizadas foram caracterizadas quanto à composição de superfície para a confirmação da eficiência do método de desaluminização adotado. De acordo com a literatura, o tratamento com ácido oxálico deveria remover seletivamente os átomos de alumínio da superfície ou próximos da superfície dos cristais das zeólitas de poros médios sem causar um colapso estrutural (MULLER *et al.*, 2000; KUMAR *et al.*, 2000; MIN *et al.*, 2010; MIHÁLYI *et al.*, 2012). No presente trabalho, as análises de composição de superfície realizadas por EDS e XPS revelaram um aumento nos valores de SAR para as amostras HZSM-5 (AO) e HMCM-22 (AO), porém na mesma proporção experimentada pelo aumento da SAR global, indicando que, diferentemente do esperado, a desaluminização não ocorreu preferencialmente na superfície do material.

A comparação da extensão da desaluminização experimentada pelas zeólitas HZSM-5 e HMCM-22 mostra que a segunda foi desaluminizada de modo mais importante, possivelmente pela presença das semi cavidades ($\frac{1}{2}$ taças) com abertura definida por anéis 12-MR na superfície externa dos cristais. Estes resultados concordam com a proposta de GONZÁLEZ *et al.* (2011), segundo os quais a acessibilidade aos átomos de alumínio depende de fatores como o arranjo e a dimensão da abertura dos poros da zeólita a ser desaluminizada.

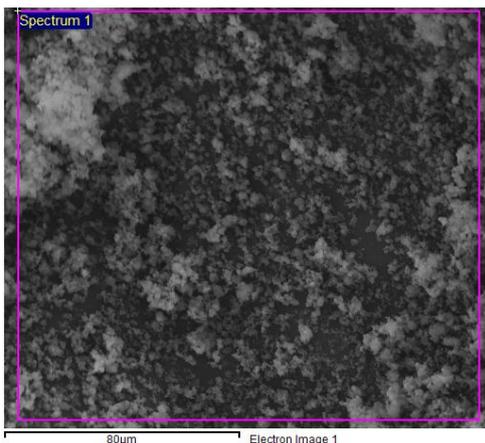


Figura 4.1.16: Micrografia da amostra HZSM-5 e região onde o espectro de EDS foi obtido.

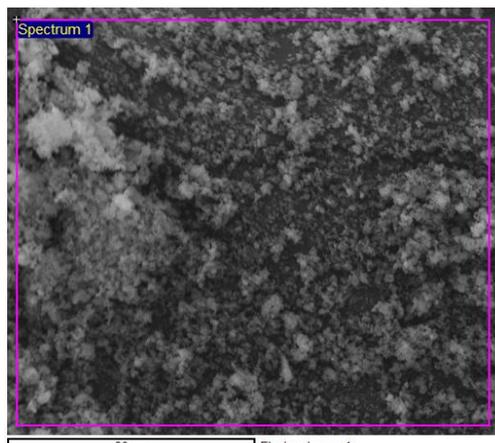


Figura 4.1.17: Micrografia da amostra HZSM-5 (AO) e região onde o espectro de EDS foi obtido.



Figura 4.1.18: Micrografia da amostra HMCM-22 e região onde o espectro de EDS foi obtido.

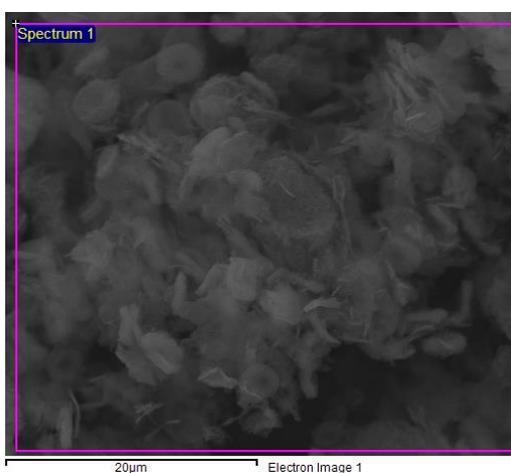


Figura 4.1.19: Micrografia da amostra HMCM-22 (AO) e região onde o espectro de EDS foi obtido.

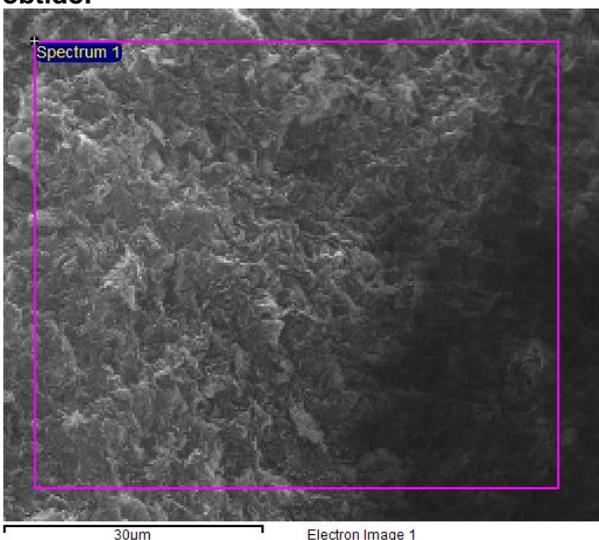


Figura 4.1.20: Micrografia da amostra HITQ-2 e região onde o espectro de EDS foi obtido.

4.1.1.6 Dessorção à temperatura programada de amônia - TPD de NH₃

A densidade total de sítios ácidos bem como a distribuição de força destes sítios foi determinada por dessorção de amônia à temperatura programada (TPD de NH₃). Os valores de densidade total de sítios ácidos, correspondentes à amônia quimicamente adsorvida, são apresentados na Tabela 4.1.4, juntamente com as concentrações de sítios ácidos fracos, moderados e fortes. Estas foram obtidas a partir da decomposição dos perfis apresentados nas Figuras 4.1.21 e 4.1.22 em três picos, sendo o primeiro pico, correspondente à dessorção a temperaturas inferiores a 290 °C, associado aos sítios fracos, o segundo, associado à amônia dessorvida a temperaturas entre 290 e 350 °C, relacionado aos sítios moderados, e o terceiro pico, correspondente à dessorção a temperatura maiores que 350 °C, associado aos sítios ácidos fortes. A Tabela 4.1.4 mostra também as temperaturas de máxima dessorção de NH₃ correspondentes aos três tipos de sítios, representativa da força ácida dos mesmos.

Tabela 4.1.4: Densidade total e distribuição de força ácida dos sítios.

Amostra	Densidade total de sítios μmol NH ₃ /g	Distribuição de força ácida					
		Fracos		Intermediários		Fortes	
	T _{max} (°C)	μmol NH ₃ /g	T _{max} (°C)	μmol NH ₃ /g	T _{max} (°C)	μmol NH ₃ /g	
HZSM-5	1628	243	260	294	570	471	798
HZSM-5 (AO)	1290	267	155	294	400	449	735
HMCM-22	938	283	225	323	169	452	544
HMCM-22 (AO)	734	259	133	305	92	439	509
HITQ-2	1102	268	474	329	264	420	364

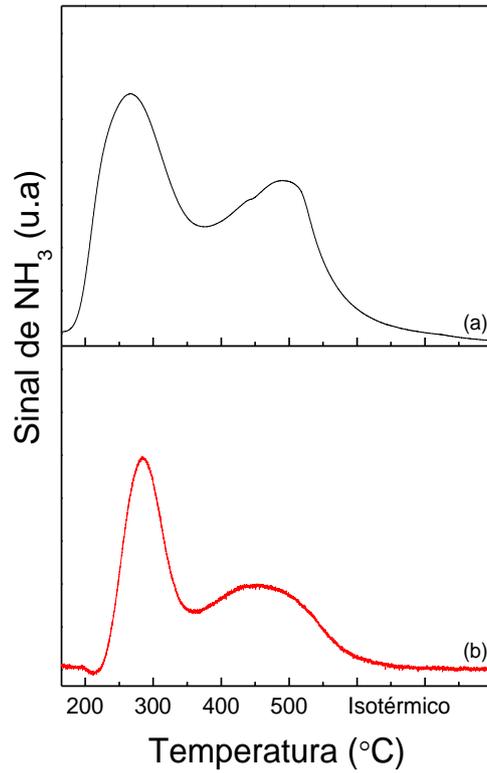


Figura 4.1.21: Perfis de dessorção à temperatura programada de NH_3 para as amostras HZSM-5 (a) e HZSM-5 (AO) (b).

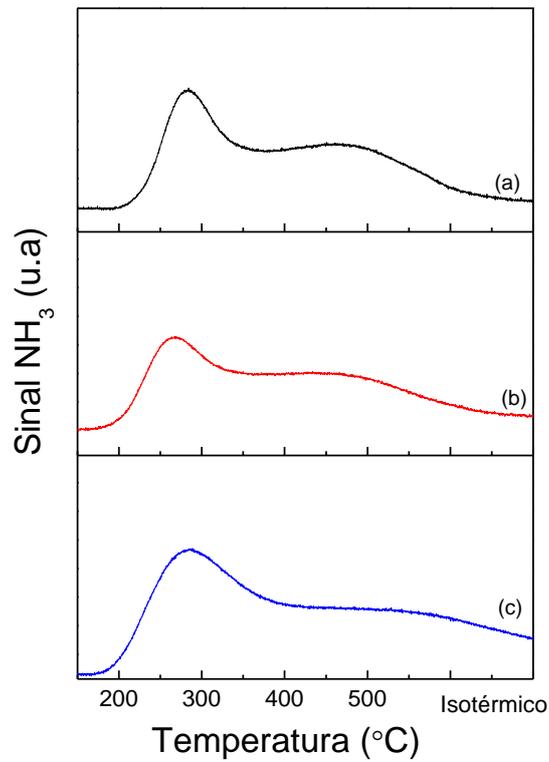


Figura 4.1. 22: Perfis de dessorção à temperatura programada de NH_3 para as amostras HMC22 (a), HMC22 (AO) (b) e HITQ-2 (c).

Embora as amostras HZSM-5 e HMCM-22 tenham apresentado composição química global similar (SAR global igual a 25 e a 27, respectivamente), os resultados referentes à densidade total de sítios ácidos foram significativamente diferentes.

Quando são consideradas a composição da rede cristalina (SAR de rede obtido por MAS-RMN do ^{27}Al) e a presença de ALER, observa-se que a amostra HMCM-22 apresenta alumínio em coordenação octaédrica, representativa da presença de espécies de alumínio extra-rede (ALER) e, conseqüentemente, um valor de SAR de rede superior ao da HZSM-5, na qual estas espécies estão ausentes. Segundo CORMA e PÉREZ-PARIENTE (1995), a presença de tais espécies na HMCM-22 pode estar associado ao processo de calcinação para eliminação do precursor.

Considerando-se que a densidade total de sítios ácidos pode ser diretamente relacionada à presença de átomos de alumínio na rede cristalina, estes estariam presentes em maior proporção na HZSM-5 justificando, assim, a maior densidade de sítios ácidos apresentada por esta zeólita. Um outro fator que deve estar atuando no sentido de reduzir a densidade de sítios ácidos da HMCM-22 é a presença de espécies de ALER, que podem atuar neutralizando parte dos sítios ácidos presentes, conforme proposto por MIHÁLYI *et al.* (2012).

Comparando-se as zeólitas HMCM-22 e HITQ-2, observa-se que a segunda apresenta maior densidade total de sítios ácidos devido ao menor valor de SAR global.

Com relação à densidade total de sítios ácidos, a seguinte sequência foi observada: HZSM-5 > HZSM-5 (AO) > HITQ-2 > HMCM-22 > HMCM-22 (AO). A comparação dos resultados apresentados na Tabela 4.1.4 e dos perfis de dessorção à temperatura programada de amônia (Figura 4.1.21 e 4.1.22) indica que, como esperado, o procedimento de desaluminização reduziu a densidade dos sítios ácidos presentes nas zeólitas. Além disso, foi observada uma redução na força dos sítios ácidos fortes para as duas amostras, tendo em vista que o deslocamento para menores valores da temperatura de máxima dessorção de NH_3 observada para estes sítios.

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 4.1.4, tanto a HZSM-5 (AO) como a HMCM-22 (AO) apresentam quantidades relativas de sítios ácidos fortes maiores do que as zeólitas precursoras correspondentes, sugerindo que tenha havido uma remoção preferencial dos alumínio associados aos sítios fracos e de força intermediária. Tendências semelhantes foram relatadas por MIN *et al.* (2010) que mostraram que os perfis de TPD de NH_3 para ambas as zeólitas HMCM-22 e HMCM-22 (AO) apresentaram dois picos de dessorção atribuídos a sítios ácidos fracos e fortes e que a quantidade relativa de sítios ácidos fracos para a amostra HMCM-22 era consideravelmente maior do que para a HMCM-22 (AO). Segundo os autores, os sítios

mais fracos se localizariam preferencialmente nas $\frac{1}{2}$ taças externas, sendo seletivamente removidos pelo tratamento com ácido oxálico.

REN *et al.* (2006) também caracterizaram a acidez de amostras HMCM-22 desaluminizadas por ácido oxálico empregando a dessorção de amônia a temperatura programada. Os autores observaram uma queda de densidade dos sítios ácidos juntamente com a da força ácida dos sítios.

4.1.1.7 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS) com adsorção de piridina

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

Nas Figuras 4.1.23 a 4.1.26 são mostrados os espectros no infravermelho na região das hidroxilas para as amostras HZSM-5, HZSM-5 (AO), HMCM-22 e HMCM-22 (AO) respectivamente. O espectro (a) das figuras foi obtido após o tratamento térmico sob vácuo a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o espectro (b) após a adsorção de piridina a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguida de tratamento térmico sob vácuo na mesma temperatura. O espectro (c) corresponde à diferença entre os espectros (a) e (b) e evidencia as bandas associadas às hidroxilas com caráter ácido.

A análise das Figuras 4.1.23 a 4.1.26 mostra que, para as quatro amostras, são identificadas duas bandas nos espectros (a). A primeira, a $3600-3610\text{ cm}^{-1}$, é associada aos sítios ácidos de Brönsted (grupos OH em ponte do tipo Si (OH) Al) e, a segunda, a $3737-3743\text{ cm}^{-1}$, relacionam às hidroxilas dos grupos silanol.

No caso da amostra HZSM-5, a banda a 3737 cm^{-1} é muito pouco intensa frente àquela observada a 3610 cm^{-1} , indicando tratar-se de uma amostra perfeitamente sintetizada, sem a presença de defeitos estruturais. As hidroxilas identificadas na banda de menor intensidade não apresentam características ácidas. Além disso, não se observou a presença de banda a 3665 cm^{-1} , representativa das hidroxilas associadas às espécies de alumínio extra-rede (ALER) (ZHAO *et al.*, 2007; BARROS, 2007; BLASCO *et al.*, 2006), confirmando os resultados das análises por MAS-RMN do ^{27}Al que indicaram a ausência de ALER nesta amostra.

Além das bandas associadas aos grupos silanol (3743 cm^{-1}) e às hidroxilas com caráter ácido (3600 cm^{-1}), a amostra HMCM-22 também apresentou uma banda

em 3660 cm^{-1} , que está associada à presença de espécies de ALER, confirmando os resultados observados na análise por MAS-RMN do ^{27}Al . Constata-se, ainda, que uma pequena fração destas espécies apresenta caráter ácido evidenciado pela presença de um ombro a 3660 cm^{-1} no espectro (c) da Figura 4.1.25. Segundo CORMA *et al.* (1995), o tratamento térmico das amostras de MCM-22 para remoção do direcionador de estrutura poderia desaluminizá-las parcialmente, gerando alumínio extra-rede cuja presença seria verificada pela existência de uma banda em torno de 3670 cm^{-1} . A presença de ALER devido ao tratamento da MCM-22 precursora para gerar a forma ácida foi também observada por MIN *et al.* (2010).

A intensidade da banda associada aos grupos silanóis (3743 cm^{-1}) na amostra HMCM-22 é superior à observada para a amostra HZSM-5, indicando a presença importante de defeitos estruturais, o que já havia sido evidenciado pelas análises por MAS-RMN do ^{29}Si com e sem a polarização cruzada. Vale ressaltar que a presença de banda referente aos grupos silanol na zeólita HMCM-22 pode estar associada ao processo de calcinação para a retirada do precursor (CORMA e PÉREZ-PARIENTE, 1995). Diferentemente do observado para a amostra HZSM-5, na HMCM-22 parte das hidroxilas do grupo silanol apresentou caráter ácido, sugerindo que o restante das hidroxilas ou não apresenta caráter ácido ou estaria localizado em posições inacessíveis às moléculas de piridina. De acordo com CORMA *et al.* (1995), os grupos silanóis estariam presentes na superfície interna (no interior dos canais de 10 membros) e externa (localizados nos bolsos ou $\frac{1}{2}$ taças) do cristal de zeólita MCM-22. Esses resultados estão em concordância com os reportados na literatura para a HMCM-22 de mesmo SAR (ONIDA *et al.*, 2003; ONIDA *et al.*, 2002; CORMA *et al.*, 1995; AYRAULT *et al.*, 2004; GORA-MAREK e DATKA, 2005).

É possível verificar ainda para a amostra HMCM-22 também a presença de um ombro a 3727 cm^{-1} que segundo MIHÁLYI *et al.* (2012) e MOCZYDLOWER (2001) estaria associado à presença de ninhos de hidroxilas localizados internamente na estrutura de zeólita MCM-22.

Analisando os espectros (a) das Figuras 4.1.24 e 4.1.26 para as amostras HZSM-5 (AO) e HMCM-22 (AO), observa-se que as bandas associadas à presença de grupos silanol, $3737\text{-}3743\text{ cm}^{-1}$, mostram-se mais intensas quando comparadas as bandas presentes nas amostras precursoras (Figura 4.1.23 e 4.1.25), o que indica que a desaluminização realizada levou a um aumento na quantidade de defeitos estruturais presentes nas amostras. Resultados semelhantes foram apontados pela análise de MAS-RMN do ^{29}Si , particularmente no caso da HMCM-22 (AO), que foi analisada também pela técnica de MAS-RMN de ^{29}Si com polarização cruzada. A banda a 3660 cm^{-1} , observada nos espectros das amostras desaluminizadas (espectro

c da Figura 4.1.24 e 4.1.26) e atribuída às espécies de alumínio extra-rede, indica que o processo de desaluminização com ácido oxálico não apenas gerou ALER mas também não foi capaz de lixiviar as espécies de alumínio extra-rede formadas ou originalmente presentes. A comparação dos espectros (a) das amostras desaluminizadas com os dos precursores correspondentes evidencia um decréscimo na intensidade da banda associada à acidez de Brønsted refletindo, assim, a redução do número de sítios ácidos com a diminuição do teor de alumínio na rede das zeólitas desaluminizadas.

Além disso, para a amostra HMCM-22 (AO) é possível verificar que o ombro a 3727 cm^{-1} , observado no espectro (a) da Figura 4.1.26, referente a ninhos de hidroxilas localizado internamente na estrutura deste material, torna-se relativamente mais intenso em relação ao precursor indicando, conforme sugerido por MIHÁLYI *et al.* (2012), que a desaluminização acarretou num aumento nos defeitos na estrutura cristalina da HMCM-22.

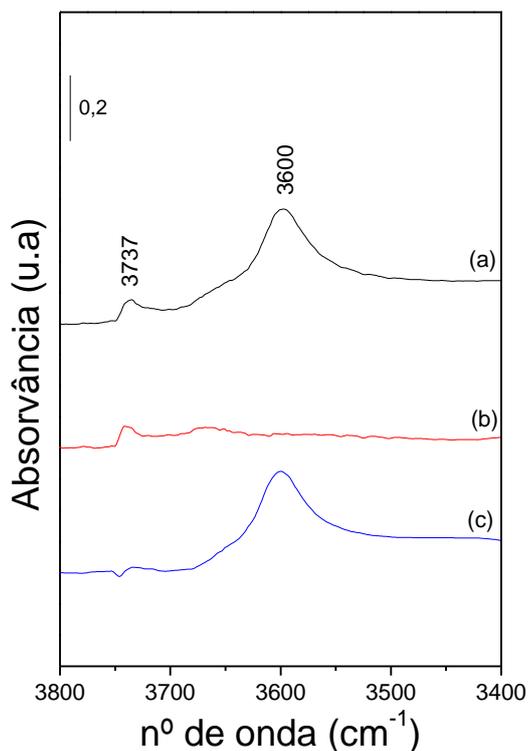


Figura 4.1.23: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra HZSM-5. (a) tratamento sob vácuo a 500 °C; (b) adsorção de piridina a 150 °C; (c) espectro (a) – espectro (b).

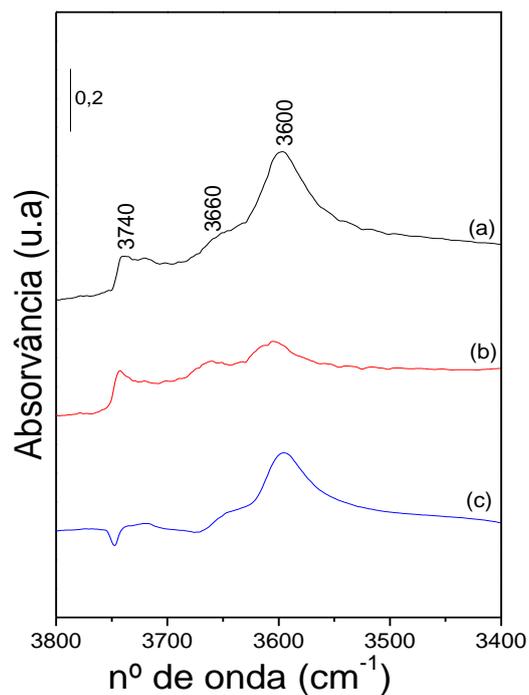


Figura 4.1.24: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra HZSM-5 (AO). (a) tratamento sob vácuo a 500 °C; (b) adsorção de piridina a 150 °C; (c) espectro (a) – espectro (b).

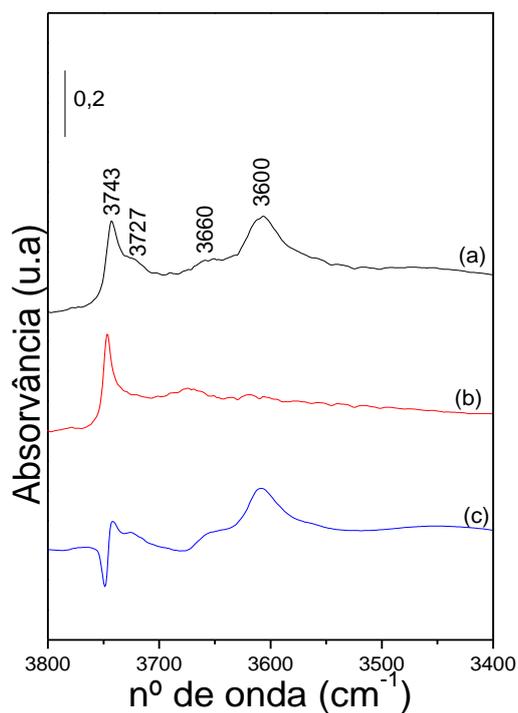


Figura 4.1.25: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra HCMC-22. (a) tratamento sob vácuo a 500 °C; (b) adsorção de piridina a 150 °C; (c) espectro (a) – espectro (b).

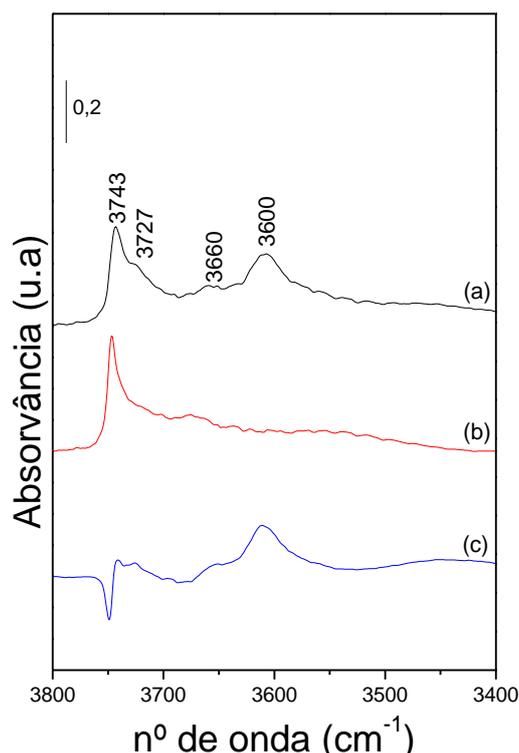


Figura 4.1.26: Análise por espectrometria no infravermelho na região das hidroxilas da amostra HMCM-22(AO). (a) tratamento sob vácuo a 500 °C; (b) adsorção de piridina a 150 °C; (c) espectro (a) – espectro (b).

A técnica de espectroscopia por reflectância difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS) com adsorção de piridina é uma ferramenta útil para identificar os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis presentes nas amostras. Nas Figuras 4.1.27 a 4.1.30 são apresentados os espectros de infravermelho, na faixa de 1400 a 1700 cm^{-1} , para as amostras HZSM-5, HZSM-5 (AO), HMCM-22, HMCM-22 (AO) relacionados à piridina que permanece adsorvida após tratamento térmico sob vácuo a 150 °C (a), 250 °C (b) e 350 °C (c).

Para as amostras estudadas, observa-se a presença de bandas a 1547-1542 cm^{-1} , correspondente à piridina adsorvida em sítios ácidos de Brønsted (sob a forma de íons piridínio), a 1452-1456 cm^{-1} , correspondente à piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis, e a 1490 cm^{-1} , correspondente à adsorção em sítios de Brønsted e de Lewis. Estes resultados concordam com os reportados na literatura para zeólitas HZSM-5 e HMCM-22 (BLASCO *et al.*, 2006; ZHAO *et al.*, 2007; VEDRINE *et al.*, 1979; POLATO, 2000; PERGHER, 1997). Outras bandas foram identificadas a 1637 cm^{-1} , atribuída aos íons piridínio formados nos sítios ácidos de Brønsted, e a 1625 cm^{-1} , associada a sítios ácidos de Lewis (VEDRINE *et al.*, 1979).

A Figura 4.1.27 mostra que na HZSM-5 os sítios ácidos são, predominantemente, do tipo Brønsted. A avaliação dos resultados indica que estes

sítios são mais fortes do que os poucos sítios de Lewis observados, visto que a banda referente a esses últimos desaparece após o aumento da temperatura.

Da mesma forma que para a HZSM-5, os espectros de adsorção de piridina para a HMCM-22 (Figura 4.1.29) indicam a predominância dos sítios ácidos de Brönsted. Em relação aos sítios de Lewis, verifica-se, ao comparar as duas zeólitas (HZSM-5 e HMCM-22), que a HMCM-22 apresenta a maior quantidade destes sítios, o que pode ser relacionado com a presença de ALER, responsável pela acidez de Lewis. Além disso, os sítios de Lewis desta zeólita apresentam maior força do que os da HZSM-5, já que a banda em 1454 cm^{-1} não desaparece após os tratamentos térmicos a diferentes temperaturas.

Em relação às amostras (HZSM-5 (AO) e HMCM-22 (AO)) observa-se que, como constatado para HZSM-5 e HMCM-22, há um predomínio de sítios ácidos de Brönsted, existindo uma fração importante destes sítios com força ácida suficiente para reter a piridina adsorvida até $350\text{ }^{\circ}\text{C}$. As amostras desaluminizadas apresentaram um leve aumento na intensidade da banda associada aos sítios ácidos de Lewis, que é consistente com o maior teor de ALER presente nestas amostras.

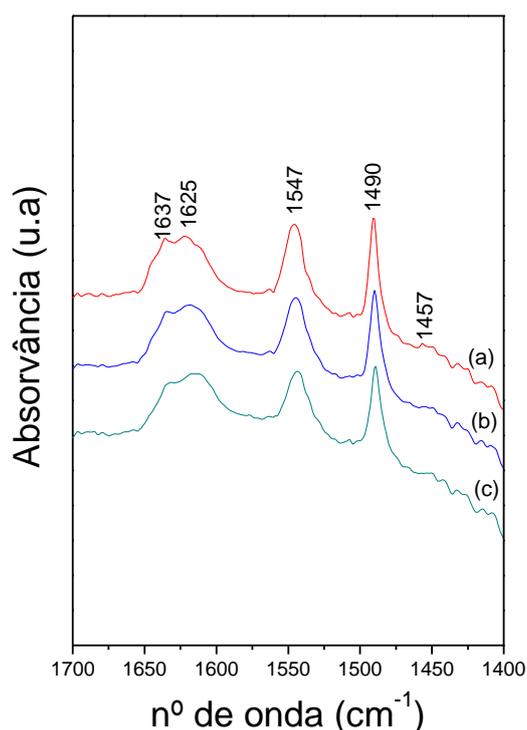


Figura 4.1.27: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra HZSM-5: (a) adsorção de piridina a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) dessorção sob vácuo a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) dessorção sob vácuo a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$.

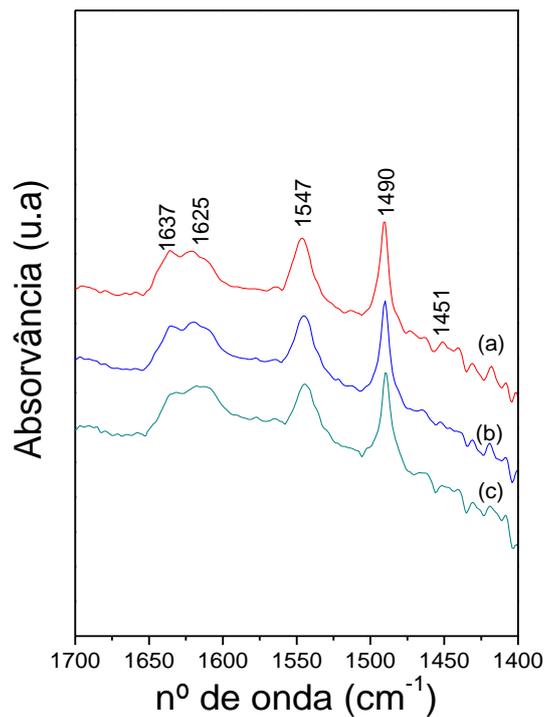


Figura 4.1.28: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra HZSM-5 (AO): (a) adsorção de piridina a 150 °C; (b) dessorção sob vácuo a 250 °C; (c) dessorção sob vácuo a 350 °C.

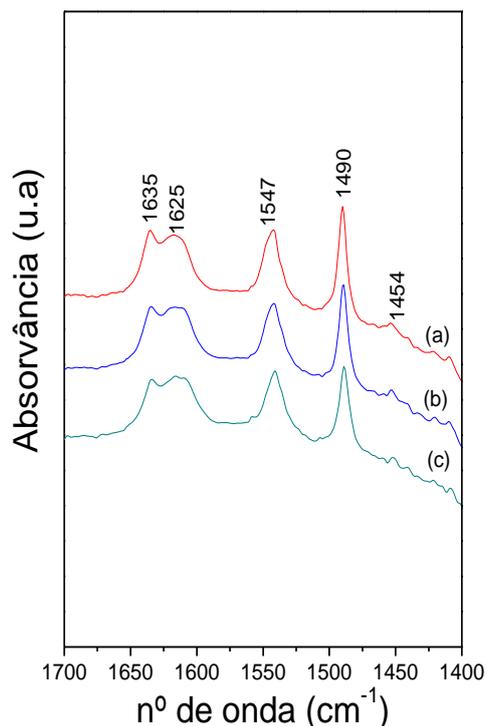


Figura 4.1.29: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra HMC22: (a) adsorção de piridina a 150 °C; (b) dessorção sob vácuo a 250 °C; (c) dessorção sob vácuo a 350 °C.

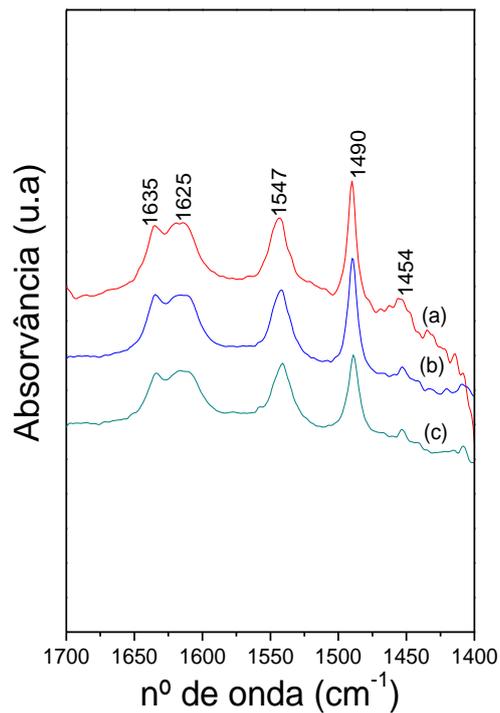


Figura 4.1.30: Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina da amostra HMCM-22 (AO): (a) adsorção de piridina a 150 °C; (b) dessorção sob vácuo a 250 °C; (c) dessorção sob vácuo a 350 °C.

4.1.2 Caracterização físico-química de carbeto de molibdênio suportados nas zeólitas HZSM-5 e HMCM-22

4.1.2.1 Composição química

Na Tabela 4.1.5 são apresentados os resultados referentes aos teores de molibdênio (% m/m de Mo) incorporados nas zeólitas pela técnica de impregnação ao ponto úmido e determinados por espectrometria de fluorescência de raios X.

Tabela 4.1.5: Teor de Mo (% m/m) incorporado nas zeólitas HZSM-5 e HMCM-22.

Amostra	% Mo
HZSM-5	-
1Mo/HZSM-5	0,95
2Mo/HZSM-5	2,20
5Mo/HZSM-5	4,10
HMCM-22	-
1Mo/HMCM-22	0,90
2Mo/HMCM-22	1,80
5Mo/HMCM-22	4,06

Os resultados obtidos para os teores de molibdênio estão próximos aos valores nominais desejados, indicando que a metodologia utilizada para preparar as diversas amostras foi eficiente. As diferenças observadas podem estar associadas ao fato de não haver um pré-tratamento da amostra e também ao próprio erro da análise.

4.1.2.2 Difratomia de raios X

Nas Figuras 4.1.31 e 4.1.32 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras das séries xMo/HZSM-5, xMo/HMCM-22 e, para fins de comparação, os difratogramas dos suportes HZSM-5 e HMCM-22 são incluídos.

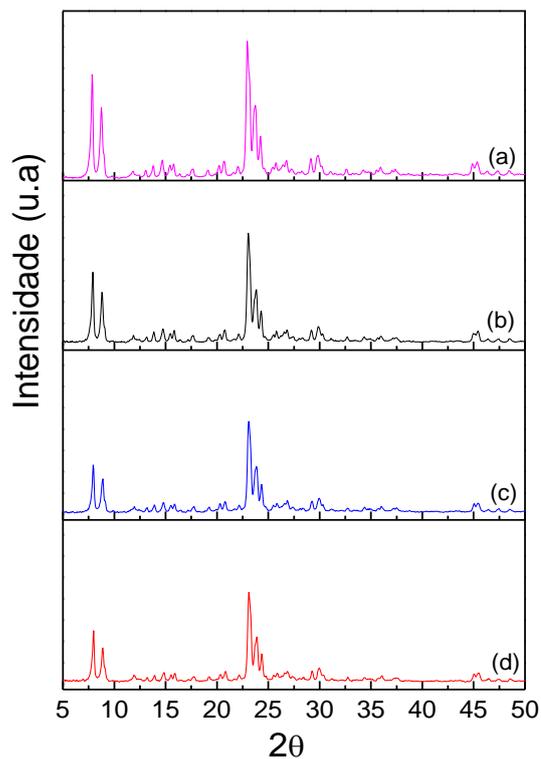


Figura 4.1.31: Difratomogramas de raios X das amostras HZSM-5 (a), 1Mo/HZSM-5 (b), 2Mo/HZSM-5 (c) e 5Mo/HZSM-5 (d).

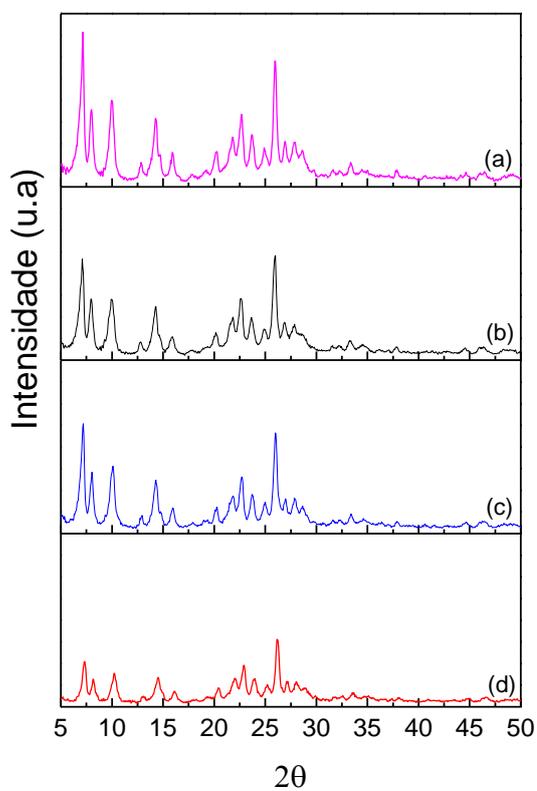


Figura 4.1.32: Difratomogramas de raios X das amostras HMCM-22 (a), 1Mo/HMCM-22 (b), 2Mo/HMCM-22 (c) e 5Mo/HMCM-22 (d).

Conforme observado nas Figuras 4.1.31 e 4.1.32, independentemente do suporte empregado, a incorporação de 1, 2 e 5 % de molibdênio não revelou o aparecimento de picos de difração em 12 e 27,4°, característico do MoO₃, tendo sido observados apenas os picos de difração associados aos suportes empregados, o que pode ser atribuído aos baixos teores de molibdênio incorporados. Esses resultados concordam com diversos trabalhos encontrados na literatura (CHEN *et al.*, 1995; MIAO *et al.*, 2004; LI *et al.*, 2006; SOUZA, 2003; OLIVEIRA, 2008) nos quais não foi observada a presença de picos relativos ao MoO₃ nos difratogramas de zeólitas contendo teores de MoO₃ inferiores a 4 % m/m. Ainda segundo esses autores, o aparecimento das difrações características do MoO₃ só é observado a partir de teores de 8% m/m do óxido. A presença de MoO₃ sob a forma de pequenas partículas (menores do que 3 nm) altamente dispersas também explicaria os resultados observados (JIANG *et al.*, 1999; LI *et al.*, 2006).

É importante destacar que o aumento do teor molibdênio determinou uma diminuição na intensidade dos picos de difração, tanto no caso da HZSM-5 como no da HMCM-22, o que está associado ao fato do MoO₃ absorver parte dos raios X incidentes sobre a amostra.

4.1.2.3 Análise textural

Na Tabela 4.1.6 são reportados os resultados da análise textural por fisissorção de N₂ a -196°C para os suportes e para as amostras contendo molibdênio na forma óxido e que foram empregadas como precursoras do carbeto de molibdênio.

Tabela 4.1.6: Caracterização textural das amostras na forma óxido.

Amostra	S _{BET} (m ² /g)	V _{Mic} ^a (cm ³ /g)	V _{Mes} ^b .(cm ³ /g)
HZSM-5	360	0,16	0,02
1Mo/HZSM-5	357	0,15	0,11
2Mo/HZSM-5	352	0,15	0,11
5Mo/HZSM-5	345	0,14	0,11
HMCM-22	509	0,20	0,36
1Mo/HMCM-22	504	0,20	0,60
2Mo/HMCM-22	499	0,20	0,43
5Mo/HMCM-22	488	0,19	0,43

(a) t-plot; (b) método BJH (17-600Å).

A partir dos dados apresentados, pode-se observar uma leve redução na área específica B.E.T, independente do suporte empregado. O efeito sobre o volume de microporos foi menos significativo. Os resultados mostram-se concordantes com os obtidos por CHEN *et al.* (1995) que analisaram as propriedades texturais de diversos catalisadores Mo/HZSM-5 com teores de molibdênio na faixa de 1-10 %. Os resultados evidenciaram que os valores das áreas específicas B.E.T. e dos volumes de poros decresceram com o aumento do teor de molibdênio. Desta forma, os autores concluíram que as espécies de molibdênio bloqueariam os canais da zeólita e assim reduziriam a área específica e o volume de microporos.

4.1.2.4 Espectroscopia por reflectância difusa no UV-Visível (DRS)

As Figuras 4.1.33 e 4.1.34 apresentam os espectros de reflectância difusa (DRS) no UV-Vis das amostras das séries xMo/HZSM-5 e xMo/HMCM-22, tendo como referência os suportes HZSM-5 e HMCM-22.

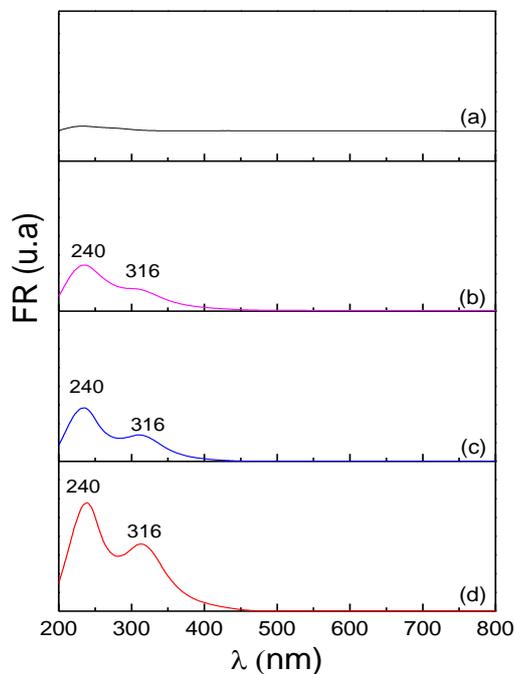


Figura 4.1.33: Espectros de Ultravioleta por Reflectância Difusa das amostras HZSM-5 (a); 1Mo/HZSM-5 (b); 2Mo/HZSM-5 (c); 5Mo/HZSM-5 (d).

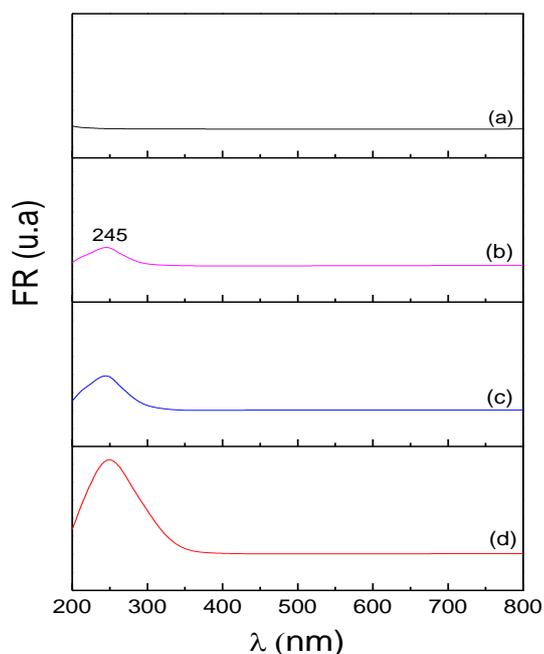


Figura 4.1.34: Espectros de Ultravioleta por Reflectância Difusa das amostras HMCM-22 (a); 1Mo/HMCM-22 (b); 2Mo/HMCM-22 (c); 5Mo/HMCM-22 (d).

Para as amostras impregnadas na HZSM-5 é possível verificar que os espectros apresentam uma banda em torno de 240 nm e um “ombro” por volta de 316 nm. CHEN *et al.* (1995) relacionaram a banda de absorção entre 200-300 nm a espécies Mo^{+6} em coordenação tetraédrica e aquela entre 260-320 nm a Mo^{+6} em coordenação octaédrica. Assim, os resultados indicam que as espécies de molibdênio suportadas na HZSM-5 encontravam-se tanto em coordenação tetraédrica quanto em coordenação octaédrica. O aumento do teor de molibdênio causa um aumento na intensidade das bandas.

Já as amostras suportadas na HMCM-22 apresentaram apenas a banda referente às espécies tetraédricas e a intensidade das bandas aumenta com o aumento no teor de molibdênio. Assim, dependendo do suporte empregado as espécies de molibdênio presentes são diferentes. Tais observações estão em concordância com os resultados reportados por MIAO *et al.* (2004).

Com intuito de determinar a coordenação do óxido de molibdênio nos diferentes suportes, empregou-se a metodologia proposta por WEBER (1995). Esse autor propõe uma relação empírica entre a energia de borda de absorção do espectro de DRS e o número médio de íons de molibdênio adjacentes em óxidos constituídos por clusters. Para tanto o espectro de DRS é transformado de $F(R_\infty) \times \lambda$ para $[F(R_\infty) \times h\nu]^2 \times h\nu$, sendo $F(R_\infty)$ a função Schuster-Kubelka-Munk e $h\nu$ a energia do fóton incidente (eV). Após obter a curva dessa nova função, a reta tangente ao ponto de inflexão é calculada sendo a sua interseção com o eixo das abcissas o valor de energia da borda de absorção. A partir desse valor pode-se determinar a natureza das espécies de molibdênio predominantes no sistema e o número de átomos vizinhos.

Segundo WEBBER (1995), os valores de borda de absorção são inversamente proporcionais ao número médio de íons molibdênio vizinhos, ou seja, quanto maior o valor da energia de borda obtido, menor é número médio de íons molibdênio vizinhos. Por outro lado, menores valores de energia de borda estão associados a um maior número de vizinhos. Assim, valores de energia de borda de 2,7; 3,0; 3,3; 3,9 e 4,3 eV estão associados às espécies $[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{-2}$, MoO_3 , $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{-6}$, $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{-2}$ e $[\text{MoO}_4]^{-2}$, respectivamente, com o grau de condensação diminuindo nesta sequência, conforme apresentado de forma esquemática na Figura 4.1.35.

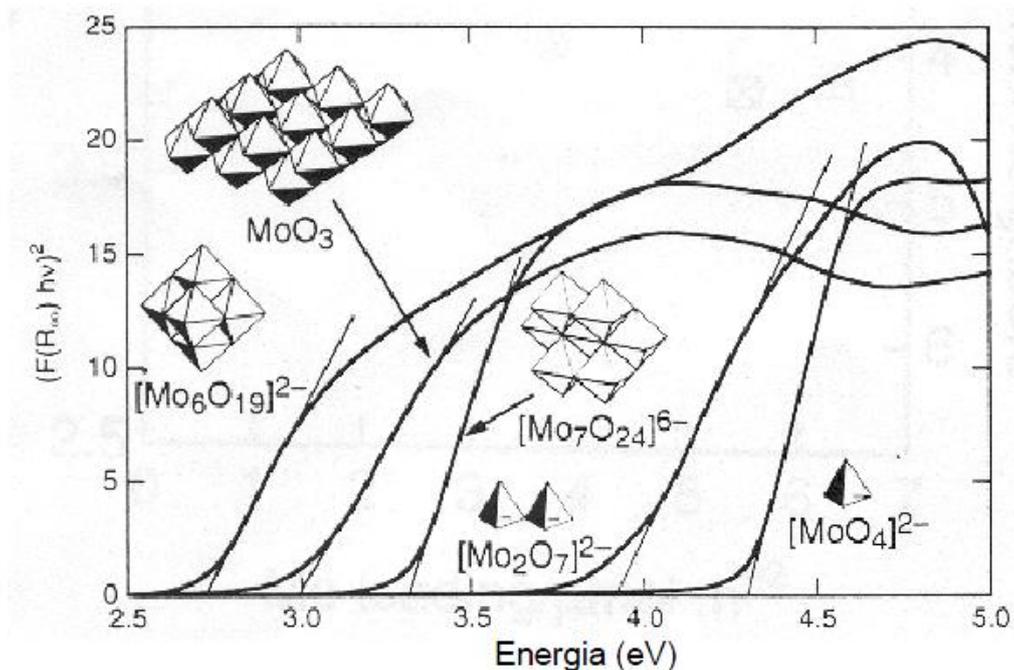


Figura 4.1.35: Bordas de Absorção de compostos padrão de molibdênio (WEBER,1995).

A metodologia proposta por WEBBER (1995) foi utilizada para o tratamento dos dados obtidos no presente trabalho, sendo os resultados apresentados na Tabela 4.1.7. Verifica-se que o teor do metal não influenciou significativamente no valor da energia da borda de absorção do molibdênio. No entanto, dependendo do suporte utilizado, as espécies de molibdênio presentes são diferentes. É possível inferir a partir da análise das Figuras 4.1.36 a Figura 4.1.38 que para amostras contendo 1, 2 e 5 % de Mo impregnado na HZSM-5, as espécies presentes são predominantemente do tipo $[\text{Mo}_2\text{O}_7]^{2-}$ e $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ com coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente. Já para as amostras suportadas na HMCM-22 as espécies isoladas apresentam-se, predominantemente, do tipo $[\text{MoO}_4]^{2-}$ com o molibdênio assumindo a coordenação tetraédrica. Estes resultados indicam que o óxido de molibdênio estão mais disperso quando depositado na HMCM-22.

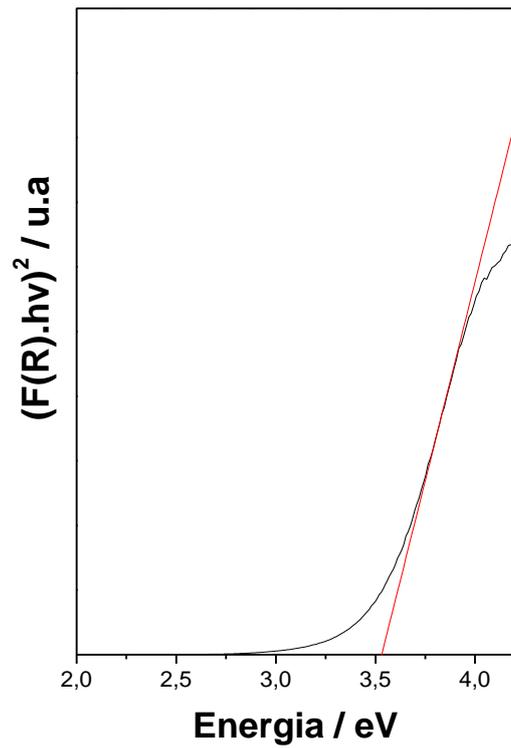


Figura 4.1.36: Determinação da Energia de Borda de Absorção da amostra 1Mo/HZSM-5.

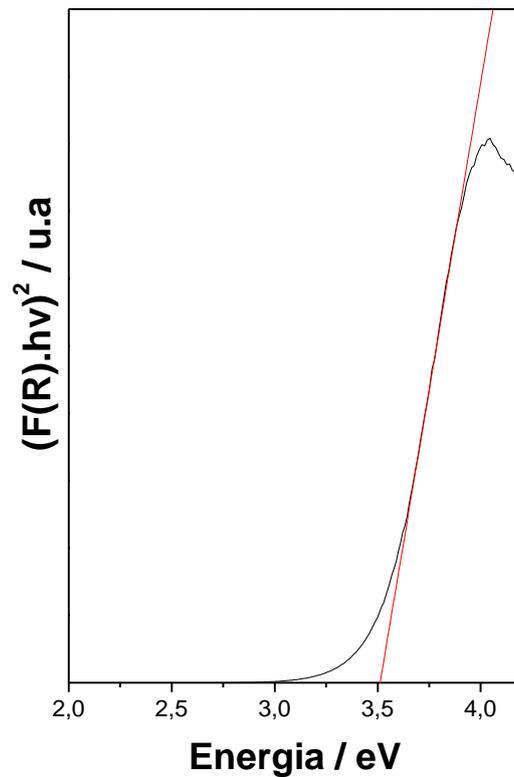


Figura 4.1.37: Determinação da Energia de Borda de Absorção da amostra 2Mo/HZSM-5.

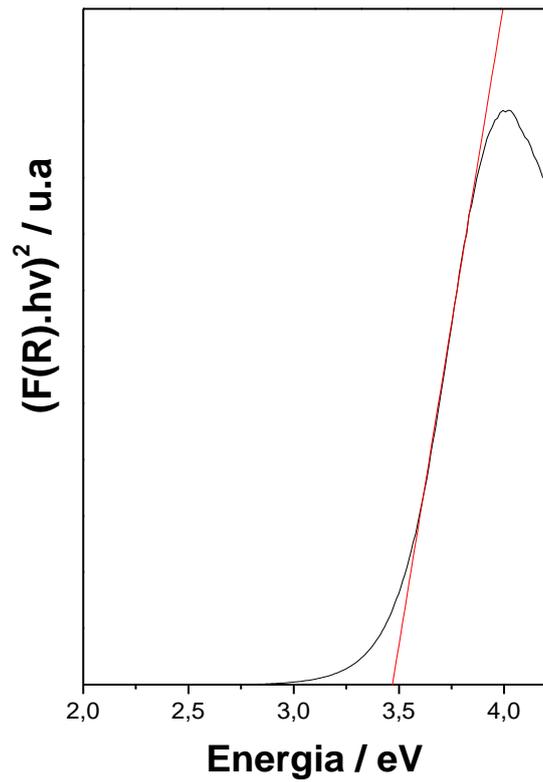


Figura 4.1.38: Determinação da Energia de Borda de Absorção da amostra 5Mo/HZSM-5.

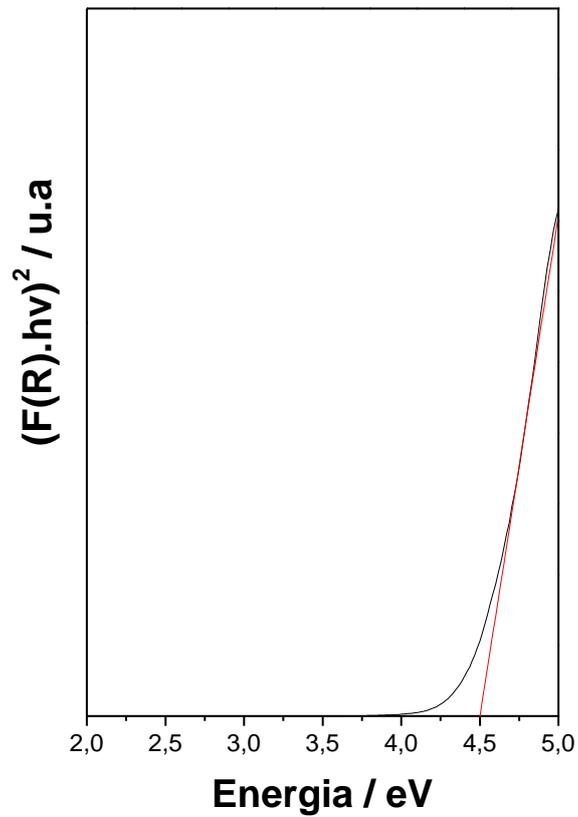


Figura 4.1.39: Determinação da Energia de Borda de Absorção da amostra 1Mo/HMCM-22.

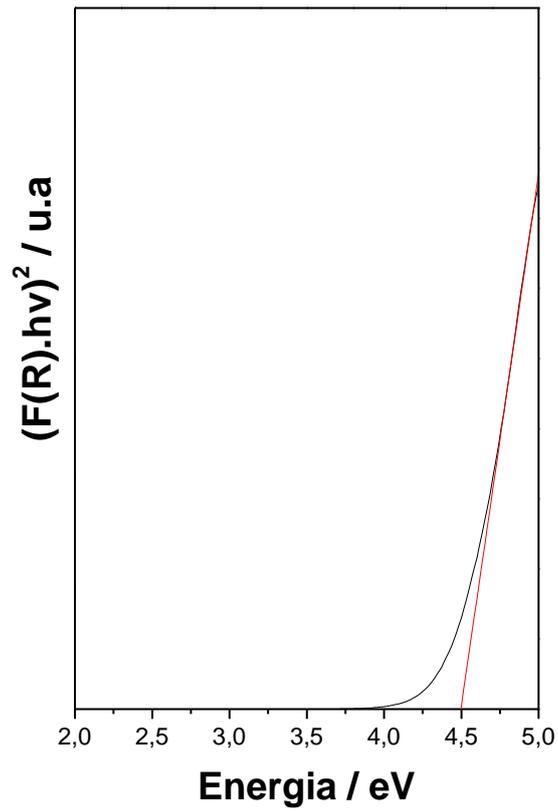


Figura 4.1.40: Determinação da Energia de Borda de Absorção da amostra 2Mo/HMCM-22.

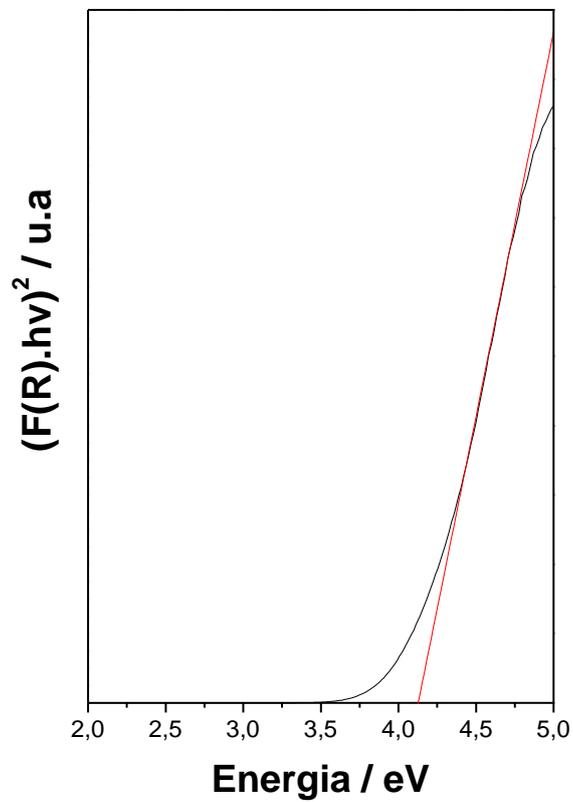


Figura 4.1.41: Determinação da Energia de Borda de Absorção da amostra 5Mo/HMCM-22.

A partir dos valores obtidos para a energia da borda de absorção, o número de átomos vizinhos ao molibdênio foi calculado de acordo com a metodologia proposta por WEBER (1995). Na Tabela 4.1.7 são apresentados os resultados para as amostras impregnadas nos dois suportes estudados. Observa-se que nas amostras suportadas em HMCM-22, o número de átomos vizinhos ao molibdênio é menor, sugerindo que o molibdênio apresenta nessa zeólita uma melhor dispersão do que na HZSM-5.

Tabela 4.1.7: Valores de energia da borda de absorção (B.A.) e do número de coordenação (N.C.) das amostras suportadas em HZSM-5 e HMCM-22.

Amostras	B.A ^a (eV)	N.C ^b	Espécie
1Mo/HZSM-5	3,53	2,9	[Mo ₂ O ₇] ²⁻
2Mo/HZSM-5	3,51	3,0	[Mo ₂ O ₇] ²⁻
5Mo/HZSM-5	3,47	3,0	[Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻
1Mo/HMCM-22	4,50	0	[MoO ₄] ²⁻
2Mo/HMCM-22	4,49	0	[MoO ₄] ²⁻
5Mo/HMCM-22	4,12	0,5	[MoO ₄] ²⁻

^a borda de absorção

^b número de átomos vizinhos.

4.1.2.5 Espectroscopia Raman

As Figuras 4.1.42 e 4.1.43 mostram os espectros Raman das amostras das séries xMo/HZSM-5 e xMo/HMCM-22, tendo como referência os suportes HZSM-5 e HMCM-22.

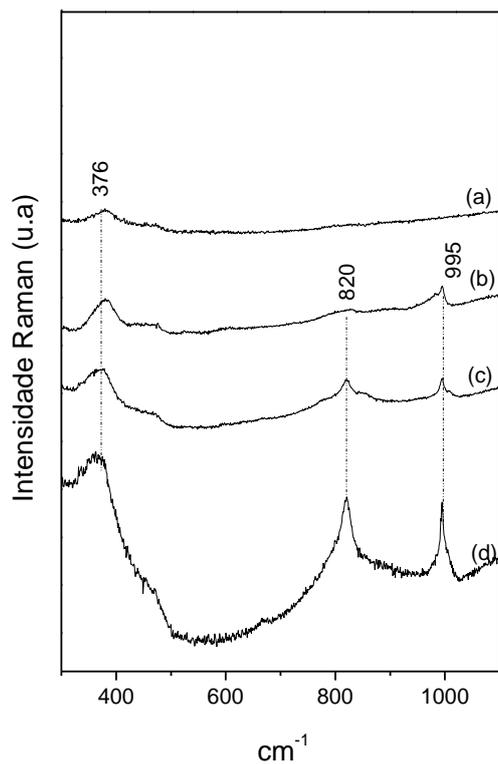


Figura 4.1.42: Espectros de Raman das amostras HZSM-5 (a), 1Mo/HZM-5 (b), 2Mo/HZSM-5 (c) e 5Mo/HZSM-5 (d).

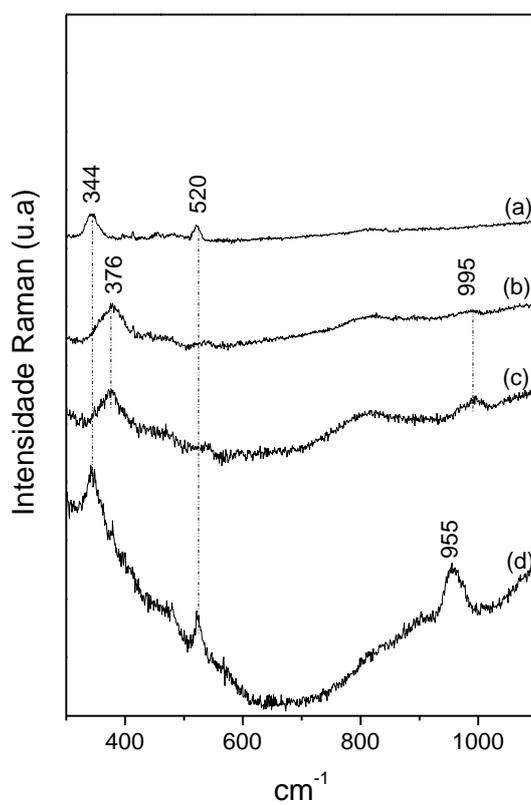


Figura 4.1.43: Espectros de Raman das amostras HMCM-22 (a), 1Mo/HMCM-22 (b), 2Mo/HMCM-22 (c) e 5Mo/HMCM-22 (d).

Para as amostras impregnadas na HZSM-5 é possível verificar que os espectros apresentam bandas em 376, 820 e 995 cm^{-1} . As bandas entre 300 e 600 cm^{-1} são características da zeólita e correspondem ao movimento do átomo de oxigênio num plano perpendicular à ligação TOT (T=Si ou Al) (MARCEL DEKKER, 2003).

Assim, as bandas em torno de 376 cm^{-1} são características de estrutura zeolítica, enquanto a banda 820 cm^{-1} , segundo PLAZENET *et al.* (2005), corresponde ao modo de estiramento assimétrico do Mo-O-Mo em coordenação octaédrica, e a banda em 995 cm^{-1} é referente ao modo de estiramento de Mo = O em coordenação tetraédrica.

Para as amostras impregnadas na HMCM-22, verifica-se que os espectros são diferentes da HZSM-5. As bandas na faixa de 300-500 cm^{-1} são características do suporte. Observa-se nos espectros (b) e (c) da Figura 4.1.43 uma banda em torno de 995 cm^{-1} referente ao molibdênio em coordenação tetraédrica. Essa banda aumenta de intensidade para amostra contendo 2 % de Mo, enquanto para a amostra contendo 5 % de Mo observa-se o aparecimento de uma banda a 955 cm^{-1} , além das bandas características da zeólita. Segundo MA *et al.* (2001) que estudou o catalisador contendo 6 % de molibdênio suportado na HMCM-22, a banda a 950 cm^{-1} corresponde ao Mo=O.

Os resultados das análises obtidos para as amostras utilizando-se a técnica de espectroscopia Raman estão em concordância com as análises por DRS, que mostraram que as amostras de molibdênio suportadas na HZSM-5 apresentaram o molibdênio tanto em coordenação octaédrica quanto em tetraédrica. Já para as amostras suportadas na HMCM-22 houve pequenas diferenças. Para amostra contendo 5 % do metal foi possível verificar apenas o molibdênio em coordenação tetraédrica, concordando com os resultados de DRS. No entanto, os espectros de Raman para as amostras contendo 1 e 2 % de molibdênio revelaram um alargamento da banda em torno de 820 cm^{-1} com uma intensidade muito baixa, indicando que possivelmente a presença de molibdênio em coordenação octaédrica é muito pequena e portanto, não foi perceptível por DRS.

4.1.2.6 Carburação a temperatura programada

Os perfis de formação de H₂O e CO obtidos durante a carburação das amostras das séries xMo/HZSM-5 e xMo/HMCM-22 são apresentados nas Figuras 4.1.44 e 4.1.45.

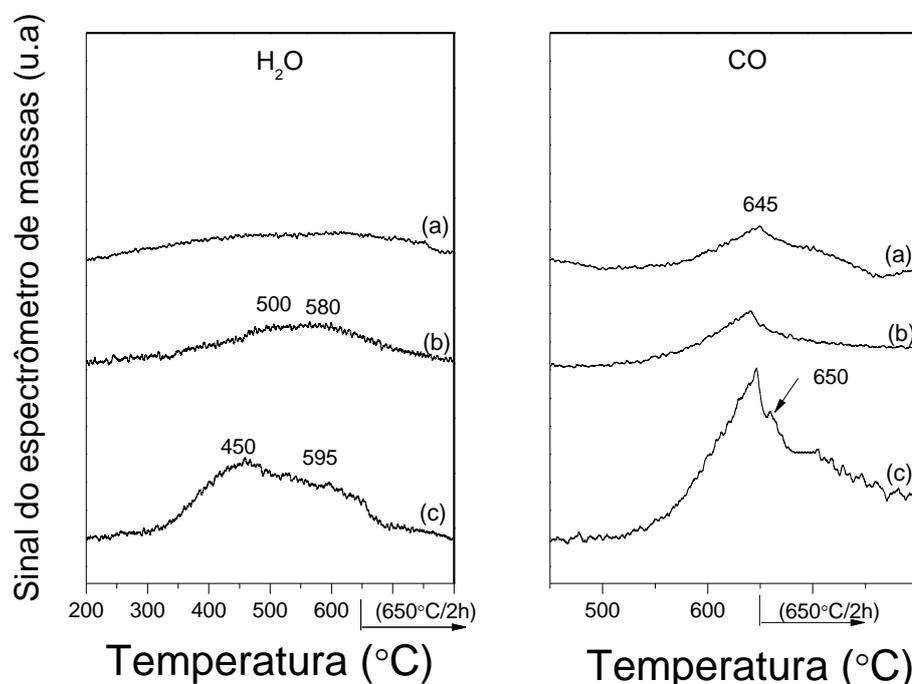


Figura 4.1.44: Perfis de formação de H₂O e CO durante a síntese das amostras 1Mo₂C/HZSM-5 (a); 2Mo₂C/HZSM-5 (b) e 5Mo₂C/HZSM-5 (c) a 650 °C/2h

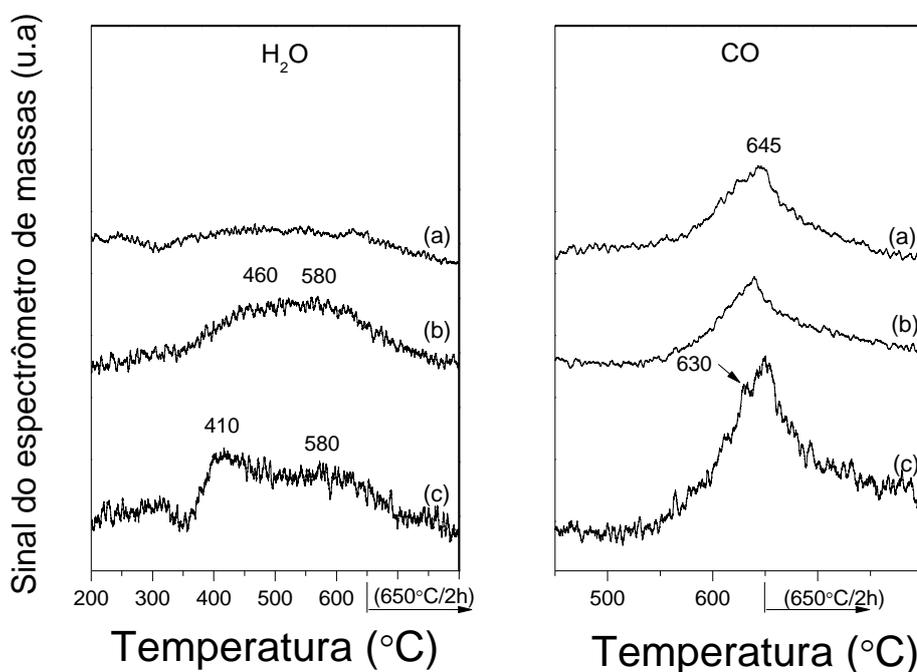
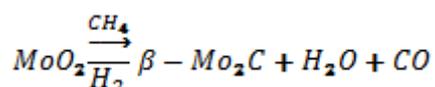
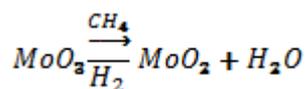


Figura 4.1.45: Perfis de formação de H₂O e CO durante a síntese das amostras 1Mo₂C/HMCM-22 (a); 2Mo₂C/HMCM-22 (b) e 5Mo₂C/HMCM-22 (c) a 650 °C/2h.

Analisando-se os perfis de formação de H₂O obtidas durante a carburação das amostras 5Mo/HZSM-5 e 5Mo/HMCM-22 (Figuras 4.144 e 4.1.45) verifica-se a presença de dois processos redutivos em torno de 450 e 600 °C. Já a formação de CO, ocorre em temperaturas próximas a 650 °C.

A carburação com programação de temperatura do MoO₃ a β-Mo₂C ocorre, segundo LEE (1987), conforme esquematizado abaixo.



O primeiro máximo de formação de H₂O está relacionado à transformação MoO₃ → MoO₂, enquanto o segundo máximo em associação com a formação de CO está relacionado com a transformação MoO₂ → β-Mo₂C. Segundo TEIXEIRA DA SILVA (1994), o final do processo de carburação pode ser determinado pela volta do sinal de CO à linha de base.

Os resultados apresentados sugerem que o pico de formação de CO associado ao segundo pico de formação de H₂O indica a formação de carbeto de molibdênio para as amostras denominadas 5Mo₂C/HZSM-5 e 5Mo₂C/HMCM-22.

A diminuição do teor de molibdênio 2 para 1 % acarreta uma redução na intensidade dos picos. É importante observar que os dois máximos de temperatura referentes à formação de água tornam-se imperceptíveis para baixos teores de molibdênio independente do suporte empregado. Já o sinal associado à formação de CO apresenta-se bem definido até mesmo para as amostras contendo 1 % de Mo. Entretanto, a formação de Mo₂C pode ser garantida quando se analisam os valores de quimissorção conforme apresentado no item a seguir.

4.1.2.7 Quimissorção de CO

Os valores de quimissorção de CO obtidos *in situ* para as amostras após a carburação estão apresentados na Tabela 4.1.8. O aumento do teor de β-Mo₂C suportado foi acompanhado por aumento no número de sítios ativos. Ao se compararem os valores de CO quimissorvido para as amostras das séries xMo/HZSM-5 e xMo/HMCM-22 com mesmo teor de Mo₂C, observa-se que os valores são levemente inferiores no caso da série suportada em HMCM-22.

Tabela 4.1.8: Valores de quimissorção de CO determinados *in situ* para os catalisadores sintetizados por TPC

Catalisadores	$\mu\text{mol CO adsorvido/gcat}$
1Mo ₂ C/HZSM-5	9
2Mo ₂ C/HZSM-5	16
5Mo ₂ C/HZSM-5	22
1Mo ₂ C/HMCM-22	6
2Mo ₂ C/HMCM-22	10
5Mo ₂ C/HMCM-22	19

Os perfis de TPD de CO para as amostras carburadas estão apresentados nas Figuras 4.1.46 e 4.1.47. Para as amostras contendo mesmo teor de Mo₂C, observa-se que os perfis de dessorção são semelhantes, indicando que a natureza dos sítios independe do suporte empregado. No entanto, as temperaturas de máxima dessorção do CO são maiores no caso das amostras 1Mo₂C e 2Mo₂C suportadas em HZSM-5, sugerindo um efeito do suporte sobre a força dos sítios presentes.

Ao se comparar as amostras 1Mo₂C/HZSM-5 e 1Mo₂C/HMCM-22 é possível verificar que as mesmas possuem sítios de mesma natureza, com predomínio daqueles de menor força (dessorção entre 71-82 °C). Já as amostras contendo 2 % de Mo₂C, os perfis de dessorção revelam a presença dos dois picos de dessorção em quantidades similares, enquanto no caso das amostras com 5 % observa-se um predomínio dos sítios de maior força.

Diante dos resultados apresentados, pode-se inferir que tanto o teor de β -Mo₂C quanto a zeólita utilizada como suporte exercem influência com relação a quantidade e a força dos sítios presentes nas amostras das séries xMo/HZSM-5 e xMo/HMCM-22 .

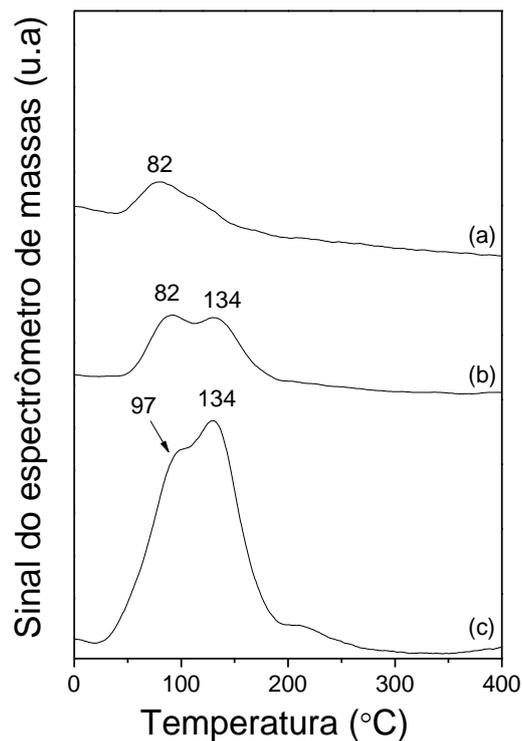


Figura 4.1.46: Dessorção à temperatura programada de CO das amostras 1Mo₂C/HZSM-5 (a); 2Mo₂C/HZSM-5 (b) e 5Mo₂C/HZSM-5 (c).

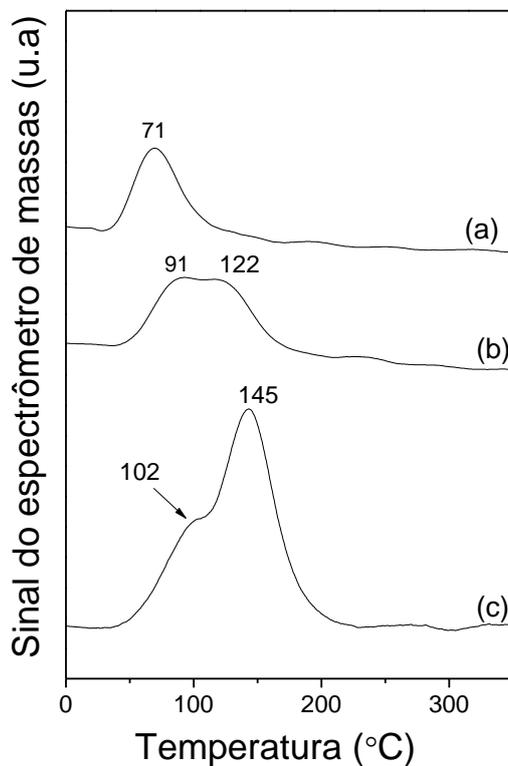


Figura 4.1.47: Dessorção à temperatura programada de CO das amostras 1Mo₂C/HMCM-22 (a); 2Mo₂C/HMCM-22 (b) e 5Mo₂C/HMCM-22 (c).

4.2 Avaliação catalítica

A avaliação catalítica foi realizada em três etapas. Na primeira, utilizando-se a zeólita HZSM-5, foi estudada a influência da variação da temperatura de reação, da pressão parcial de etanol e da velocidade espacial sobre a conversão de etanol e sobre a distribuição dos produtos de reação, buscando estabelecer as condições mais favoráveis para a produção de olefinas leves. Uma vez estabelecidas estas condições, passou-se para a segunda etapa, na qual foi comparado o desempenho catalítico das zeólitas HZSM-5 e HMCM-22, tanto na forma original como após tratamento com ácido oxálico, e HITQ-2 (preparada por deslaminação da HMCM-22), buscando correlacioná-lo com as características ácidas e estruturais das zeólitas. Finalmente, na terceira etapa, investigou-se o desempenho do Mo_2C suportados em HZSM-5 e em HMCM-22 com o objetivo de favorecer a formação de hidrocarbonetos aromáticos (BTX).

4.2.1 Conversão do etanol catalisada por HZSM-5: influência das condições operacionais

4.2.1.1 Influência da temperatura de reação

A influência da temperatura de reação foi avaliada em testes catalíticos nos quais foram mantidas constantes a pressão parcial do etanol (0,12 atm) e a velocidade espacial ($6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$). Nas temperaturas de 300, 400 e 500 °C, a conversão de etanol foi completa, enquanto a 200 °C a conversão ficou em torno de 40 %.

A distribuição dos produtos da conversão do etanol em hidrocarbonetos em função do tempo para a reação ocorrendo a diferentes temperaturas é apresentada nas Figuras 4.2.1 a 4.2.4, enquanto que na Tabela 4.2.1 compara-se a distribuição de produtos formados nos primeiros 10 min. da reação, situação na qual os possíveis efeitos de desativação dos sítios catalíticos pela formação de coque sobre a distribuição dos produtos foi mínima.

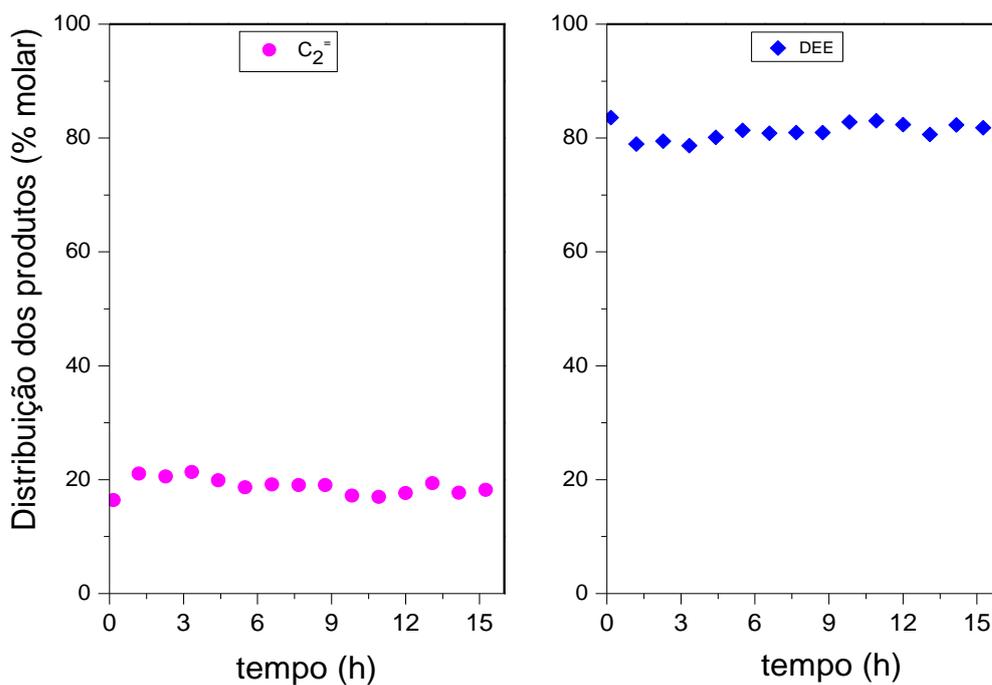


Figura 4.2.1: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} \approx 40\%$, $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 6,5\text{ g}_{\text{EtOH}}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12\text{ atm}$).

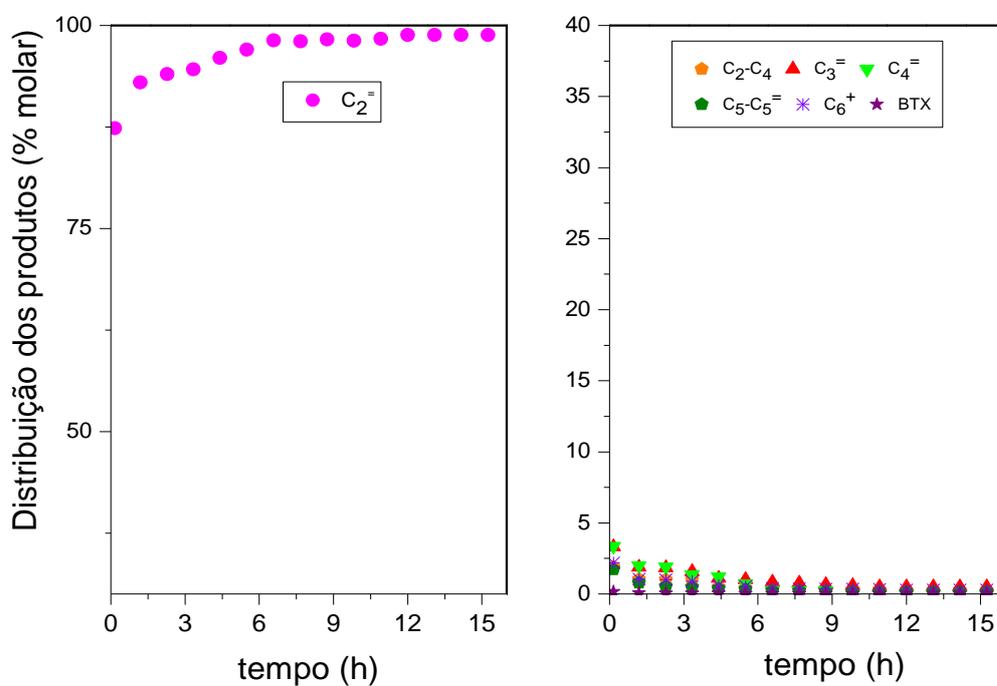


Figura 4.2.2: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV} = 6,5\text{ g}_{\text{EtOH}}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12\text{ atm}$).

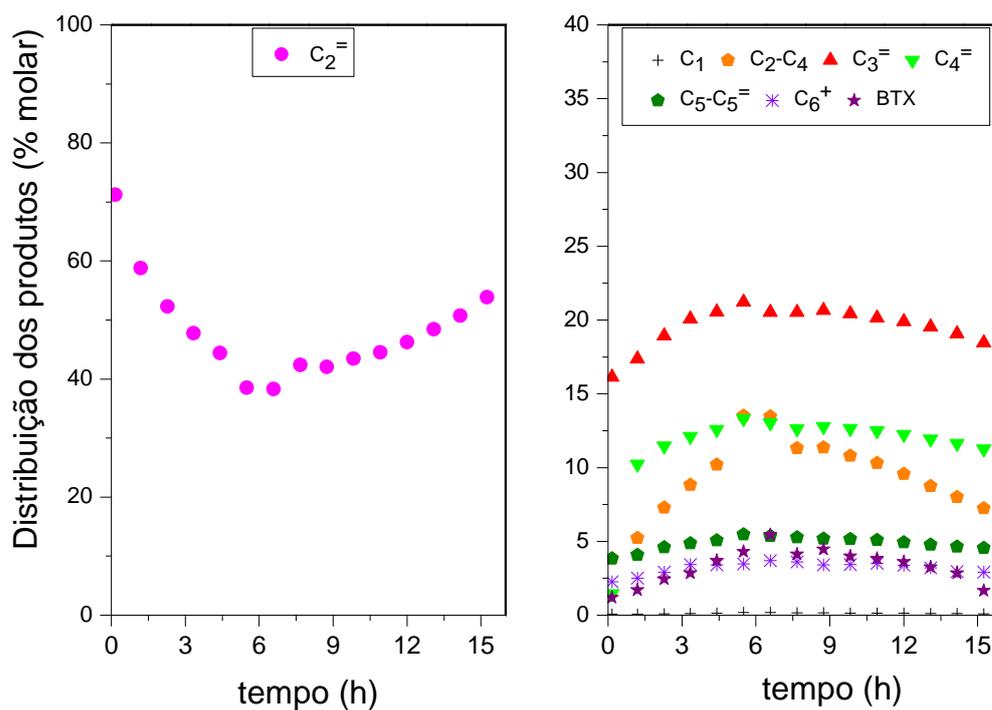


Figura 4.2.3: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 6,5\text{ g}_{\text{EtOH}}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12\text{ atm}$).

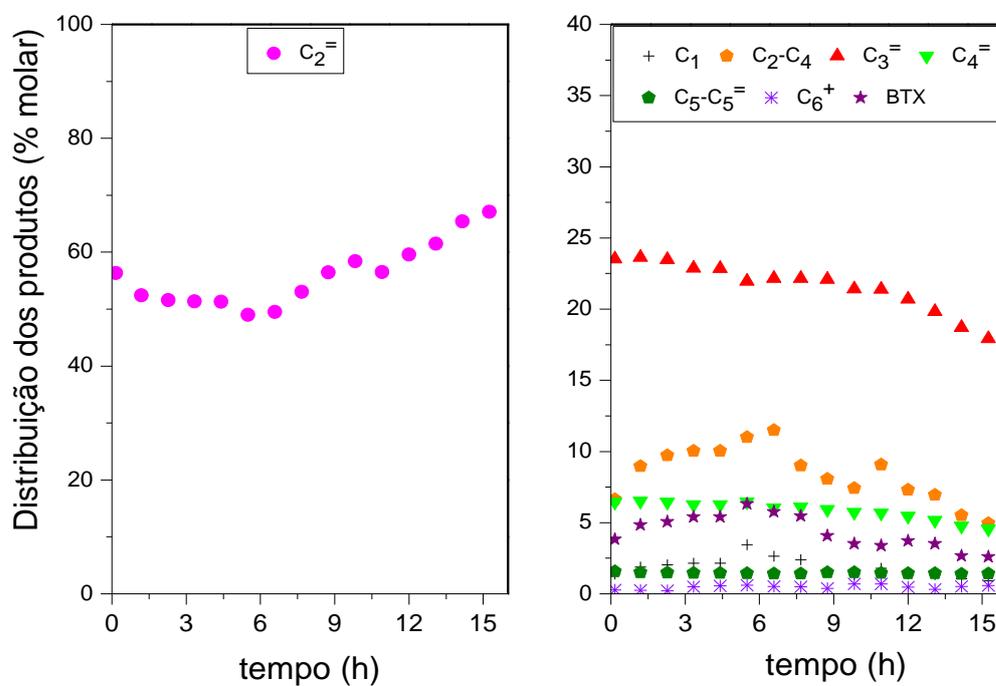


Figura 4.2.4: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 6,5\text{ g}_{\text{EtOH}}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12\text{ atm}$).

Tabela 4.2.1: Distribuição dos produtos (% molar) em função da temperatura de reação para a amostra HZSM-5 (Tempo=10 min, $p_{\text{EtOH}}=0,12$ atm e $\text{WHSV}= 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$).

	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
C ₁	0,0	0,0	0,1	1,4
C ₂ -C ₄	0,0	1,9	3,8	6,6
C ₂ H ₆	16,4	87,4	71,2	56,3
C ₃ H ₆	0,0	3,3	16,1	23,5
C ₄ H ₈	0,0	3,4	1,5	6,5
C ₅ -C ₅ ⁼	0,0	1,7	3,8	1,6
BTX	0,0	0,1	1,2	3,8
DEE	83,6	0,0	0,0	0,0
C ₆ ⁺	0	2,2	2,3	0,3

A análise dos resultados da Figura 4.2.1 e da Tabela 4.2.1 mostra que quando a reação foi conduzida a 200 °C o éter etílico (DEE) foi o principal produto formado, sendo acompanhado apenas da formação de eteno. Nesta temperatura de reação não foi observada alteração na conversão do etanol, que se manteve em 40 %, e nem na distribuição dos produtos formados (apenas eteno e éter etílico), que permaneceu constante ao longo das 15 h de reação. Visando avaliar o efeito do aumento da conversão de etanol sobre a distribuição dos produtos, um teste catalítico adicional foi realizado a 200 °C modificando-se a velocidade espacial de reação. De acordo com os resultados obtidos, para a conversão de etanol de 60 % (Apêndice C), a formação de eteno aumentou, porém o éter etílico continuou a ser formado em maior quantidade. Esses resultados sugerem que, nesta temperatura, a transformação do etanol em eteno ocorra principalmente a partir da rota que tem o éter etílico como intermediário.



Com o aumento da temperatura para 300 °C, a conversão do etanol passou a ser completa e a formação do éter etílico (DEE) deixou de ser observada (Tabela 4.2.1). O eteno passou a ser o principal produto formado (87 %), sendo acompanhado de pequenas quantidades (< 5 %) de propeno, butenos e C₆+, que diminuíram ao

longo do tempo, tornando-se pouco significativas após 6 h de reação. A partir daí o eteno passou a ser o único produto formado (99 %).

A 400 °C, observa-se, no início da reação ($t = 10$ min), um favorecimento à formação de propeno, parafinas (C_2 - C_4) e da fração C_5 (C_5 - $C_5^=$) às expensas da formação de eteno. A Figura 4.2.3 mostra que, durante as primeiras 6 h de reação, a formação de eteno diminuiu, passando por um mínimo (em 6 h), voltando então a crescer, enquanto a formação de propeno, butenos e parafinas teve um comportamento inverso, atingindo um valor máximo em 6 h de reação e depois decrescendo.

A distribuição de produtos no início da reação a 500 °C confirma a tendência de que a formação de propeno, butenos, aromáticos e parafinas é favorecida com o aumento da temperatura de reação. A Figura 4.2.4 mostra que a formação das olefinas leves, eteno, propeno e butenos decresceu suavemente nas primeiras seis horas de reação, enquanto a formação de aromáticos e de parafinas experimentou um leve crescimento. A partir de 6 h de reação, observa-se que a formação de eteno passou a crescer, atingindo cerca de 70 % do total de produtos formados no final de 15 h de reação. Já a formação de propeno e dos demais hidrocarbonetos diminuiu com o aumento do tempo de reação.

O favorecimento à formação de propeno e de aromáticos com o aumento da temperatura da reação até 500 °C foi relatado na literatura por diferentes autores (INGRAM e LANCASHIRE, 1995; TALUKDAR *et al.*,1997; SONG *et al.*,2009) para a conversão do etanol catalisada por HZSM-5.

Os resultados obtidos no presente trabalho confirmam que a temperatura exerce um papel importante sobre a distribuição dos produtos formados sobre a zeólita HZSM-5. Assumindo como válido o esquema reacional proposto por INABA *et al.* (2006) (Figura 4.2.5), a baixas temperaturas (200 °C), a desidratação intermolecular do etanol formando éter etílico e a posterior desidratação deste formando eteno são as reações observadas. A elevação da temperatura para 300 °C torna a reação seletiva ao eteno, que passa a se formar, aparentemente, a partir da desidratação intramolecular do etanol, embora a sua formação a partir do DEE não possa ser totalmente descartada. Considerando-se que o DEE não foi identificado entre os produtos da reação, tanto a sua formação quanto a sua posterior conversão em eteno ocorreriam em taxas muito elevadas acima de 300 °C. Com o incremento posterior da temperatura, a reação de oligomerização do eteno formando olefinas maiores, que por sua vez sofrem reações de aromatização, transferência de hidrogênio e craqueamento são favorecidas. Com isso, a formação de hidrocarbonetos (olefinas, parafinas e aromáticos) com maior massa molecular aumenta consideravelmente, enquanto a

formação de eteno diminui. O aumento subsequente da temperatura para 500 °C tornou esse efeito mais pronunciado. Ainda nesta temperatura, observa-se uma redução na formação das frações C5 e C6+ (não aromáticos), o que sugere que estas possam estar originando frações mais leves por craqueamento.

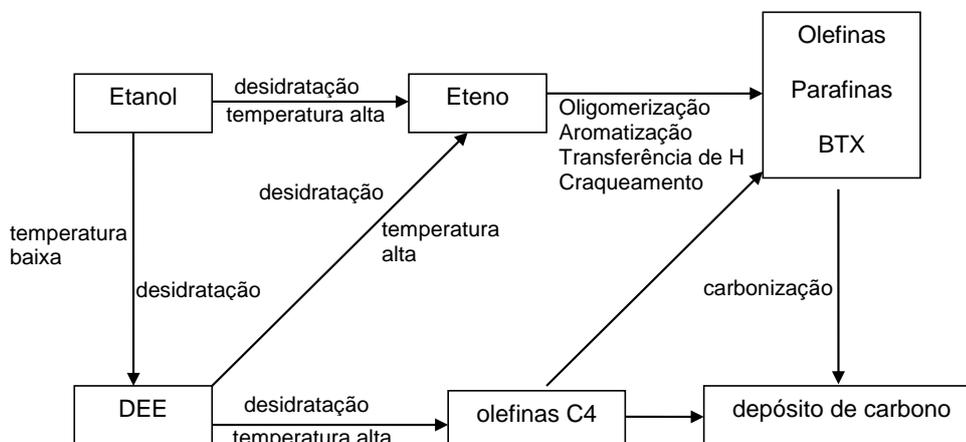


Figura 4.2.5: Esquema proposto para a conversão do etanol em hidrocarbonetos. Fonte: INABA et al. (2006).

Para a reação ocorrendo a temperaturas iguais ou superiores a 300 °C, observa-se que, quando o efeito do tempo de reação é considerado, muito embora a conversão do etanol continue a ser completa, a formação de eteno aumenta continuamente, enquanto que a formação dos hidrocarbonetos maiores passa a diminuir, sendo este efeito mais acentuado após 6 h de reação. Esses resultados sugerem que os sítios ácidos mais fortes, responsáveis pelas reações de oligomerização, craqueamento, aromatização e transferência de hidrogênio, sofram gradativa desativação ao longo da reação em função da formação de coque. Os sítios ácidos mais fracos, menos susceptíveis à deposição de coque, continuariam ativos e promovendo a conversão do etanol em eteno.

Assim, com base nos resultados obtidos, a temperatura de 500 °C favoreceu a formação de propeno e aromáticos e esta foi escolhida para avaliar a influência da pressão parcial de etanol e da velocidade espacial.

4.2.1.2 Influência da pressão parcial do etanol

O efeito da variação da pressão parcial de etanol sobre a distribuição dos produtos de reação foi avaliado em testes realizados a 500 °C e WHSV igual a 6,5 $\text{g}_{\text{EtOH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$. A influência do tempo de reação na distribuição dos produtos para cada pressão parcial é apresentada nas Figuras 4.2.6 a 4.2.8, enquanto a Tabela 4.2.2

mostra a distribuição dos produtos em função da pressão parcial nos primeiros 10 minutos de reação.

Nas condições estudadas, a conversão de etanol foi completa ao longo da reação (15 h) para as quatro pressões parciais investigadas. Foi observado que, independentemente da pressão parcial de etanol, o eteno foi o principal produto formado, não tendo sido observada a formação do éter etílico.

À pressão parcial de 0,04 atm (Figura 4.2.6), observa-se que o eteno foi o principal produto formado, sendo que com o aumento do tempo de reação ocorre uma ligeira queda na sua formação, acompanhada da produção de olefinas com 3, 4 e 5 átomos de carbono. Estes resultados mostram-se consistentes com o fato das reações de oligomerização, por serem polimoleculares, não serem favorecidas quando o reagente encontra-se presente em baixas concentrações.

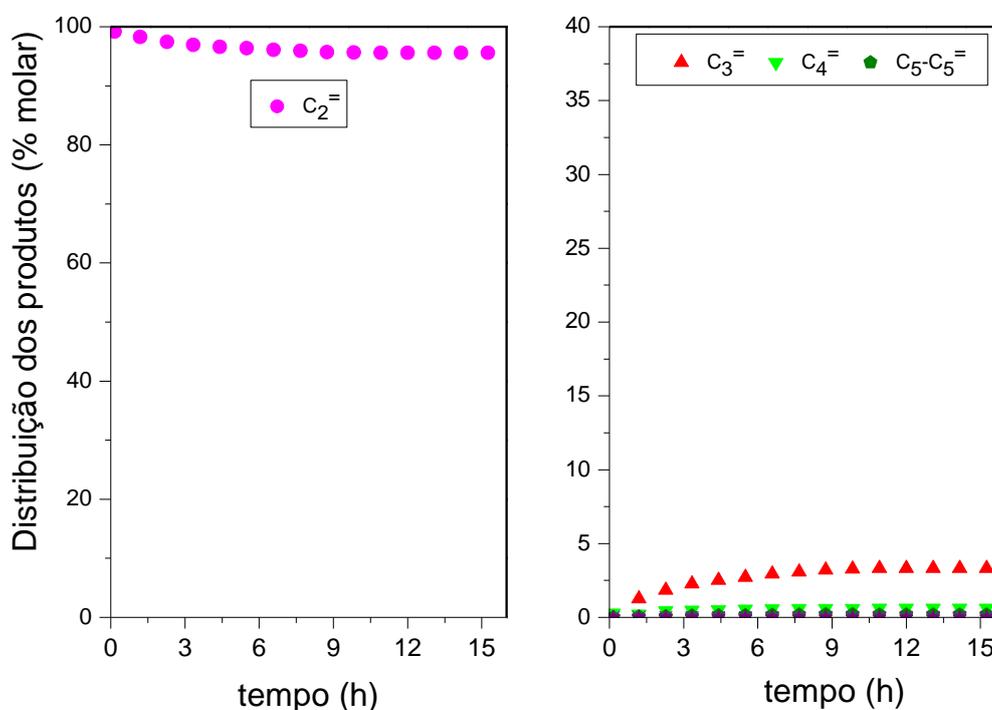


Figura 4.2.6: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 6,5\text{ g}_{\text{EtOH}}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,04\text{ atm}$).

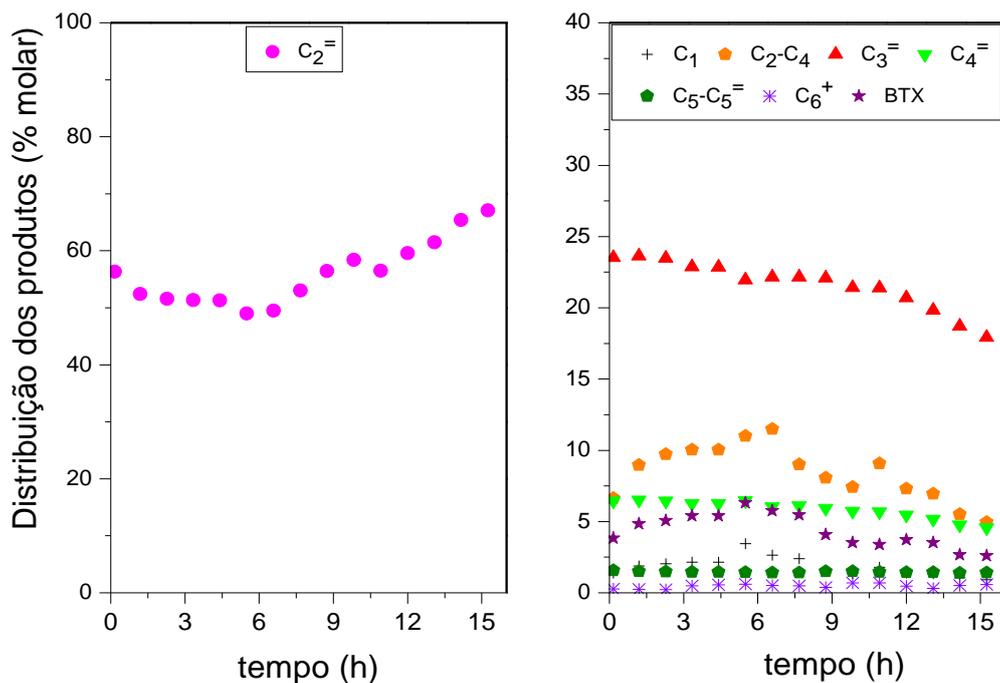


Figura 4.2.4: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{EtOH} = 100\%$, $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $WHSV = 6,5\text{ g}_{EtOH}\text{ g}_{cat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $p_{EtOH} = 0,12\text{ atm}$).

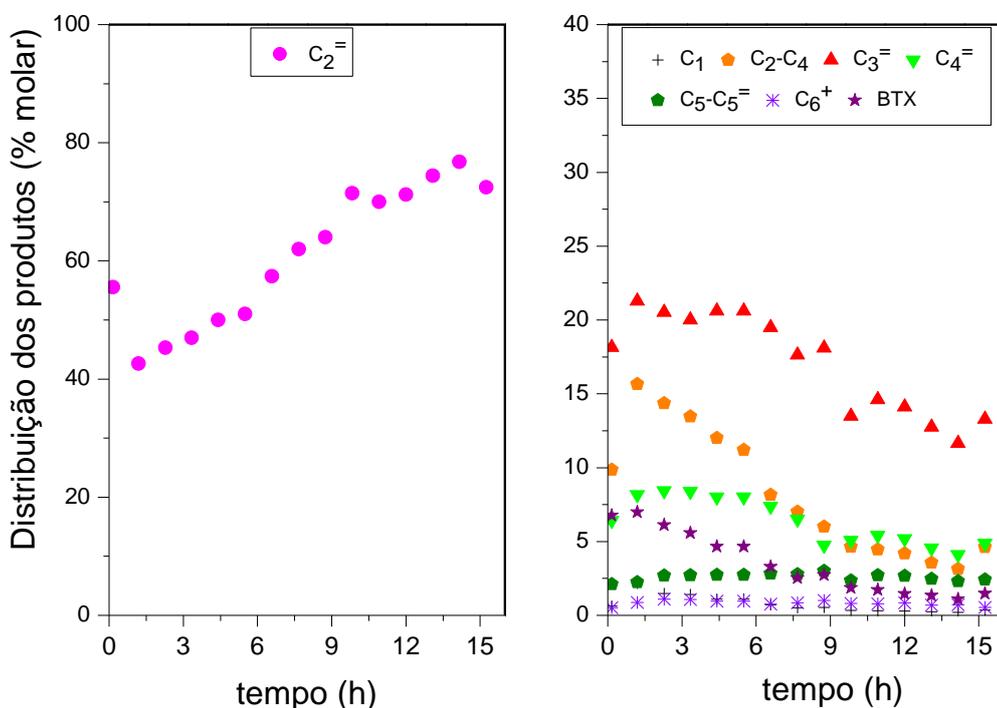


Figura 4.2.7: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{EtOH} = 100\%$, $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $WHSV = 6,5\text{ g}_{EtOH}\text{ g}_{cat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $p_{EtOH} = 0,20\text{ atm}$).

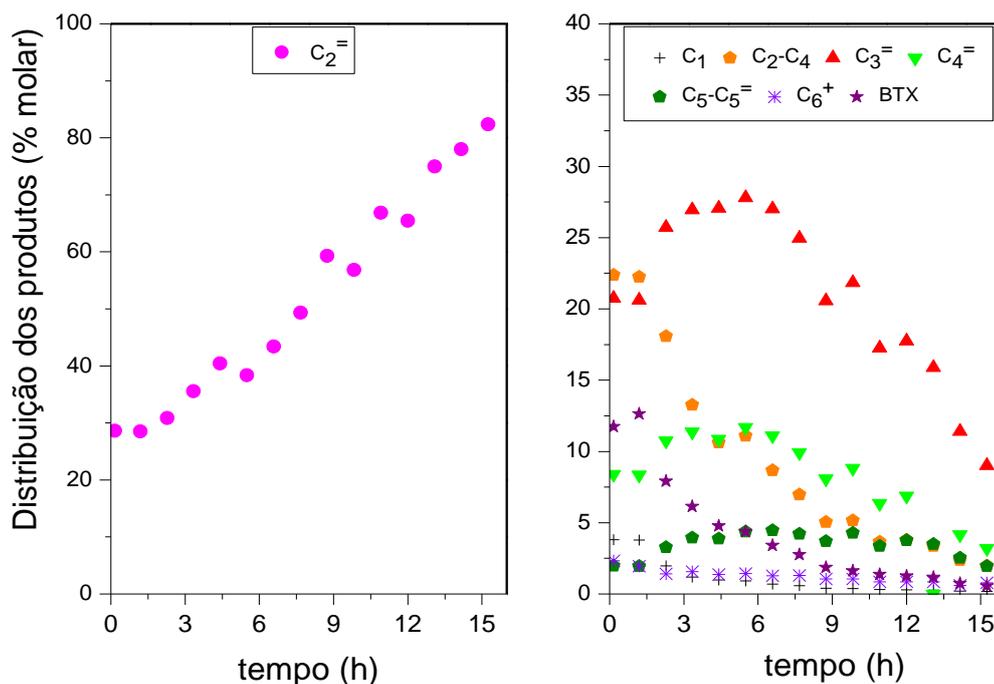


Figura 4.2.8: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 6,5\text{ g}_{\text{EtOH}}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,35\text{ atm}$).

Tabela 4.2.2: Distribuição dos produtos (% molar) em função da pressão parcial do etanol para a amostra HZSM-50 (Tempo = 10min, $p_{\text{EtOH}} = 0,12\text{ atm}$, $\text{WHSV} = 6,5\text{ g}_{\text{EtOH}}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$)

	0,04 atm	0,12 atm	0,20 atm	0,35 atm
C_1	0,2	1,4	0,6	3,8
$\text{C}_2\text{-C}_4$	0,1	6,6	9,9	22,4
C_2H_6	99,2	56,3	55,5	28,6
C_3H_6	0,0	23,5	18,2	20,7
C_4H_8	0,3	6,5	6,4	8,4
$\text{C}_5\text{-C}_5^=$	0,0	1,6	2,1	2,0
BTX	0,2	3,8	6,8	11,7
DEE	0,0	0,0	0,0	0,0
C_6^+	0,0	0,3	0,5	2,3

O aumento da pressão parcial do etanol de 0,04 para 0,12 atm favoreceu a formação de butenos, aromáticos, parafinas e, principalmente, propeno às expensas

do eteno. Como observado na Figura 4.2.4, com o aumento do tempo de reação, a formação das olefinas leves, eteno, propeno e butenos, decresceu suavemente nas primeiras seis horas de reação, enquanto a formação de aromáticos e de parafinas experimentou um leve crescimento. A partir de 6 h de reação, observa-se que a formação de eteno passou a aumentar, atingindo cerca de 70 % do total de produtos formados no final de 15 h de reação. Já a formação de propeno e dos demais hidrocarbonetos diminuiu com o aumento do tempo de reação.

O posterior incremento da pressão parcial para 0,20 atm continuou a favorecer a formação de compostos aromáticos e das parafinas (C₂-C₄), porém houve uma leve diminuição na formação de propeno, sendo pouco significativa a formação compostos com 6 ou mais átomos de carbono e de metano.

A 0,35 atm foi observada uma significativa redução na formação de eteno, acompanhada de importante aumento na formação de parafinas e aromáticos. A formação de propeno, butenos e da fração C₅ não foi influenciada de modo importante pelo incremento na pressão parcial do reagente.

Como observado nas Figuras 4.2.7 e 4.2.8, o efeito do tempo de reação sobre a distribuição dos produtos foi similar para as pressões parciais de 0,20 e a 0,35 atm. Assim, com o aumento do tempo de reação a formação de propeno e butenos tendeu a passar por um máximo em cerca de 6 h de reação, enquanto a das parafinas C₂-C₄ e dos aromáticos passou por um máximo em tempos menores. Por outro lado, a formação do eteno aumenta continuamente ao longo do tempo.

Os resultados obtidos sugerem que, com o aumento da pressão parcial do etanol, as reações bi e polimoleculares envolvidas no mecanismo reacional (Figura 4.2.5) tendem a ser favorecidas. Isso envolve tanto as etapas associadas à formação das olefinas superiores, parafinas e aromáticos, como também à formação de coque. Sendo assim, para tempos de reação mais curtos, o efeito é mais importante sobre a formação de propeno e dos aromáticos, mas para tempos de reação maiores a formação de coque passa a predominar, desativando os sítios ácidos mais fortes e deixando ativos os sítios mais fracos, que promovem a conversão do etanol em eteno.

Assim, com base nos resultados obtidos, a pressão parcial de etanol de 0,12 atm favoreceu a formação de propeno e esta foi escolhida para avaliar a influência da velocidade espacial.

4.2.1.3 Influência da velocidade espacial

A influência da velocidade espacial sobre a distribuição dos produtos formados foi avaliada em testes realizados a 500 °C, empregando-se a pressão parcial de etanol igual a 0,12 atm. A influência do tempo de reação sobre a distribuição dos produtos é apresentada nas Figuras 4.2.9 a 4.2.11.

Nas condições estudadas, a conversão de etanol foi completa ao longo da reação (15 h), tendo sido observado que, independentemente da velocidade espacial empregada, o eteno foi o principal produto formado, não tendo sido observada a formação do éter etílico.

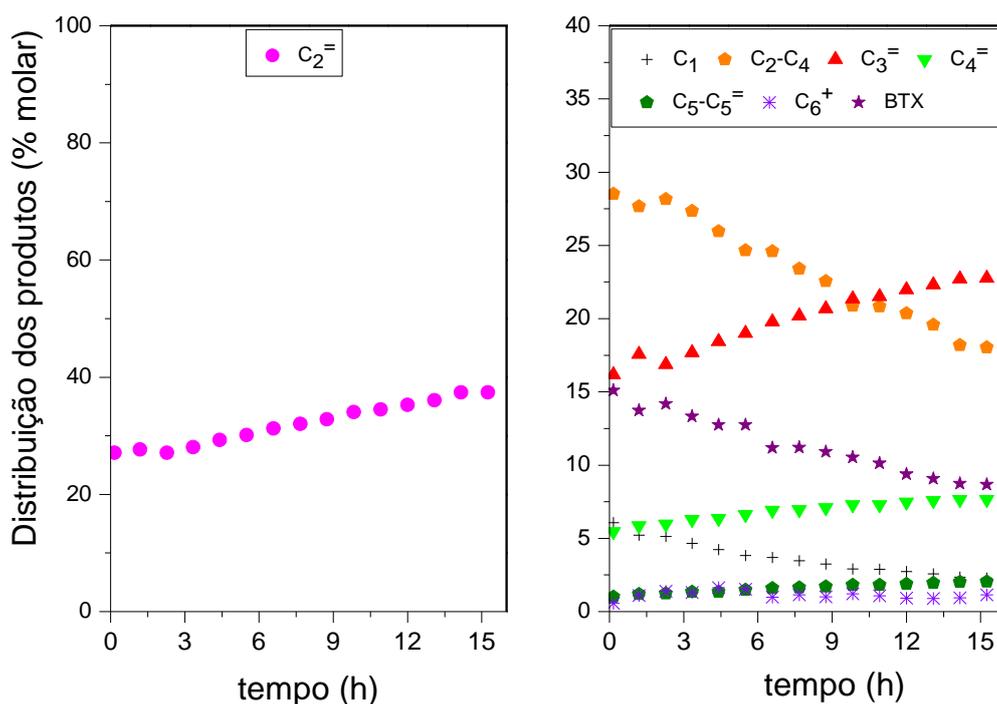


Figura 4.2.9: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}}= 100\%$, $T= 500\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}= 0,65\text{ g}_{\text{EtOH}}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}}= 0,12\text{ atm}$).

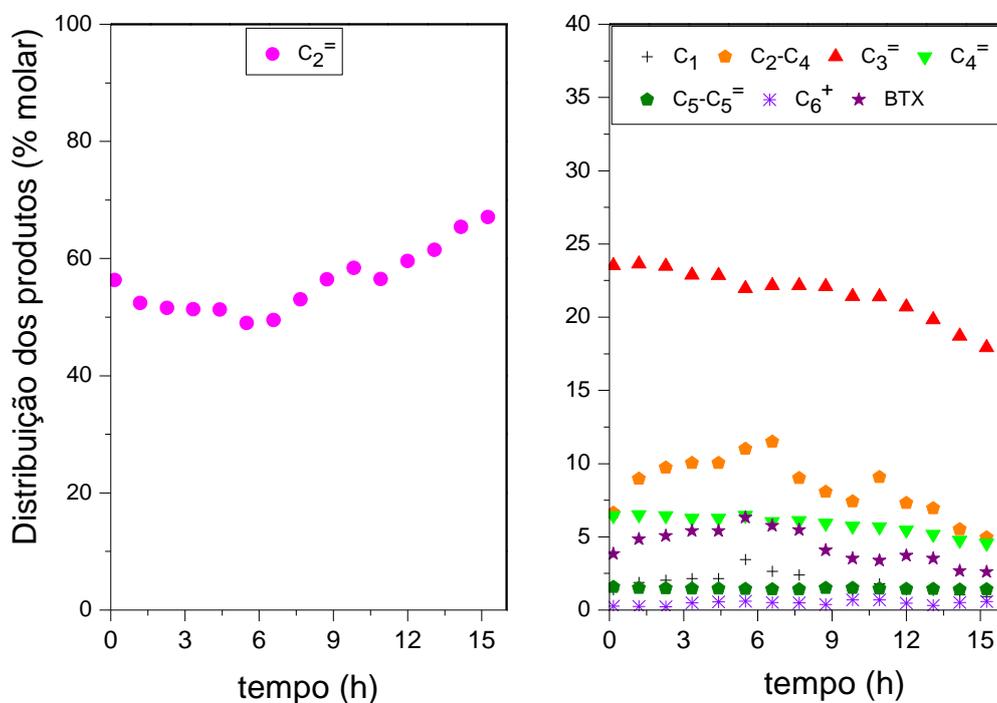


Figura 4.2.4: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}}= 100\%$, $T= 500\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}= 6,5\text{ g}_{\text{EtOH}}\text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}}= 0,12\text{ atm}$).

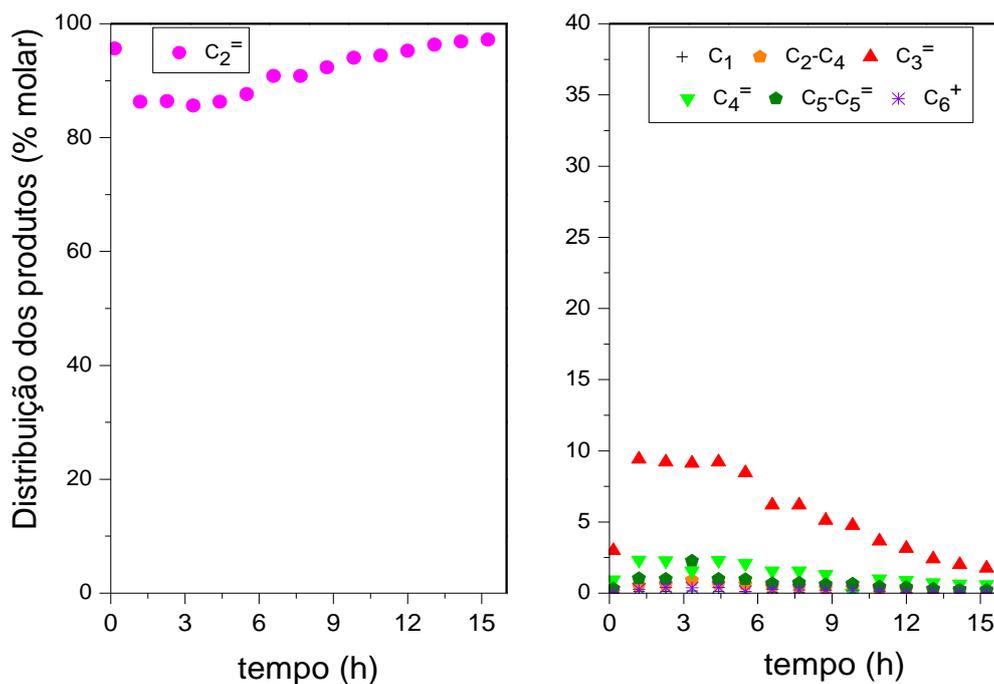


Figura 4.2.10: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}}= 100 \%$, $T= 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}= 65 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}}= 0,12\text{atm}$).

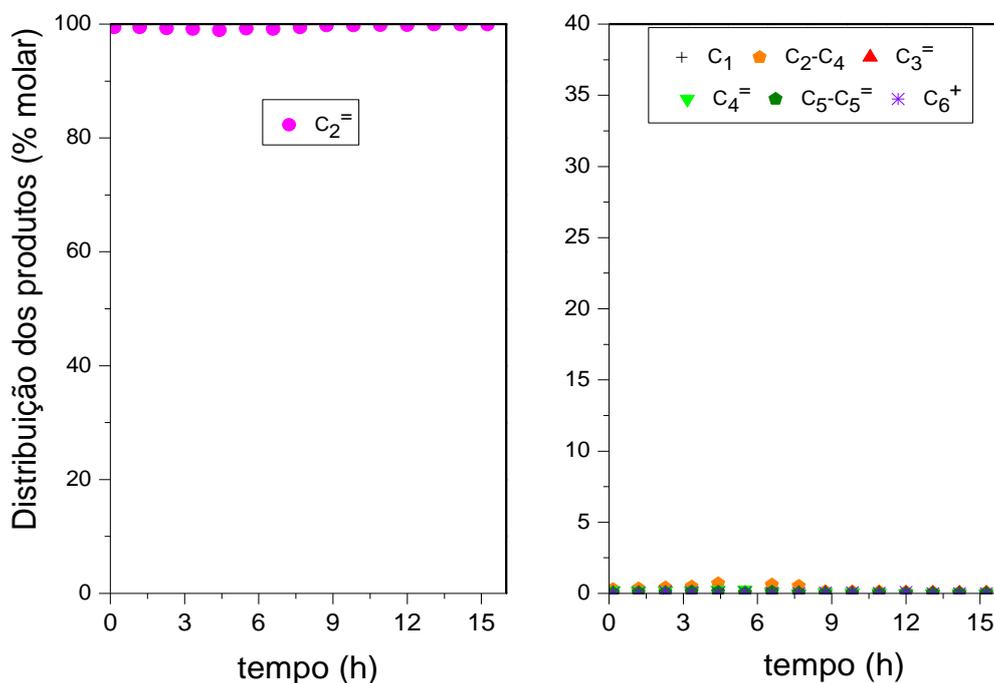


Figura 4.2.11: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}}= 100 \%$, $T= 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{WHSV}= 165 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}}= 0,12 \text{ atm}$).

Com relação ao efeito do tempo de reação sobre a distribuição dos produtos, observa-se que, para a velocidade espacial de $165 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Figura 4.2.11), o eteno foi o único produto formado durante as 15 h de reação.

Para a velocidade espacial de $65 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Figura 4.2.10), a distribuição de produtos permaneceu estável durante as cinco primeiras horas de reação. A partir daí, a reação de oligomerização do eteno parece ter sido inibida e a formação das olefinas propeno, butenos e pentenos diminuiu paralelamente ao aumento na produção de eteno.

O aumento do tempo de reação conduzida à velocidade espacial de $6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Figura 4.2.4, já anteriormente discutido), resultou no decréscimo suave da formação das olefinas leves, propeno e butenos. A formação de aromáticos e de parafinas experimentou um leve crescimento até 6 h de reação, diminuindo suavemente em seguida, numa tendência inversa a observada para o eteno.

Para velocidade espacial de $0,65 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Figura 4.2.9), o efeito do aumento do tempo de reação foi importante. A formação das olefinas leves (eteno, propeno, butenos e pentenos) aumentou suavemente com o tempo, enquanto que a produção de parafinas e aromáticos sofreu uma leve redução. Estes resultados refletem o efeito da formação de coque simultaneamente aos produtos de interesse e que aparentemente tem um efeito mais importante sobre as reações de aromatização e transferência de hidrogênio.

Considerando-se o propeno e os aromáticos BTX como os produtos de principal interesse no presente trabalho, duas condições experimentais podem ser destacadas:

- (a) para a obtenção das olefinas leves, particularmente o propeno, com maior rendimento, o estudo da reação a $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, empregando-se pressão parcial de etanol igual a $0,12 \text{ atm}$ e velocidade espacial igual a $6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$;
- (b) para a obtenção do maior rendimento em aromáticos BTX, o estudo da reação a $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, empregando-se pressão parcial de etanol igual a $0,12 \text{ atm}$ e velocidade espacial igual a $0,65 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

A Figura 4.2.12 apresenta a distribuição dos produtos em função do tempo de contato em condição na qual o efeito da deposição de coque é minimizado. Os resultados obtidos mostraram que a formação de eteno decresceu continuamente com o aumento do tempo de contato, enquanto que a formação de propeno e butenos aumentou e, em seguida, diminuiu. Já a formação de parafinas $\text{C}_2\text{-C}_4$ e aromáticos foi favorecida para tempos de contatos elevados.

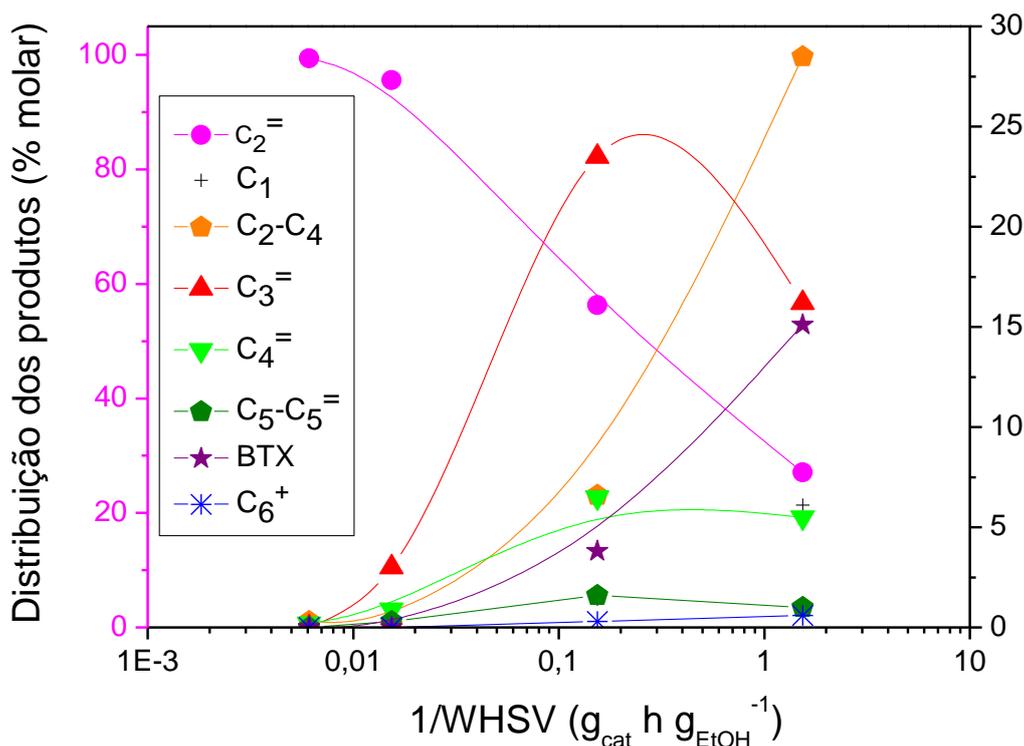


Figura 4.2.12: Distribuição dos produtos em função do tempo espacial para a amostra HZSM-5 (Tempo = 10 min, T = 500 °C e p_{EtOH} = 0,12 atm).

A análise dos dados da Figura 4.2.12 permite concluir que, nas condições em que a formação de coque pode ser desprezada (10 min de reação), a diminuição gradativa na velocidade espacial, ou o aumento no tempo de contato, favoreceu inicialmente a formação das olefinas com 3 e 4 átomos de carbono e, posteriormente, a formação de parafinas e aromáticos. Estes resultados confirmam que, nas condições investigadas nesta etapa do trabalho (500 °C; 0,12 atm), o eteno é o único produto primário da reação (Figura 4.2.12). Com o aumento do tempo de contato, este composto sofre reações de oligomerização que conduzem à formação das olefinas maiores que rapidamente sofrem craqueamento conduzindo a formação de propeno e butenos. Para tempos de contato mais elevados, observa-se a redução na formação das olefinas leves (comportam-se como intermediários da reação) e o consequente aumento nas quantidades de parafinas e aromáticos, confirmando que estes são gerados a partir dos intermediários olefínicos por reações de oligomerização, aromatização, craqueamento e transferência de hidrogênio, de acordo com o esquema proposto por INABA *et al.* (2006).

Tendências similares às observadas neste trabalho foram reportadas por AGUAYO *et al.* (2002) que estudaram o efeito da velocidade espacial na

transformação de etanol em hidrocarbonetos empregando a zeólita HZSM-5 com SAR= 48, a 450 °C. A diminuição neste parâmetro levou a um aumento na formação de parafinas e compostos C5+ em detrimento da formação de eteno. Além disso, os autores observaram também que, dependendo da velocidade espacial empregada, a formação de propeno e butenos passava por um máximo e que um aumento adicional na velocidade espacial diminuía a formação não só das olefinas com três e quatro átomos de carbono, como também das parafinas e dos compostos C5+. Para valores mais elevados de velocidade espacial o eteno passou a ser o principal produto formado.

4.2.2 Comparação do desempenho catalítico das zeólitas

Para a comparação do desempenho das diferentes zeólitas (HZSM-5, HZSM-5 (AO), HMCM-22, HMCM-22 (AO) e HITQ-2), foi selecionada a condição experimental que favoreceu a formação de propeno, ou seja, a temperatura de 500 °C, velocidade espacial de $6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, pressão parcial de etanol de 0,12 atm e um tempo de reação de 4,5 h (270 min).

A distribuição dos produtos formados (% molar) para as cinco zeólitas estudadas no início da reação (10 min) e após 270 min (4,5 h) é comparada na Tabela 4.2.3, enquanto as Figuras 4.2.13 a 4.2.17 ilustram o efeito do tempo sobre a distribuição dos produtos. Nas condições avaliadas, a conversão de etanol foi completa para todas as amostras estudadas durante o tempo de reação investigado não tendo sido observado para os tempos de reação empregados, desativação. Além disso, o éter etílico não foi observado entre os produtos de reação.

Tabela 4.2.3: Distribuição dos produtos de reação (% molar) para as amostras HZSM-5, HZSM-5 (AO), HMCM-22, HMCM-22 (AO) e HITQ-2 após 10 min e 4,5 h (T = 500 °C, WHSV= 6,5 g_{EtOH} g_{cat}⁻¹h⁻¹ = 0,12 atm).

	t (min)	HZSM-5	HZSM-5 (AO)	HMCM-22	HMCM-22 (AO)	HITQ-2
C ₁	10	1,4	1,7	0,1	0,1	0,1
	270	2,2	1,4	0,1	0,1	0,0
C ₂ -C ₄	10	6,6	11,8	0,3	0,8	0,4
	270	10,0	10,9	0,1	0,1	0,1
C ₂ H ₄	10	56,3	50,8	95,6	94,2	96,2
	270	51,3	53,6	97,5	97,8	99,0
C ₃ H ₆	10	23,5	21,7	2,2	3,2	2,0
	270	22,8	20,6	1,0	1,0	0,4
C ₄ H ₈	10	6,5	7,0	1,3	1,1	0,9
	270	6,3	6,7	1,0	0,8	0,5
C ₅ -C ₅ ⁼	10	1,6	1,8	0,3	0,4	0,3
	270	1,4	1,8	0,2	0,1	0,0
BTX	10	3,8	4,8	0,0	0,1	0,1
	270	5,4	4,7	0,0	0,1	0,0
C ₆ ⁺	10	0,3	0,4	0,2	0,1	0,0
	270	0,6	0,3	0,1	0,0	0,0

Os resultados mostram que, muito embora as diferenças entre as propriedades ácidas e a estrutura porosa das zeólitas estudadas não tenham influenciado a conversão de etanol, elas afetaram de modo importante a distribuição dos produtos da reação e conforme será apresentado posteriormente, a formação de coque.

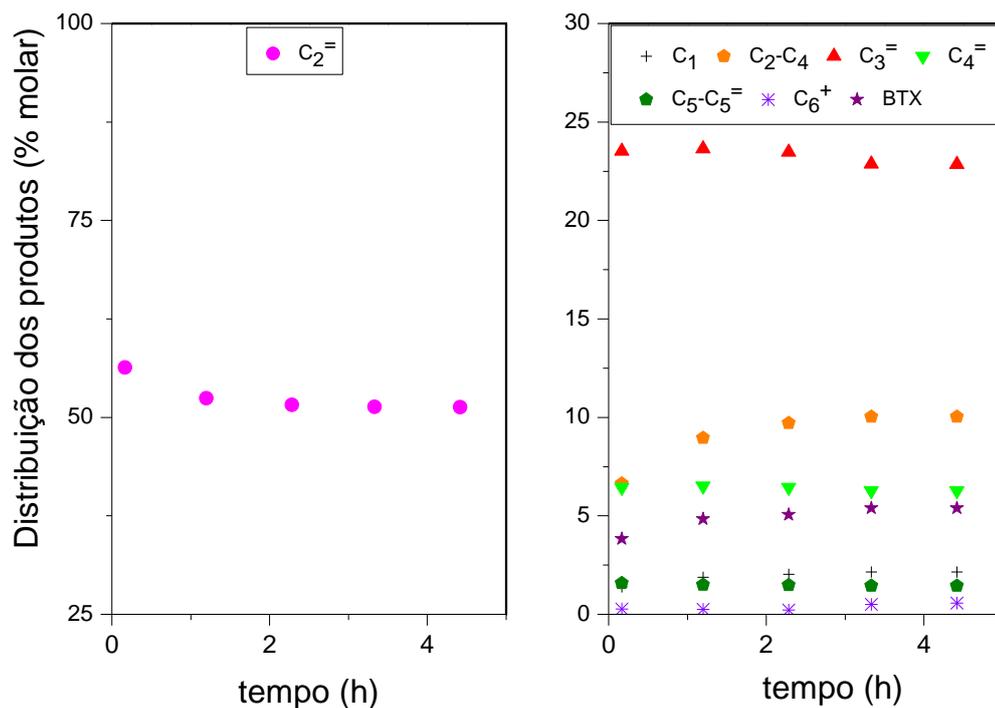


Figura 4.2.13: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

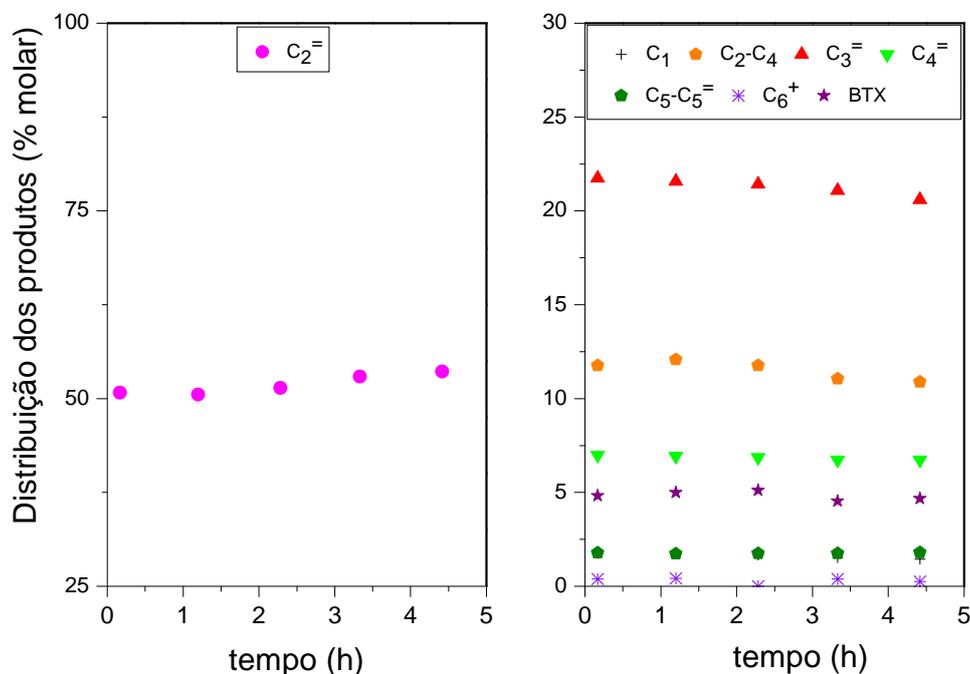


Figura 4.2.14: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 (AO) ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

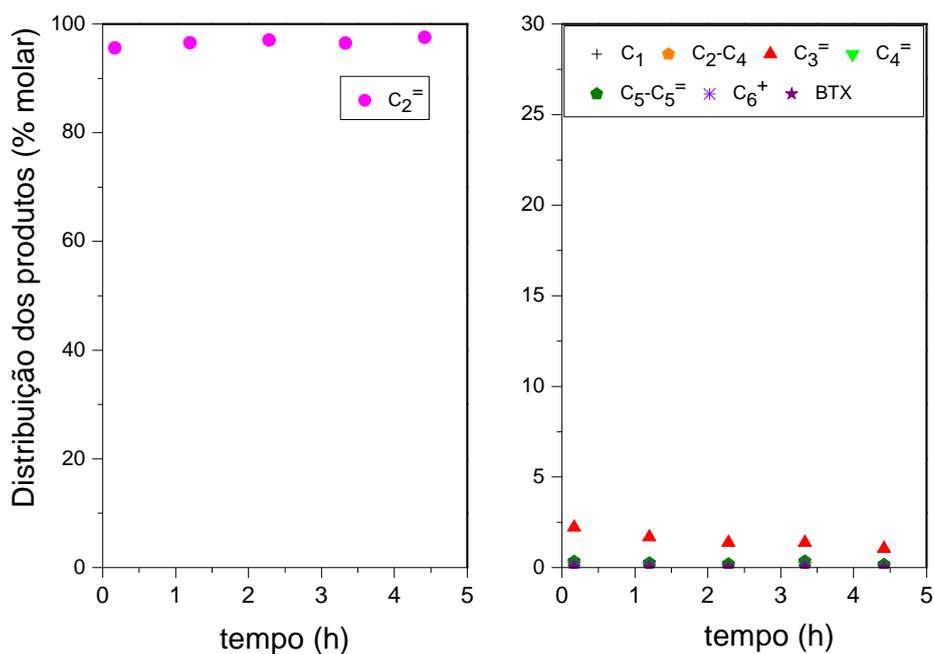


Figura 4.2.15: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}}= 100\%$, $\text{WHSV}=6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

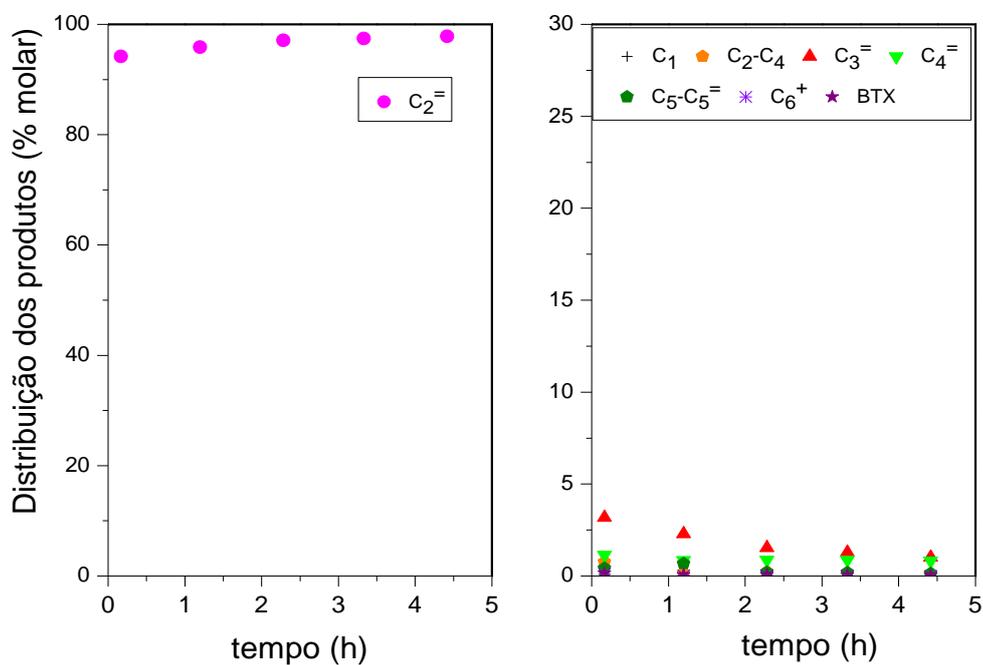


Figura 4.2.16: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HMCM-22 (AO) ($X_{\text{EtOH}}= 100\%$, $\text{WHSV}= 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

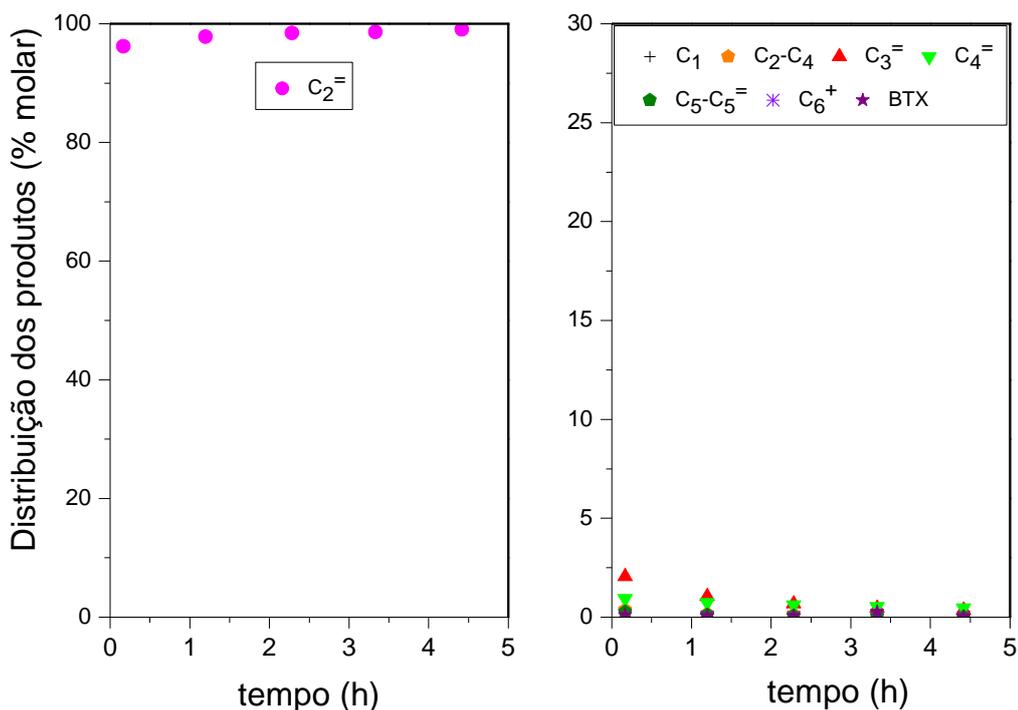


Figura 4.2.17: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HITQ- 2 ($X_{\text{EtOH}}= 100\%$, $\text{WHSV}=6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

No caso das amostras HZSM-5 e HZSM-5 (AO), Figuras 4.2.13 e 4.2.14, a influência do tempo de reação sobre a distribuição dos produtos formados foi pouco importante, exceto para a HZSM-5 nas duas primeiras horas de reação, quando foi observado que a formação de eteno diminuiu ligeiramente e a de parafinas C₂-C₄ aumentou levemente. A partir de 2 h, a distribuição de produtos não se alterou, o que sugere que a formação de coque foi pouco significativa sobre estas duas zeólitas, ao menos no período de tempo investigado.

Observa-se, ainda, que a formação de propeno foi ligeiramente favorecida sobre a HZSM-5. Com exceção da densidade total e distribuição de força ácida dos sítios (Tabela 4.1.4), as demais características físico-químicas destas duas amostras foram muito similares, justificando as tendências observadas. De acordo com os resultados de TPD de NH₃, a desaluminização com ácido oxálico removeu preferencialmente os sítios ácidos fracos e moderados. Assim, a zeólita HZSM-5 apresentou concentração de sítios ácidos moderados superior, corroborando a proposta de SONG *et al.* (2009) de que em zeólitas do tipo HZSM-5 a seletividade a propeno estaria diretamente relacionada à densidade de sítios ácidos de força moderada.

A comparação da distribuição dos produtos formados na conversão de etanol para as zeólitas HZSM-5 e HMCM-22 mostrou que a formação de propeno, butenos, parafinas (C₂-C₄) e aromáticos foi favorecida na HZSM-5, enquanto que a HMCM-22 foi bastante seletiva ao eteno. Para esses materiais, não apenas as diferenças entre suas propriedades ácidas, mas também aquelas relacionadas às suas propriedades texturais e estruturais devem ser consideradas para explicar as diferenças observadas na distribuição dos produtos de reação.

Com relação à estrutura porosa, tanto a HZSM-5 quanto a HMCM-22 são zeólitas de poros médios, porém com sistemas porosos bastante distintos. Enquanto que a HZSM-5 é formada por dois sistemas de canais com diâmetros similares e que se interconectam, na HMCM-22 existem dois sistemas independentes de canais, ambos acessíveis por aberturas de anéis 10-MR com dimensões levemente inferiores às dos canais da HZSM-5. Além disso, um dos sistemas de canais da HMCM-22 é bidimensional, e é formado por canais sinuosos, enquanto que o outro sistema consiste em grandes cavidades definidas por anéis 12-MR e com altura interna de 18,2 Å, sendo que as grandes cavidades são interligadas por aberturas formadas por anéis 10-MR. Além disso, na HMCM-22 os sítios ácidos superficiais localizam-se em cavidades definidas por anéis 12-MR (½ taças externas). A expectativa inicial era que a presença de sítios ácidos confinados em espaços maiores do que os encontrados na HZSM-5 favorecesse as reações de oligomerização, ciclização e transferência de hidrogênio, contribuindo para o aumento da seletividade a olefinas e aromáticos. Contudo, tal comportamento não foi observado e a zeólita HMCM-22 foi altamente seletiva ao eteno.

Considerando-se as propriedades ácidas, muito embora as amostras HZSM-5 e HMCM-22 apresentem composição global similar (SAR global igual a 25 e a 27, respectivamente), as composições da rede foram diferentes devido à presença de ALER na HMCM-22 o que se refletiu nas propriedades ácidas. As análises por TPD de NH₃ mostraram que a zeólita HZSM-5 apresentou valores maiores de densidade total e de força ácida de sítios, além de uma proporção maior de sítios de força intermediária. Com relação à natureza dos sítios, para ambas as zeólitas, os espectros de FTIR de piridina adsorvida indicaram a predominância dos sítios ácidos de Brønsted, sendo os sítios ácidos de Lewis relacionados à presença de ALER.

Assim, tendo em vista que a densidade de sítios ácidos, particularmente daqueles com força intermediária, é uma propriedade importante para a seletividade a propeno (SONG *et al.*, 2009), mas não para formação de eteno (INABA *et al.*, 2006), os resultados observados com relação a estas duas olefinas poderiam ser relacionados a essas características ácidas diferentes observadas para as duas

zeólitas. No entanto, o fato da presença de produtos com três ou mais átomos de carbono não ter sido observada em quantidades importantes continuaria carente de uma justificativa.

Quando os presentes resultados são considerados em conjunto com aqueles relacionados à caracterização do coque depositado nas zeólitas após 4,5 h de reação e com o acompanhamento da reação *in situ* por DRIFTS, que serão discutidos detalhadamente nas seções 4.2.3 e 4.2.5, constata-se que os compostos mais volumosos (olefinas, parafinas e aromáticos) são formados a partir de tempos de reação curtos e ficam retidos no interior da estrutura porosa da HMCM-22. Assim, a formação de coque é maior nesse catalisador do que na HZSM-5, visto que nesta última a estrutura porosa restringe estericamente a formação das moléculas volumosas de coque, de modo que os compostos aromáticos simples formados difundem-se através da estrutura porosa tridimensional e são detectados como produtos.

Por outro lado, a elevada seletividade ao eteno e à formação de coque observada para a HMCM-22, permite sugerir que os sítios ácidos fortes e os de força intermediária localizar-se-iam preferencialmente no sistema de poros formados pelas grandes cavidades e nas $\frac{1}{2}$ taças externas. Deste modo, as reações de oligomerização, ciclização, aromatização e transferência de hidreto, responsáveis pela formação dos produtos mais volumosos, ocorreriam preferencialmente nestes locais. No caso das grandes cavidades, as aberturas de 10-MR restringiriam a difusão dos mesmos para o exterior dos poros, de modo que eles permaneceriam retidos no interior da estrutura evoluindo subsequentemente a coque e, por esse motivo não foi observada nenhuma formação de aromáticos na HMCM-22. Já nas $\frac{1}{2}$ taças externas, a formação de coque bloquearia os sítios ativos, desativando-os, o que justificaria a redução na formação de hidrocarbonetos com três ou mais átomos de carbono observada ao longo da reação (Figura 4.2.15).

Considerando-se que a conversão de etanol em eteno ocorre mesmo em presença de sítios ácidos fracos, a elevada seletividade a essa olefina na HMCM-22 permite sugerir que exista um predomínio de sítios ácidos fracos no sistema de canais sinuosos, onde o eteno seria formado preferencialmente. Assim, a formação de eteno nos canais sinuosos estaria associada não só à presença de sítios ácidos fracos, mas também aos impedimentos estéricos que restringiriam a formação dos produtos mais volumosos (coque), de modo que a zeólita continua ativa e seletiva ao eteno, mesmo após à desativação dos sítios localizados nos outros pontos da estrutura porosa.

Com relação às zeólitas HMCM-22 e HMCM-22 (AO), as Figuras 4.2.15 e 4.2.16 ilustram que a desaluminização não alterou a distribuição dos produtos da reação. De acordo com a literatura (MIN *et al.*, 2010; ZHENG *et al.*, 2003; MULLER *et al.*, 2000; KUMAR *et al.*, 2000; MIHÁLYI *et al.*, 2012), a desaluminização com ácido oxálico deveria afetar preferencialmente os sítios ácidos superficiais localizados nas $\frac{1}{2}$ taças externas, de modo que na zeólita HMCM-22 (AO) deveriam predominar sítios ácidos localizados nas grandes cavidades e nos canais sinuosos. No entanto, a comparação dos valores de SAR global e de superfície para essas duas amostras não confirmaram que o processo de desaluminização tenha se limitado à superfície dos cristalitos, uma vez que os valores de SAR global e de superfície aumentaram na mesma proporção. A desaluminização teve efeito pouco importante sobre as propriedades texturais, mas reduziu a densidade total de sítios ácidos e a sua distribuição de força ácida. Como observado para a HZSM-5, o tratamento com ácido oxálico removeu preferencialmente os átomos de alumínio associados aos sítios fracos e moderados, de modo que a contribuição dos sítios fortes para a acidez total da HMCM-22 (AO) é relativamente maior do que na HMCM-22.

Apesar dessa diferença, os resultados obtidos para as zeólitas HMCM-22 e HMCM-22 (AO) indicam que a elevada seletividade ao eteno estaria associada à formação desta olefina catalisada pelos sítios ácidos fracos predominantes nos canais sinuosos, onde impedimentos estéricos restringiriam a formação dos produtos mais volumosos (coque). Na HMCM-22 (AO) existiriam também as grandes cavidades, nas quais a presença de sítios fortes e moderados promoveria as reações de oligomerização, ciclização, aromatização e transferência de hidreto, responsáveis pela formação das moléculas volumosas de coque, as quais ficariam retidas em função da dimensão limitada das aberturas das grandes cavidades (anéis de 10-MR). Já a redução na formação dos hidrocarbonetos C₃+, observada ao longo da reação, estaria associada ao bloqueio dos sítios presentes nas $\frac{1}{2}$ taças externas pelas moléculas de coque.

Comparando-se as zeólitas HMCM-22 e HITQ-2 (Figura 4.2.15 e 4.2.17), verifica-se que, apesar das diferenças nas suas propriedades ácidas e texturais, a distribuição dos produtos formados são muito similares, sendo a zeólita deslaminada também altamente seletiva à formação de eteno.

Como estabelecido na literatura, a deslaminação elimina o sistema de canais formado pelas supercavidades, de modo que a estrutura porosa da HITQ-2 apresenta apenas o sistema de canais sinuosos (abertura 10-MR) e as $\frac{1}{2}$ taças externas. Nas condições estudadas no presente trabalho, a deslaminação promoveu uma dessilicação da rede do material precursor, de modo que a HITQ-2 apresenta menores

valores de SAR global e de superfície quando comparada à HMCM-22 ou à HMCM-22 (AO). Este fato se refletiu em uma maior densidade total de sítios ácidos para o material deslaminado. A desordem estrutural promovida pela deslaminação gerou um sólido com maiores áreas B.E.T e externa e volume de microporos equivalente aos observados para a HMCM-22 e HMCM-22 (AO). Esses resultados sugerem que na HITQ-2 haveria uma contribuição importante dos sítios localizados nas ½ taças externas à acidez total da amostra.

Sendo assim, como proposto para a HMCM-22 e para a HMCM-22 (AO), a elevada seletividade ao eteno estaria associada à reação catalisada pelos sítios ácidos fracos presentes nos canais sinuosos, nos quais as restrições estéricas à formação de coque impediria a redução da atividade ao longo da reação. Na HITQ-2, muito embora o sistema de canais formados pelas grandes cavidades esteja ausente, a contribuição das ½ taças externas (predomínio de sítios ácidos fortes e intermediários) é maior, justificando as tendências observadas para os hidrocarbonetos com três ou mais átomos de carbono e a formação de coque a partir de tempos de reação baixos (item 4.2.5).

Os testes catalíticos realizados mostraram que, dentre as zeólitas estudadas, a HZSM-5 foi a mais seletiva ao propeno. Esses resultados confirmam que tanto as propriedades ácidas quanto a estrutura porosa da zeólita influenciam de forma significativa a distribuição dos produtos da reação. Sendo assim, a formação do propeno foi favorecida na amostra HZSM-5 que apresentou maior densidade total de sítios ácidos, em sua grande maioria do tipo Brønsted. Além disso, a estrutura porosa da HZSM-5 oferece severas restrições à formação de moléculas volumosas precursoras de coque em seu interior.

Os resultados apresentados estão de acordo com os reportados por MADEIRA *et al.*, 2009; INABA *et al.*, 2006; SONG *et al.*, 2009 e TALUKDAR *et al.*, 1997. Segundo MADEIRA *et al.* (2009), o rendimento em hidrocarbonetos com três ou mais átomos de carbono foi maior para a zeólita HZSM-5 de poros médios quando comparado ao observado para as zeólitas HFaujasita e HBeta que apresentam poros largos. A desativação apresentada pelas zeólitas de poros largos foi associada por esses autores à formação de coque que se deposita sobre os sítios ácidos de Brønsted ou o bloqueio ao seu acesso, impedindo a transformação do eteno em hidrocarbonetos superiores. Os resultados reportados por INABA *et al.* (2006) indicaram que a zeólita HZSM-5 com SAR igual a 29 apresentou elevada seletividade a olefinas C3+ (15,62 %) e aromáticos (52,88 %), quando comparada às zeólitas HZSM-5 (SAR=190), HBeta (SAR=27) e a USY (SAR=6) com diferentes estruturas porosas e densidade de sítios ácidos. Já SONG *et al.* (2009) e TALUKDAR *et al.* (1997) reportaram que a

seletividade a propeno e aromáticos na reação de transformação de etanol é favorecida quando se emprega zeólitas HZSM-5 com uma faixa adequada de razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) entre 30 e 40 na qual a densidade de sítios ácidos é a ideal .

4.2.3 Caracterização do coque depositado no catalisador ao final da reação

A comparação entre o desempenho das diferentes zeólitas perante a reação de conversão do etanol em hidrocarbonetos mostrou que tanto as suas propriedades ácidas quanto as estruturais influenciaram de modo importante a distribuição dos produtos de reação (item 4.2.2). Os resultados sugeriram, ainda, que a formação de moléculas volumosas relacionadas à deposição de coque foi também afetada pelas propriedades das zeólitas, particularmente aquelas associadas à estrutura porosa. Este fato indicou a necessidade de um estudo mais detalhado com relação ao coque formado ao longo da reação. Para este estudo, optou-se por trabalhar em condições mais severas e que teoricamente seriam aquelas que levariam à maior formação de aromáticos, facilitando a caracterização do mesmo. Sendo assim, foram realizados ensaios catalíticos com a reação sendo conduzida nas seguintes condições experimentais: temperatura igual a 500 °C, velocidade espacial de $0,65 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, pressão parcial de etanol igual a 0,12 atm e tempo de reação igual a 4,5 h.

As Figuras 4.2.18 e 4.2.19 mostram a distribuição dos produtos ao longo da reação para as zeólitas HZSM-5 e HMCM-22, respectivamente, que apresentaram valores de conversão de 100 %. Também para este tempo de reação não se observou a desativação.

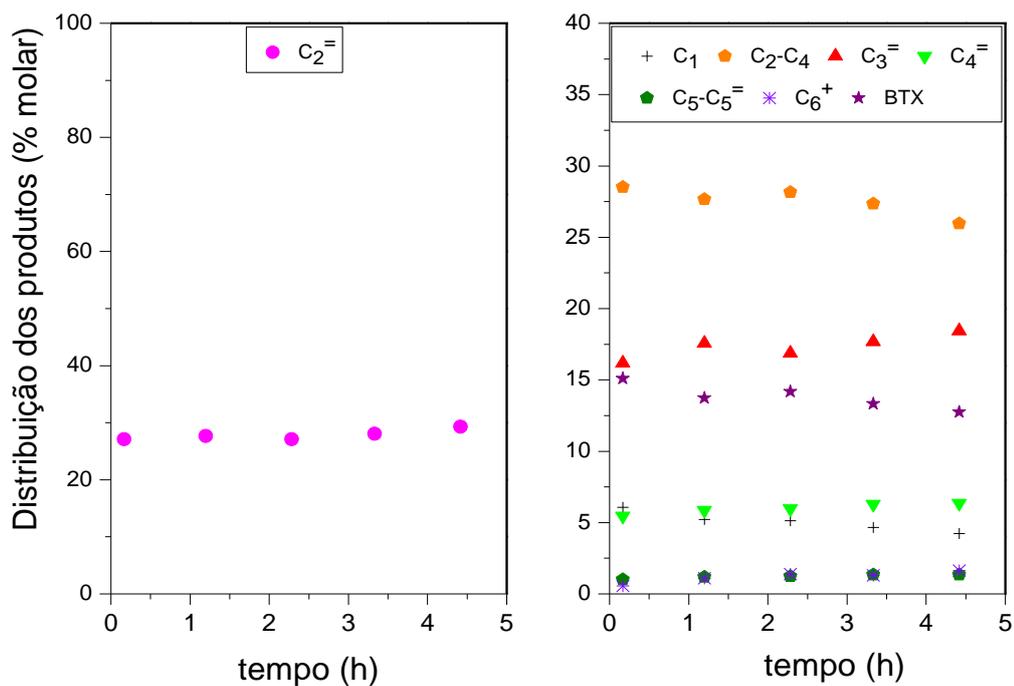


Figura 4.2.18: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 0,65 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

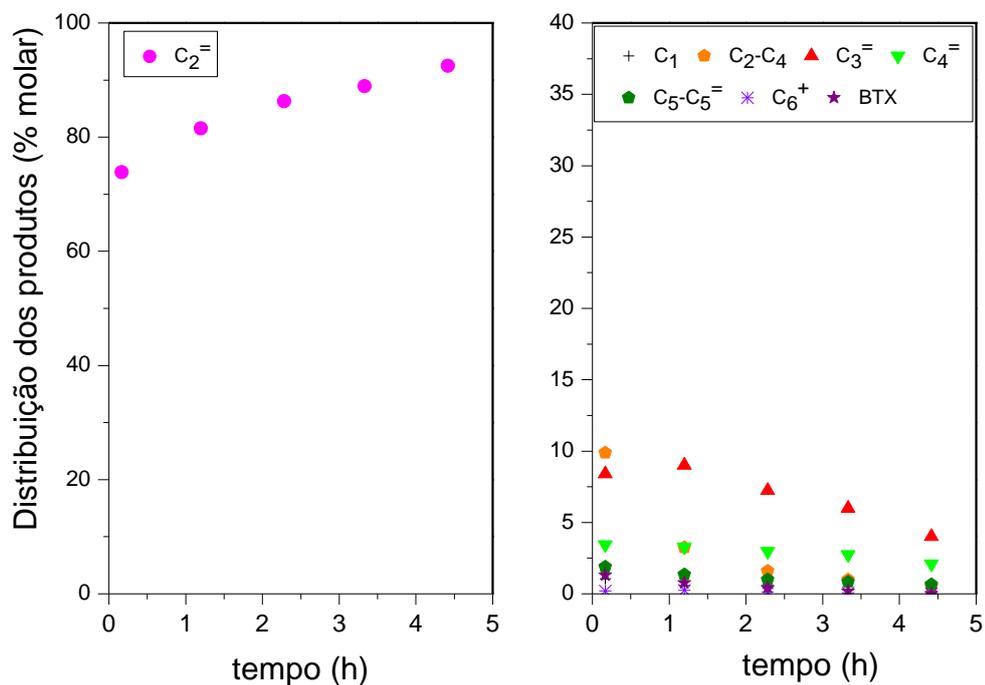


Figura 4.2.19: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 0,65 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

Como já fora observado para a reação processando-se à velocidade espacial de $6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, a distribuição de produtos foi severamente influenciada pelas

propriedades ácidas e estruturais das zeólitas e variou de modo diverso ao longo da reação, confirmando diferenças importantes com relação à formação e aos efeitos do coque.

Para a HZSM-5, eteno, propeno, parafinas (C_2-C_4), BTX e butenos foram os principais produtos formados e sua distribuição não sofreu alteração significativa ao longo da reação, indicando a formação de baixos níveis de coque na zeólita. Já para a HMCM-22, o eteno foi o principal produto ($\approx 70\%$), seguido das parafinas C_2-C_4 ($\approx 10\%$), propeno ($\approx 7,0\%$), butenos e BTX, os últimos em quantidades inferiores a 5% . A formação de eteno aumentou ao longo da reação em detrimento dos demais produtos.

Para a caracterização do coque, a reação foi interrompida após 4,5 h e a zeólita foi tratada sob corrente de N_2 por 30 min a $500\text{ }^\circ\text{C}$, sendo em seguida resfriada sob corrente de N_2 . A zeólita foi, então, recolhida e analisada para determinação do teor de carbono depositado (coque). Os valores encontrados, expressos em % em massa de C, foram iguais a $0,6\%$, para a HZSM-5, e a 5% , para a HMCM-22, confirmando as tendências apontadas nos testes catalíticos e discutidas na seção anterior.

Com o objetivo de investigar a natureza das espécies de carbono depositadas na superfície das zeólitas após a reação, foram feitas, também, análises por espectroscopia Raman, sendo os espectros obtidos apresentados na Figura 4.2.20. Observa-se que a amostra HMCM-22 gerou sinais mais intensos envolvendo vários picos de absorção no intervalo entre 1100 a 1700 cm^{-1} e associados a diferentes tipos de hibridação do carbono. Já a amostra HZSM-5 apresentou um sinal fraco no mesmo intervalo, refletindo a baixa concentração de carbono depositado neste catalisador.

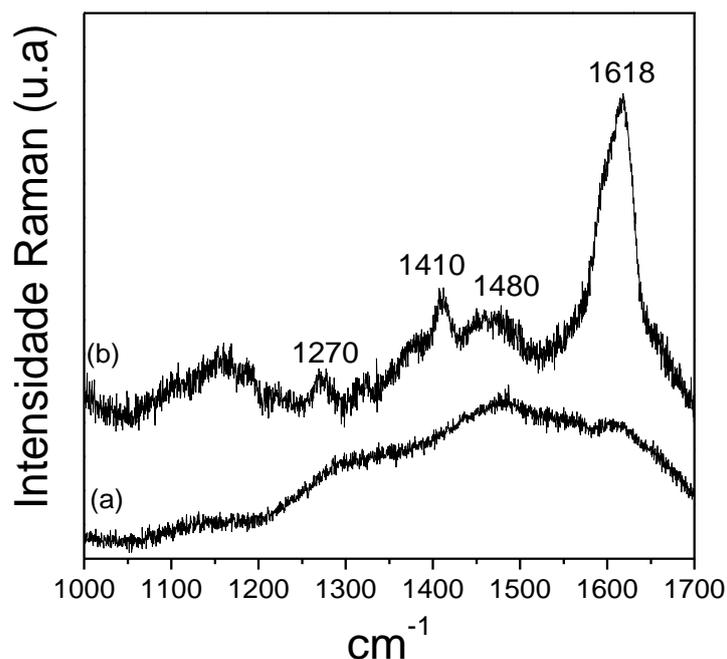


Figura 4.2.20: Espectros de Raman das amostras HZSM-5 (a) e HMCM-22 (b) após os testes catalíticos

Segundo CHUA e STAIR (2003) compostos poliaromáticos (fenantreno, antraceno, naftaleno entre outros) retidos em estruturas zeolíticas apresentam bandas intensas em duas regiões: entre 1300 e 1450 cm^{-1} e em torno de 1600 e 1650 cm^{-1} . Estes resultados indicam que, apesar da HZSM-5 apresentar maior densidade de sítios ácidos totais e de sítios ácidos fortes, o que deveria favorecer a formação de coque, sua estrutura porosa exerce severa restrição à formação dos intermediários polimoleculares volumosos, que atuam como precursores de coque, e apenas os compostos aromáticos menores são formados, sendo detectados entre os produtos da reação juntamente com o propeno e o eteno.

No caso da HMCM-22, como sugerido anteriormente, o sistema de canais formado pelas grandes cavidades (7,1 x 18,2 Å) acomodaria os intermediários volumosos precursores de coque, formados a partir das reações de oligomerização, transferência de hidrogênio e aromatização, e que ficariam retidos no interior das grandes cavidades em função das suas aberturas estreitas (anéis 10-MR). Além disso, os sítios ácidos localizados nas $\frac{1}{2}$ taças externas também contribuiriam para a formação de coque. A zeólita manter-se-ia ativa, apesar de formação importante de coque, em função dos sítios ácidos presentes no sistema de canais sinuosos (4,0 x 5,9 Å), nos quais os efeitos estéricos restringem a formação de moléculas volumosas precursoras do coque.

4.2.4 Estudos da reação *in situ*

Outro aspecto não menos importante e que também contemplado no presente trabalho relaciona-se à investigação do mecanismo da reação de conversão do etanol em olefinas catalisada por zeólitas. A busca na literatura indica poucos estudos direcionados a este tema, sendo que as propostas existentes baseiam-se principalmente nas análises dos efeitos das condições experimentais sobre a distribuição dos produtos de reação.

Assim, optou-se por realizar este estudo utilizando-se as zeólitas HZSM-5, tradicionalmente utilizada na reação, e HMCM-22 com intuito de investigar os possíveis efeitos das diferenças nas características ácidas e estruturais sobre o mecanismo reacional. As técnicas analíticas empregadas para este estudo foram: dessorção à temperatura programada de etanol (TPD de etanol) e espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS).

4.2.4.1 Dessorção à temperatura programada de etanol (TPD de etanol)

A dessorção à temperatura programada de etanol foi utilizada com o objetivo de avaliar qualitativamente os produtos primários associados à conversão do etanol catalisada por zeólitas. As Figuras 4.2.21 e 4.2.22 mostram os perfis de TPD após a adsorção de etanol sobre as amostras HZSM-5 e HMCM-22, respectivamente.

A análise dos perfis apresentados na Figura 4.2.21 (HZSM-5), mostra que a dessorção do etanol molecular ou não reativo se inicia em torno de 70 °C, passando por um máximo a 150 °C e terminando a 250 °C. A 150 °C inicia-se a desidratação do etanol adsorvido, com a formação de H₂O e éter etílico. Esta parece ser a única reação que ocorre na superfície da zeólita até 190 °C, quando então observa-se também a formação de eteno. A dessorção simultânea de eteno e de éter etílico, na faixa entre 190 °C e 250 °C, confirma os resultados observados nos testes catalíticos de que a baixas temperaturas (T < 300 °C) a formação do eteno a partir do etanol dar-se-ia principalmente a partir da rota que tem o éter etílico como intermediário. Nas condições estudadas não foi observada a formação de H₂, CO, CO₂, acetaldeído ou compostos aromáticos BTX dentre as espécies dessorvidas. A formação preferencial do éter etílico a temperaturas mais baixas foi também observada por DECANIO *et al.* (1993) a partir das análises de TPD de etanol adsorvido sobre Al₂O₃.

Esses resultados sugerem a existência de duas formas de adsorção do etanol na superfície da zeólita: (i) moléculas de etanol adsorvidas sem sofrer dissociação, e (ii) espécies do tipo etóxi, formadas pela adsorção dissociativa do etanol em sítios do

tipo Lewis (cisão da ligação O – H) ou Brønsted (cisão da ligação C – O). A formação do éter etílico dar-se-ia tanto pela interação entre duas espécies etóxi adsorvidas quanto pela interação entre uma espécie etóxi adsorvida e uma molécula de etanol adsorvida sem dissociação (DECANIO *et al.*, 1993), enquanto o eteno seria formado diretamente a partir das espécies etóxi adsorvidas (SHENG *et al.*, 2004).

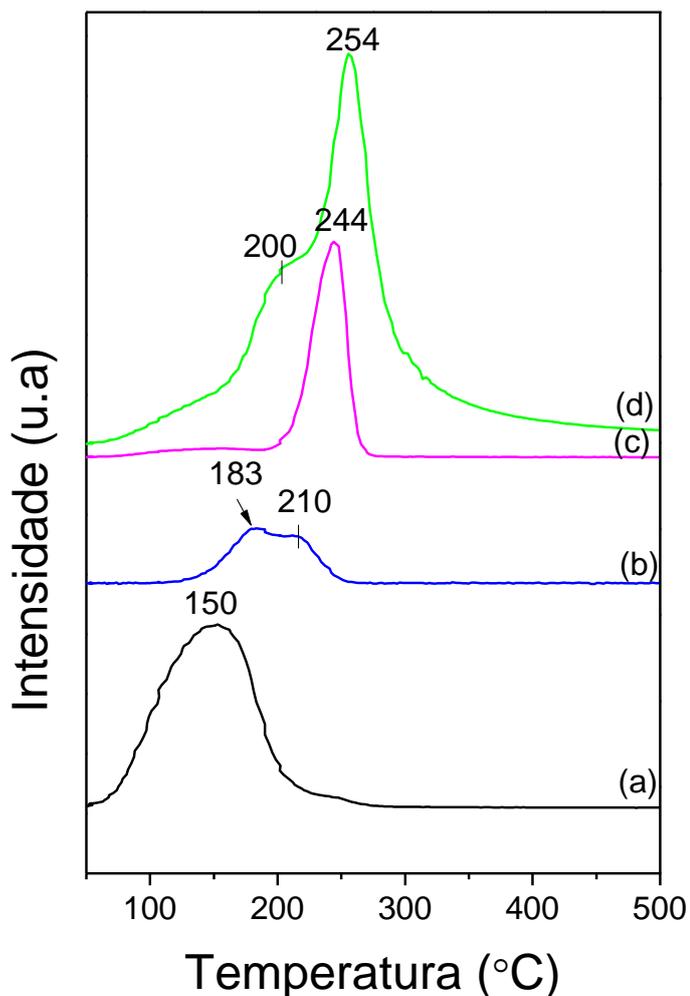


Figura 4.2.21: Perfil de TPD de etanol da amostra HZSM-5: (a) etanol ($m/z=46$); (b) éter etílico ($m/z=59$); (c) eteno ($m/z=24/10$); (d) água ($m/z=18$).

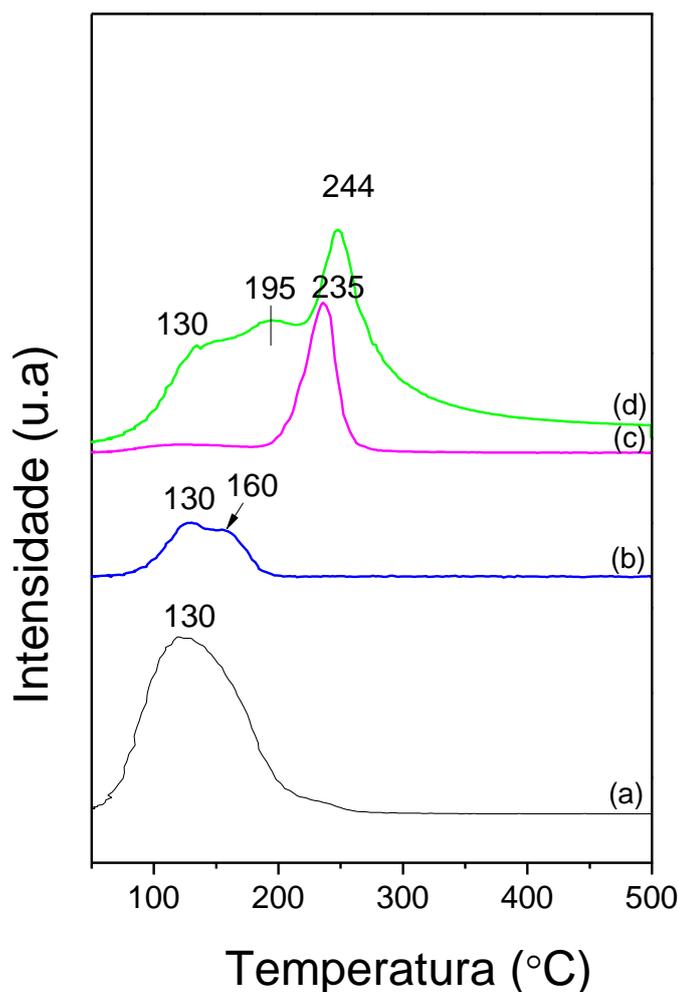


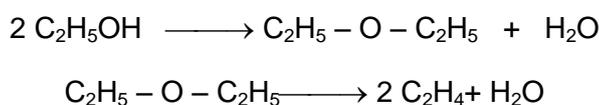
Figura 4.2.22: Perfil de TPD de etanol da amostra HMCM-22: (a) etanol ($m/z=46$); (b) éter etílico ($m/z=59$); (c) eteno ($m/z= 24/10$); (d) água ($m/z=18$).

Os resultados encontrados no presente trabalho diferem dos reportados por BARTHOS *et al.* (2006) que empregaram a zeólita HZSM-5 (SAR=80) para seus estudos *in situ* utilizando TPD de etanol. Muito embora os autores também não tenham observado a formação de CO_2 entre os produtos da reação, seus resultados mostraram a formação de H_2 e de acetaldeído, além de picos intensos de dessorção de todos os produtos a 80 °C. Uma possível explicação para as diferenças observadas no presente trabalho em relação ao reportado por BARTHOS *et al.* (2006) pode estar associado aos valores de SAR da zeólita.

Na Figura 4.2.22 são mostrados os perfis de dessorção do etanol à temperatura programada para a amostra HMCM-22. Observa-se que os perfis são similares aos observados para a HZSM-5, porém com máximos levemente deslocados para temperaturas inferiores. Assim, os resultados da dessorção de etanol a temperatura programada sobre as zeólitas HZSM-5 e HMCM-22, permitem concluir que, independentemente das diferenças nas propriedades ácidas e estruturais das

zeólitas, a adsorção do etanol se dá de modo idêntico e a mesmas rotas reacionais são observadas, ou seja, a baixas temperaturas ocorre a formação do éter etílico e, a partir deste o eteno, enquanto nas temperaturas mais altas observa-se a formação direta do eteno.

A reação de conversão do etanol foi estudada também por TPSR sobre as amostras HZSM-5 e HMCM-22 (Apêndice D). Os resultados obtidos confirmaram as tendências observadas por TPD de etanol e também pelos testes catalíticos realizados a diferentes temperaturas (item 4.2.1.1), segundo os quais a conversão de etanol em hidrocarbonetos, a temperaturas inferiores a 300 °C se inicia a partir da desidratação do etanol a éter etílico, que em seguida se desidrata a eteno:



Já a temperaturas maiores, observa-se a desidratação direta do etanol a eteno e a posterior conversão deste em olefinas maiores por oligomerização e craqueamento.

4.2.4.2 Espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS) com adsorção de etanol

A técnica de espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) foi utilizada com o objetivo de adquirir informações sobre as espécies adsorvidas na superfície das zeólitas na reação de conversão do etanol em hidrocarbonetos. Os espectros de DRIFTS obtidos foram divididos em três regiões com a finalidade de garantir uma melhor visualização das bandas características das espécies adsorvidas. A região compreendida entre 4000 e 3200 cm^{-1} foi denominada Região 1, enquanto a faixa do espectro no intervalo 3200-2800 cm^{-1} foi nomeada Região 2 e, finalmente, denominou-se Região 3 o intervalo 2800-800 cm^{-1} . No Apêndice E são apresentados os números de onda associados às vibrações das espécies adsorvidas em diferentes amostras que serviram de referência para a identificação das bandas detectadas no presente trabalho.

Os espectros de DRIFTS foram registrados imediatamente após a adsorção de etanol (espectros (a)) e após a passagem de corrente de He com o aumento da temperatura para 100, 150, 200, 250, 300, 400 e 500 °C (espectros (b)-(h), respectivamente).

4.2.4.2.1 Análise da região 1: 4000-3200 cm^{-1}

Nas Figuras 4.2.23 e 4.2.24 são apresentados os espectros de DRIFTS na Região 1 para as amostras HZSM-5 e HMCM-22, respectivamente. Inicialmente foram obtidos os espectros das amostras após o tratamento térmico a 500 °C para identificar as bandas características das vibrações dos grupos hidroxila presentes na superfície das zeólitas. Essas bandas foram observadas na Região 1 entre 4000 e 3200 cm^{-1} . Identificou-se a presença de duas bandas de absorção principais: a primeira, próxima a 3605 cm^{-1} foi associada aos grupos Si(OH)Al relacionados aos sítios ácidos de Brönsted; já a segunda, a cerca de 3742 cm^{-1} , foi relacionada aos grupos silanol. No caso da amostra HMCM-22 foi observada também uma banda em 3660 cm^{-1} associada à presença de espécies de ALER (sítios ácidos de Lewis).

Para as duas amostras, a comparação dos espectros antes e após a adsorção do etanol (espectros (1) e (a) nas Figuras 4.2.23 e 4.2.24), mostra que houve o desaparecimento da banda associada aos grupos Si(OH)Al imediatamente após a adsorção de etanol e que a banda atribuída aos grupos silanol teve sua intensidade reduzida. No caso da zeólita HMCM-22, a banda associada às espécies de ALER também desapareceu. Após a adsorção de etanol, procedeu-se ao tratamento da amostra a diferentes temperaturas, sendo os espectros (b)-(h) adquiridos com o incremento da temperatura até 500 °C. Para as amostras HZSM-5 e HMCM-22 os resultados mostram que os espectros (b) – (d) são virtualmente idênticos, sugerindo que não ocorreram alterações significativas nas amostras até 200 °C. Quando as amostras foram submetidas a temperaturas iguais e superiores a 250 °C observa-se que a banda a 3605 cm^{-1} reaparece e, juntamente com a banda a 3740 cm^{-1} , tem sua intensidade gradativamente aumentada. Constata-se, assim, que o etanol se adsorve preferencialmente nos sítios ácidos de Brönsted das zeólitas e que as espécies adsorvidas decompõem-se a temperaturas acima de 200 °C com a consequente formação dos produtos de reação e a regeneração dos sítios. Como observado para a HMCM-22, a adsorção em sítios de Lewis também ocorreu e a decomposição das espécies adsorvidas se deu principalmente a 250 °C, quando a banda a 3660 cm^{-1} reapareceu, sendo o efeito do aumento da temperatura de tratamento da amostra pouco importante sobre esta banda.

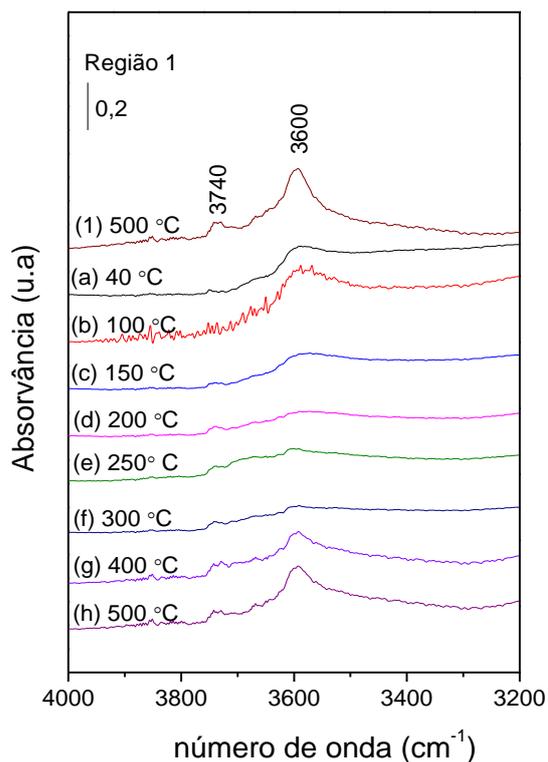


Figura 4.2.23: Espectros de DRIFTS da Região 1 da amostra HZSM-5. Onde: (1) tratamento térmico a 500 °C/1h (a) corrente de etanol a 40 °C durante 30 min; (b) câmara fechada a 100 °C/5 min; (c) câmara fechada a 150 °C/5 min; (d) câmara fechada a 200 °C/5 min; (e) câmara fechada a 250 °C/5 min; (f) câmara fechada a 300 °C/5 min; (g) câmara fechada a 400 °C/5 min; (h) câmara fechada a 500 °C/5 min.

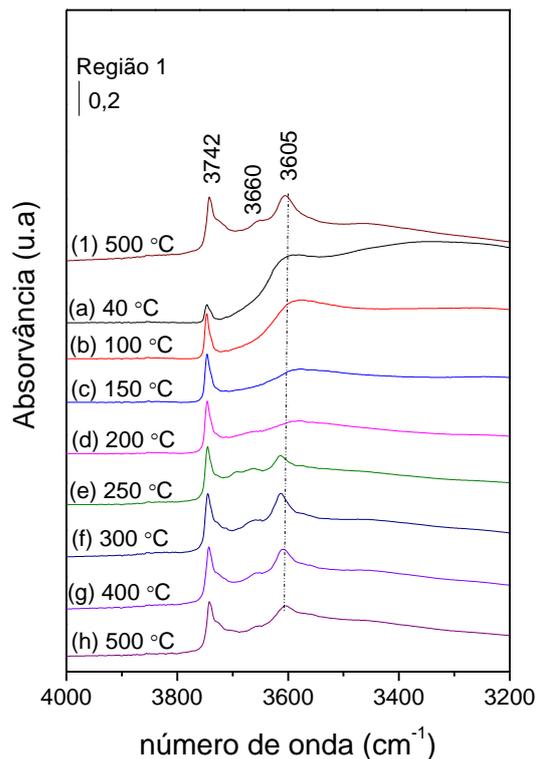


Figura 4.2.24: Espectros de DRIFTS da Região 1 da amostra HMCM-22. Onde: (1) tratamento térmico a 500 °C/1h (a) corrente de etanol a 40 °C durante 30 min; (b) câmara fechada a 100 °C/5 min; (c) câmara fechada a 150 °C/5 min; (d) câmara fechada a 200 °C/5 min; (e) câmara fechada a 250 °C/5 min; (f) câmara fechada a 300 °C/5 min; (g) câmara fechada a 400 °C/5 min; (h) câmara fechada a 500 °C/5 min.

4.2.6.4.2 Análise da região 2 (3200-2800 cm^{-1}) e da região 3:(2800-800 cm^{-1})

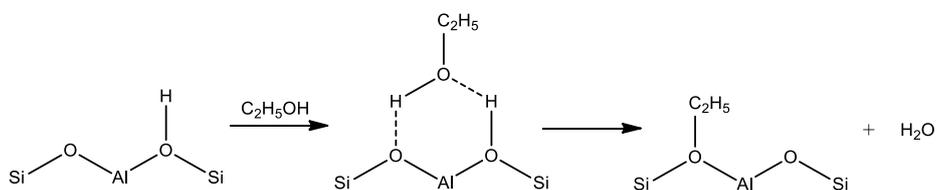
4.2.4.2.2.1 HZSM-5

Os espectros representados por (a) das Regiões 2 e 3 na Figura 4.2.23 são relativos às espécies formadas pela adsorção do etanol na amostra HZSM-5. A análise dos espectros (a) (Regiões 2 e 3) mostra que o contato da corrente de etanol/He com a zeólita a 40 °C gerou espécies adsorvidas cujas bandas principais são observadas a 2980, 2935, 2907, 2880, 1450, 1180 e 1060 cm^{-1} . Estas bandas podem ser associadas aos diferentes modos vibracionais das espécies etóxi, formadas pela adsorção do etanol em sítios ácidos de Brönsted acompanhada da saída de uma molécula de água

(GOLAY *et al.*, 1998, WAN *et al.*, 2008, KNOZINGER *et al.*, 1978; SCHENKEL *et al.*, 2004; KONDO *et al.*, 2005; NATAL-SANTIAGO *et al.*, 1998).

Com base no Apêndice E foram realizadas as atribuições dos números de onda associados às vibrações observadas nos espectros da Figura 4.2.23. As bandas a 2980 e 2935 cm^{-1} correspondem ao estiramento assimétrico dos grupos CH_3 e CH_2 ($\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$ e $\nu_{\text{as}} \text{CH}_2$), enquanto as bandas a 2907 cm^{-1} e a 2880 cm^{-1} correspondem ao estiramento simétrico dos mesmos grupos ($\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$ e $\nu_{\text{s}} \text{CH}_2$) todos presentes nas espécies etóxi adsorvidas (KNOZINGER *et al.*, 1978; WAN *et al.* 2008, NATAL-SANTIAGO *et al.*, 1998; GOLAY *et al.*, 1998; SHENG *et al.*, 2004; KONDO *et al.* 2005; RINTRAMEE *et al.*, 2012).

De acordo com a literatura, a adsorção de álcoois como metanol (BINET *et al.*, 1999; FINOCCHIO *et al.*, 1999) e etanol (YEE *et al.*, 1999 e 2000; MATTOS e NORONHA, 2005) sobre a superfície de óxidos metálicos ocorre através de uma espécie alcóxi formada da cisão da ligação O-H. Por outro lado, a adsorção em sítios do tipo Brønsted envolve a cisão da ligação C-O, como ilustrado no Esquema 1 (WAN *et al.*, 2008; KONDO *et al.* 2005).



Esquema 1: Adsorção do etanol na superfície de zeólita com a formação das espécies etóxi em sítios do tipo Brønsted.

Continuando a análise do espectro (a), a banda a 1450 cm^{-1} pode ser relacionada à deformação angular dos grupos CH_3 ($\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$) presentes nas espécies etóxi adsorvidas (GOLAY *et al.*, 1998; SHENG *et al.* 2004; RINTRAMEE *et al.*, 2012). Já as bandas em 1060 e 1180 cm^{-1} podem ser associadas aos estiramentos C-O ($\nu_{\text{C-O}}$) das espécies etóxi, como atribuído por SHENG *et al.* (2004) e por GOLAY *et al.* (1998).

Os espectros (b)-(h) foram adquiridos com o aumento da temperatura. Após a adsorção de etanol seguido de tratamento com He por 10 min., a temperatura foi aumentada para 100 $^{\circ}\text{C}$ (espectro (b)). Nestas condições, não houve alterações nos espectros referentes às Regiões 2 e 3. Já a 150 $^{\circ}\text{C}$, é possível verificar que, além da

banda a 1060 cm^{-1} associada às espécies etóxi diminuir de intensidade, observa-se o deslocamento da banda a 2880 cm^{-1} para 2875 cm^{-1} (Região 2) juntamente com o aparecimento da banda a 1142 cm^{-1} (Região 3). Esta última foi relacionada ao estiramento da ligação C-O do éter etílico (HUSSEIN *et al.* 1991).

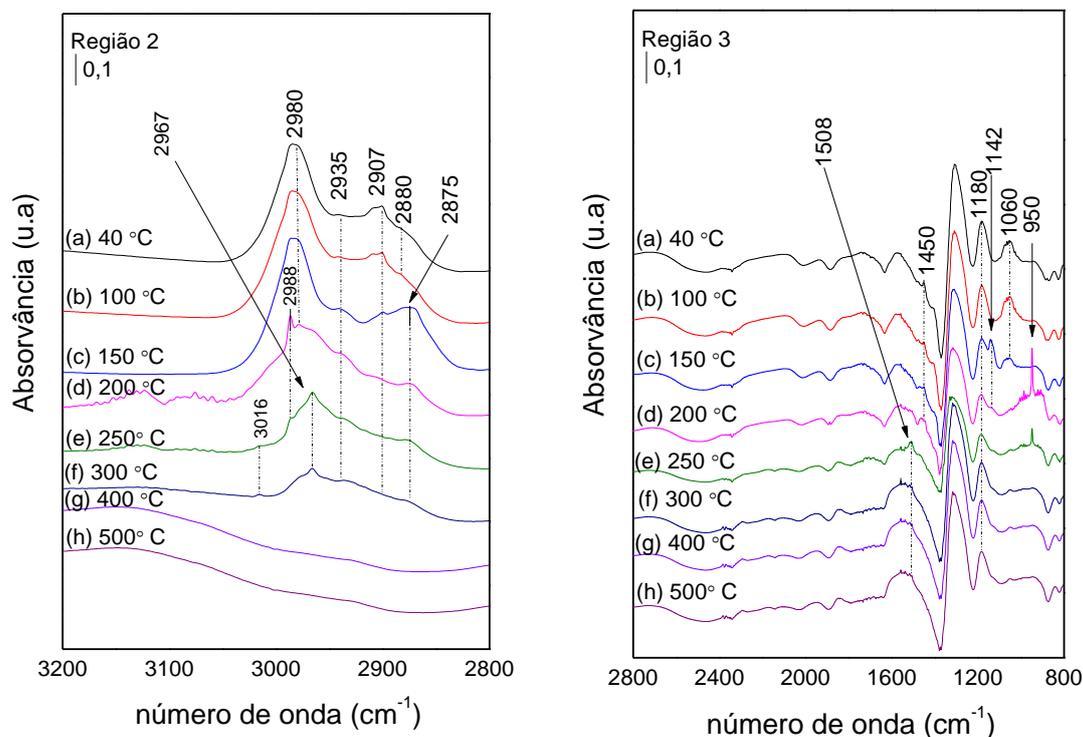


Figura 4.2.23: Espectros de DRIFTS das Regiões 2 e 3 da amostra HZSM-5. Onde: (a) corrente de etanol a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 min; (b) câmara fechada a $100\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{ min}$; (c) câmara fechada a $150\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{ min}$; (d) câmara fechada a $200\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{ min}$; (e) câmara fechada a $250\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{ min}$; (f) câmara fechada a $300\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{ min}$; (g) câmara fechada a $400\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{ min}$; (h) câmara fechada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}/5\text{ min}$.

A partir de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ a banda referente ao estiramento ν_{CO} associada às espécies etóxi (1060 cm^{-1}) desaparece e é possível observar a presença de bandas a 2988 cm^{-1} (Região 2) e a 950 cm^{-1} (Região 3). Segundo TYNJÄLÄ *et al.* (1998) tais bandas evidenciarão a transformação das espécies etóxi em eteno, sendo a banda a 950 cm^{-1} relacionada à deformação angular da molécula de eteno (CHENG e YE 2009).

Com o aumento da temperatura para $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (espectro (e)) a banda atribuída ao eteno torna-se menos acentuada e a banda 1450 cm^{-1} relativa às espécies etóxi desaparece. É possível identificar a formação de uma banda discreta a 1508 cm^{-1}

(Região 3), que diminui à medida que a temperatura é aumentada (espectros (e)-(f)), juntamente com uma banda a 2967 cm^{-1} (Região 2). TYNJÄLÄ *et al.* (1998) relataram observações similares e atribuíram o surgimento da banda em 2970 cm^{-1} à conversão do eteno em hidrocarbonetos maiores (propeno e isobutano, por exemplo).

Ao empregarem a zeólita HZSM-5 com SAR 76 em seus estudos de DRIFTS a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ utilizando como molécula sonda o eteno, LIN *et al.* (2009) observaram uma banda a 1508 cm^{-1} . Segundo os autores, esta banda corresponderia a espécie poliênicas que seriam formadas através da desidrogenação de espécies oligoméricas. Os autores especularam que o craqueamento de espécies oligoméricas adsorvidas poderia levar à formação de propeno e de outras olefinas.

Com o incremento da temperatura para $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ as bandas referentes aos estiramentos CH_3 e CH_2 ($2980\text{-}2875\text{ cm}^{-1}$) relativos às espécies etóxi diminuem de intensidade e, a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, praticamente desaparecem. A $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, observa-se, também, a presença de banda pouco intensa a 3016 cm^{-1} associada ao estiramento C-H de carbono olefínico. Esta banda desaparece a temperaturas superiores a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, como observado para as bandas associadas às vibrações de estiramento dos grupos metil e metileno.

Em resumo, foi observado que, a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, o etanol se adsorve sobre a superfície da HZSM-5 sob a forma de espécies etóxi. Com o aumento da temperatura, essas espécies reagem formando sucessivamente éter etílico, eteno e hidrocarbonetos superiores. Nas condições estudadas, não foi possível a identificação inequívoca da adsorção não dissociativa do etanol. Além disso, a formação de água adsorvida quimicamente não foi observada, como também relatado por GOLAY *et al.* (1998) ao investigar a reação do etanol sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.2.4.2.2 HMCM-22

A Figura 4.2.24 mostra os espectros de DRIFTS de etanol adsorvido na amostra HMCM-22. Nas Regiões 2 e 3 do espectro (a) são observadas as bandas relacionadas às espécies etóxi formadas na superfície da amostra HMCM-22, podendo ser destacadas as bandas relacionadas ao estiramento assimétrico dos grupos CH_3 e CH_2 ($\nu_{\text{as}}\text{ }2980\text{ cm}^{-1}$ e $\nu_{\text{as}}\text{ }2935\text{ cm}^{-1}$), ao estiramento simétrico destes mesmos grupos ($\nu_{\text{s}}\text{ } \text{CH}_3$ a 2907 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}\text{ } \text{CH}_2$ a 2880 cm^{-1}), à deformação angular dos grupos CH_3 ($\delta_{\text{as}}\text{ }1450\text{ cm}^{-1}$) e ao estiramento $\nu\text{C-O}$ (1180 cm^{-1} e 1060 cm^{-1}). Essas bandas são as mesmas identificadas na HZSM-5 sob condições similares, reforçando a hipótese

proposta a partir dos resultados de TPD de etanol de que as espécies adsorvidas são as mesmas, independentemente das diferenças nas propriedades ácidas e estruturais das zeólitas.

A 150 °C a formação do éter etílico é confirmada pela presença da banda a 1142 cm^{-1} , relacionada ao estiramento da ligação C-O da molécula do éter (HUSSEIN *et al.* 1991). Esta banda desaparece a 200 °C e, simultaneamente, é possível observar uma banda a 950 cm^{-1} , relacionada à deformação angular da molécula de eteno (MOSER *et al.*, 1989; TYNJÄLÄ *et al.*, 1998; CHENG e YE, 2009).

A 250 °C desaparece a banda associada à deformação angular dos grupos metil (1450 cm^{-1}). Como observado para a HZSM-5, ocorre o aparecimento de banda a 2967 cm^{-1} , atribuída por TYNJÄLÄ *et al.* (1998) à conversão do eteno em hidrocarbonetos maiores. Nesta temperatura é notado também o surgimento de bandas a 1480 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} e a 1647 cm^{-1} , de difícil associação, e que desaparecem a temperaturas superiores a 400 °C. Segundo as atribuições de GOLAY *et al.* (1998), as duas primeiras bandas poderiam ser relacionadas aos estiramentos simétrico e assimétrico de espécies acetato bidentadas, enquanto a última banda corresponderia a espécie acetil (OLIVEIRA e PASSOS, 2013). Esta última tem sido proposta como uma espécie intermediária no mecanismo da reação de decomposição de compostos oxigenados na superfície de metais de transição, provenientes da desidrogenação das espécies etóxi (ZHAO *et al.*, 2003, LEE *et al.*, 2004): As espécies acetil uma vez formadas poderiam ser oxidadas a acetato com as hidroxilas superficiais da zeólita.

O aumento da temperatura para 300 °C e, posteriormente, 400 °C não trouxe alterações importantes no espectro, a menos do desaparecimento da banda associada ao eteno (950 cm^{-1}) e da redução na intensidade das bandas na faixa entre 2800 e 3000 cm^{-1} . Porém, o aumento da temperatura para 500 °C acarretou alterações significativas. No espectro (h) da Região 3 observa-se o aparecimento de um dublete a 2333-2360 cm^{-1} que é devido a formação de CO_2 (DE LIMA *et al.* 2008) e que poderia ser relacionado à decomposição das espécies acetato adsorvidas (as bandas a 1480 cm^{-1} , 1580 cm^{-1}). Nota-se também o surgimento de uma banda larga centrada em 1600 cm^{-1} e atribuída a estiramentos C=C de olefinas e/ou de anéis aromáticos representativa de formação de coque (CHENG e YE, 2009; KARGE, 2001; CERQUEIRA *et al.* 2000).

A 500 °C, identificam-se, ainda, as bandas a 1160 e a 1030 cm^{-1} referentes às espécies etóxi que permanecem adsorvidas na superfície da amostra mesmo em temperaturas mais elevadas (apenas a banda a 1180 cm^{-1} foi observada no caso da HZSM-5).

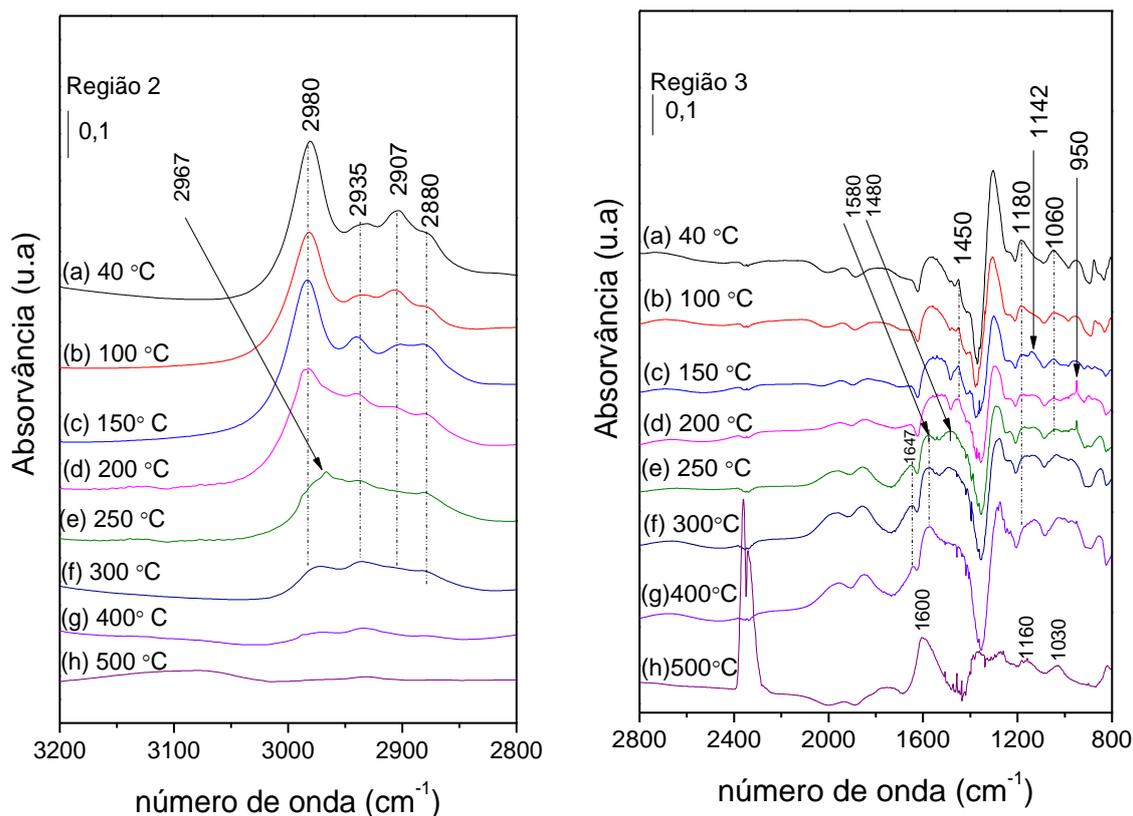


Figura 4.2.24: Espectros de DRIFTS das Regiões 2 e 3 da amostra HMC22. Onde: (a) corrente de etanol a 40 °C durante 30 min; (b) câmara fechada a 100 °C/5 min; (c) câmara fechada a 150 °C/5 min; (d) câmara fechada a 200 °C/5 min; (e) câmara fechada a 250 °C/5 min; (f) câmara fechada a 300 °C/5 min; (g) câmara fechada a 400 °C/5 min; (h) câmara fechada a 500 °C/5 min.

Assim, com base nos resultados obtidos por identificação por DRIFTS das espécies adsorvidas na superfície das zeólitas em função da temperatura verificou-se, que independentemente da zeólita empregada, a formação dos intermediários (éter etílico e eteno) ocorreu à mesma temperatura. Além disso, os resultados obtidos confirmaram as tendências observadas por TPD de etanol, ou seja, a conversão de etanol em hidrocarbonetos se inicia a partir da desidratação do etanol a éter etílico, que em seguida se desidrata a eteno. A principal diferença observada para essas duas amostras foi à temperatura de 500 °C. Conforme destacado, a formação da banda característica de coque foi bastante significativa na zeólita HMC22, o que está de acordo com os resultados de Raman e explicaria os resultados obtidos nos testes catalíticos (4.2.2), ou seja, a rápida inibição dos sítios ativos capazes de transformar o etanol em hidrocarbonetos com três ou mais átomos de carbono.

Diante desses resultados, verificou-se a necessidade de acompanhar a reação *in situ* através de análises por DRIFTS empregando condições similares às utilizadas nos testes catalíticos, com o intuito de correlacionar tais resultados com os obtidos nesses testes.

4.2.5 Acompanhamento da reação *in situ* por DRIFTS

As análises por DRIFTS das cinco zeólitas (HZSM-5, HMCM-22, HITQ-2, HZSM-5 (AO) e HMCM-22 (AO)) foram realizadas na mesma temperatura investigada na avaliação catalítica (500 °C). Assim, com a câmara de reação mantida a 500 °C, procedeu-se à alimentação com uma corrente de etanol/He, sendo os espectros adquiridos após 1, 5, 15, 30 e 60 min de reação (espectros de (a) a (e), respectivamente). Nesta etapa do estudo, foram analisadas apenas as regiões anteriormente definidas como 2 (3200-2800 cm^{-1}) e 3 (2800-800 cm^{-1}), uma vez que não foram observadas alterações significativas na faixa de números de onda entre 4000 e 3200 cm^{-1} .

4.2.5.1 Análise das regiões 2 (3200-2800 cm^{-1}) e 3 (2800-800 cm^{-1})

4.2.5.1.1 HZSM-5

Os espectros designados por (a)-(e) das Regiões 2 e 3 da Figura 4.2.25 são relativos às espécies formadas após 1, 5, 15, 30 e 60 min de reação sobre a amostra HZSM-5. A análise dos espectros (a)-(e) da Região 2 mostra que o contato da corrente de etanol/He com a zeólita a 500 °C gerou espécies cujas vibrações fundamentais apresentam bandas na faixa entre 2800 e 3200 cm^{-1} . A banda a 3123 cm^{-1} , associada ao estiramento C–H de carbono de anel aromático (CHENG e YE, 2009), aumenta de intensidade com o aumento do tempo de reação, indicando a formação gradativa de compostos aromáticos depositados na superfície da zeólita.

Para os tempos de reação de 1 e 5 min são observadas também bandas localizadas em 2984 cm^{-1} e a 2907 cm^{-1} correspondentes aos estiramentos assimétrico e simétrico de grupos CH_3 ($\nu_s \text{CH}_3$ e $\nu_{as} \text{CH}_3$) (WAN *et al.*, 2008; KNOZINGER *et al.*, 1978; SCHENKEL *et al.*, 2004; KONDO *et al.*, 2005; NATAL-SANTIAGO *et al.*, 1998). Para tempos de reação iguais ou superiores a 15 min, a

banda a 2907 cm^{-1} , diminui de intensidade e passam a ser observadas bandas a 2970 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{ CH}_3$), 2930 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{ CH}_2$) e 2880 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{ CH}_2$). A presença dessas bandas associadas a grupos metil e metileno sugere a formação gradativa de espécies precursoras de coque adsorvidas na superfície das zeólitas (KARGE, 2000). Em função das alterações nas posições e intensidades dessas bandas com o tempo, pode-se supor que estejam ocorrendo alterações na forma e dimensão das cadeias carbônicas das espécies adsorvidas. Deve ser considerado ainda que a presença de espécies etóxi, intermediárias da reação, adsorvidas nos sítios ácidos pode também estar contribuindo para o aparecimento destas bandas.

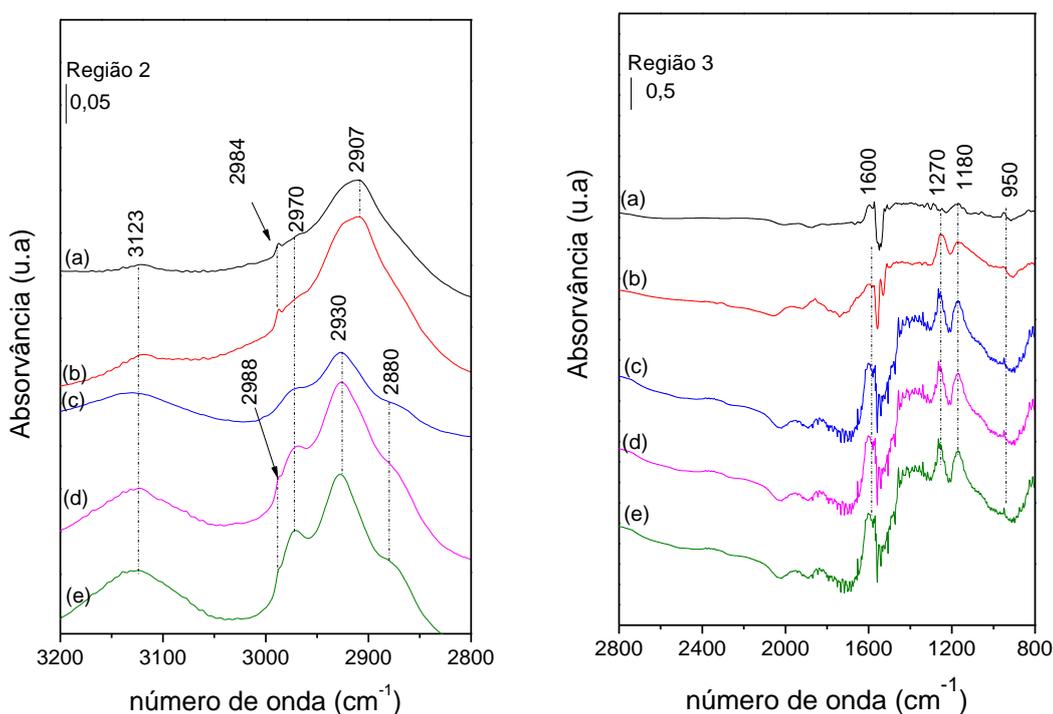


Figura 4.2.25: Espectros de DRIFTS das Regiões 2 e 3 para a amostra HZSM-5 a 500 °C : (a) corrente de He/etanol (30 mL min^{-1}) após 1 min de reação; (b) 5 min; (c) 15 min; (d) 30 min; (e) 1 h.

Da análise da Região 3, é possível observar, que a partir de 1 min de reação há presença de bandas a 950 cm^{-1} , 1180 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} . A banda a 1600 cm^{-1} tem sua intensidade aumentada com o aumento do tempo de reação e pode ser atribuída a estiramentos C=C de olefinas e/ou de anéis aromáticos associados ao precursores de coque (CHENG e YE, 2009; KARGE, 2001; CERQUEIRA *et al.*, 2000).

A intensidade da banda 1180 cm^{-1} , relacionada aos estiramentos C-O ($\nu\text{C-O}$) das espécies etóxi adsorvidas (SHENG *et al.*, 2004; GOLAY *et al.*, 1998), aumenta de modo importante entre 1 e 15 min e, a partir daí, permanece praticamente constante. Tendência similar foi observada para a banda a 1270 cm^{-1} . Segundo HUSSEIN *et al.*

(1991) esta banda poderia ser relacionada à deformação angular do grupo OH (δOH) de moléculas de etanol adsorvidas molecularmente na superfície do catalisador. No entanto, nenhuma das análises realizadas anteriormente (TPD, TPSR e mesmo por DRIFTS) forneceu evidências de que está proposta seja válida nas condições estudadas.

A banda pouco intensa observada a 950 cm^{-1} e cuja intensidade permaneceu constante ao longo do tempo corresponde a deformações angulares associadas à molécula de eteno.

4.2.5.1.2 HMCM-22

Os espectros denominados por (a)-(e) das Regiões 2 e 3 da Figura 4.2.26 são relativos às espécies formadas após 1, 5, 15, 30 e 60 min de reação sobre a amostra HMCM-22. Pela análise dos espectros da Região 2, podem ser identificadas bandas associadas aos estiramentos C–H de carbono aromático (3130 cm^{-1}), de carbono olefínico (3080 cm^{-1}) bem como aquelas relacionadas aos estiramentos assimétrico e simétrico dos grupos metil e metileno (2984 cm^{-1} , 2967 cm^{-1} , 2935 cm^{-1} e 2880 cm^{-1}). Particularmente para essas últimas, observa-se um aumento na intensidade com o aumento de tempo de reação. Como comentado anteriormente para a HZSM-5, a presença destas bandas indica a formação de espécies precursoras de coque adsorvidas na superfície das zeólitas (KARGE, 2000) e que sofrem alterações na forma e dimensão das suas cadeias carbônicas ao longo da reação. Também neste caso, a contribuição dos grupos CH_3 e CH_2 das espécies etóxi adsorvidas não pode ser totalmente descartada.

Os espectros da Região 3 mostram a presença de bandas relacionadas às mesmas espécies identificadas para a HZSM-5. No entanto, na HMCM-22, a banda a 1600 cm^{-1} , já é intensa mesmo após 1 min de reação e aumenta significativamente durante a mesma. Como esta banda está associada aos estiramentos C=C de olefinas e/ou de anéis aromáticos presentes nos precursores de coque ou nas próprias moléculas de coque, estes resultados confirmam as hipóteses levantadas na discussão dos resultados obtidos por espectroscopia Raman dos catalisadores pós-reação (item 4.2.3) e que indicaram formação mais significativa de coque no caso da HMCM-22. Conforme discutido, isso ocorreria em função da estrutura porosa da HMCM-22, na qual o sistema de canais formado pelas grandes cavidades ($7,1 \times 18,2\text{ \AA}$) permitiria acomodar os intermediários volumosos precursores de coque, que seria formado em maior quantidade e ficaria retido no interior das grandes cavidades. A

HZSM-5, apesar de apresentar maior densidade de sítios ácidos totais e de sítios ácidos fortes, o que deveria favorecer a formação de coque, tem uma estrutura porosa que exerce severa restrição à formação dos intermediários polimoleculares volumosos que atuam como precursores de coque e apenas os compostos aromáticos menores são formados.

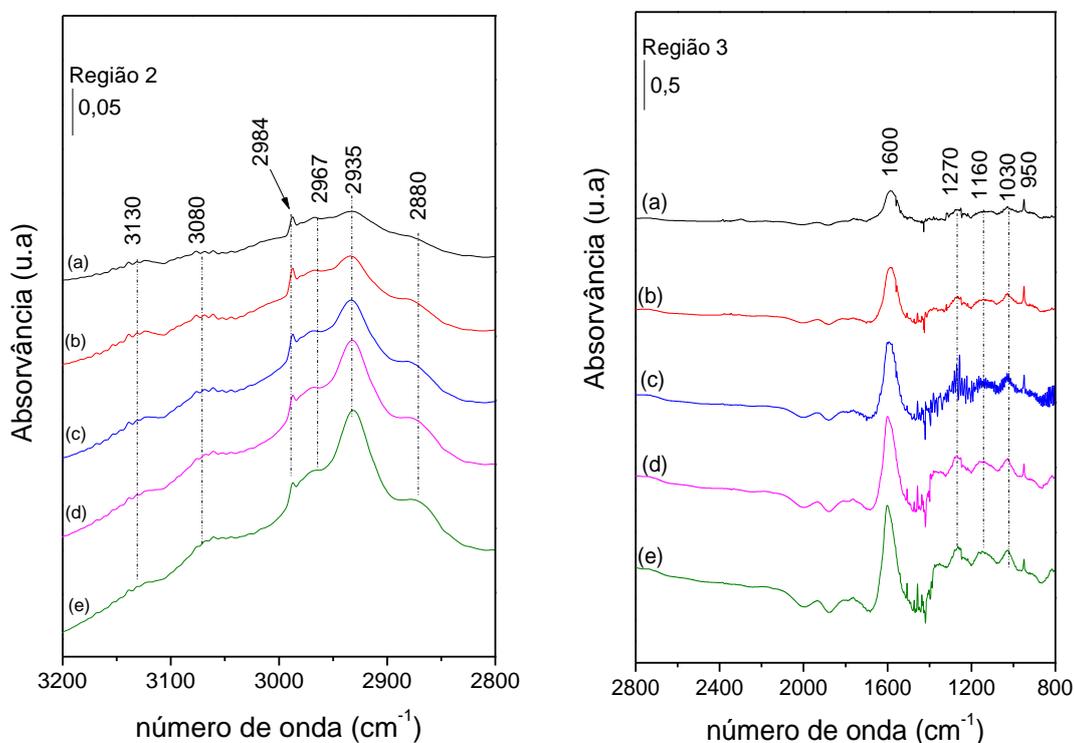


Figura 4.2.26: Espectros de DRIFTS das Regiões 2 e 3 para a amostra HMC-22 a 500 °C: (a) corrente de He/etanol (30 mL min⁻¹) após 1 min de reação; (b) 5 min; (c) 15 min; (d) 30 min; (e) 1 h.

4.2.5.1.3 HITQ-2

Como nos casos anteriores, os espectros designados por (a)-(e) das Regiões 2 e 3 da Figura 4.2.27 são relativos às espécies formadas após 1, 5, 15, 30 e 60 min de reação sobre a amostra HITQ-2. Constata-se que, tanto na Região 2 como na Região 3, as bandas identificadas nos espectros são as mesmas presentes nos espectros correspondentes à zeólita HMC-22. Na Região 2, o efeito do tempo sobre a intensidade das bandas foi também idêntico ao observado no caso das espécies formadas sobre a HMC-22. No entanto, na Região 3, a banda a 1600 cm⁻¹, associada aos estiramentos C=C de olefinas e/ou de anéis aromáticos presentes nos precursores de coque ou nas próprias moléculas de coque, aparece intensa após 1 min de reação, mas diferentemente do observado na HMC-22 e mesmo na HZSM-5, não sofre alterações significativas com o tempo de reação.

Considerando-se que a estrutura porosa da HITQ-2, diferentemente da HMCM-22, não possui o sistema de canais formado pelas grandes cavidades, mas apenas o sistema de canais sinuosos e as $\frac{1}{2}$ taças externas, a presença da banda a 1600 cm^{-1} em intensidade equivalente à observada para a HMCM-22, confirma a proposta de que a contribuição dos sítios ácidos presentes nas $\frac{1}{2}$ taças externas é maior nesta zeólita. A formação de coque ocorreria nestes sítios desde o início da reação, sendo responsável pela rápida desativação dos mesmos.

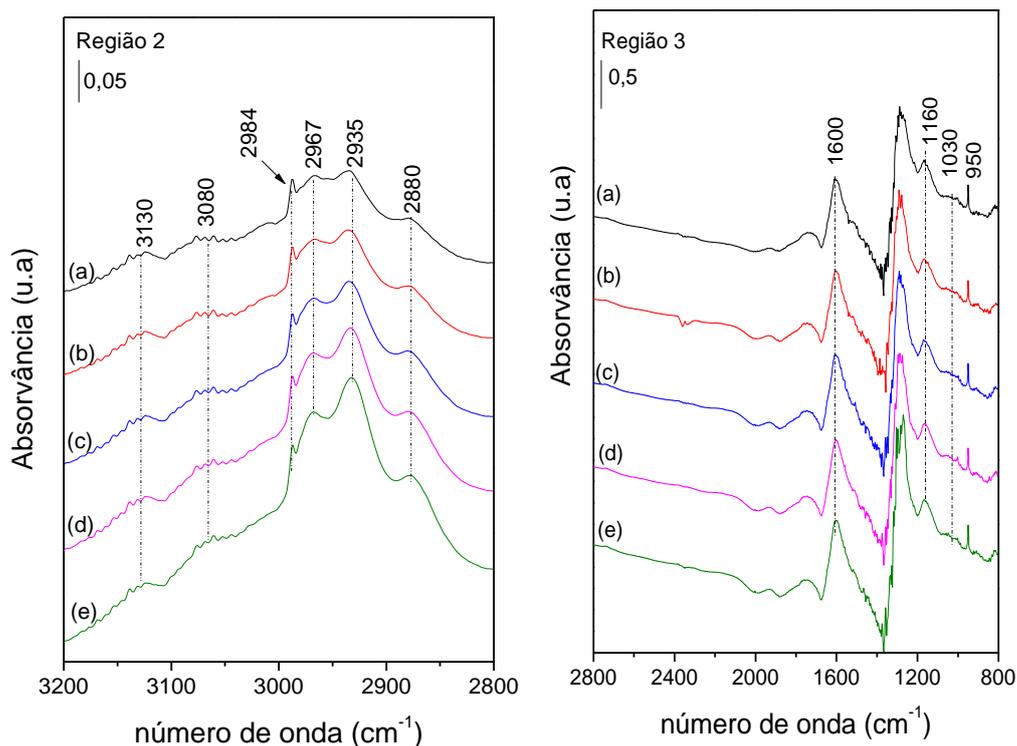


Figura 4.2.27: Espectros de DRIFTS das Regiões 2 e 3 para a amostra HITQ-2 a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$: (a) corrente de He/etanol (30 mL min^{-1}) após 1 min de reação; (b) 5 min; (c) 15 min; (d) 30 min; (e) 1 h

4.2.5.1.4 HZSM-5 (AO) e HMCM-22 (AO)

Da mesma forma que acontece para as precursoras HZSM-5 e HMCM-22, os espectros de DRIFTS das amostras desaluminizadas HZSM-5(AO) e HMCM-22(AO), (Figuras 4.2.28 e 4.2.29, respectivamente), observa-se o surgimento das mesmas bandas durante todo tempo de reação estudado. A diferença é que, para as amostras desaluminizadas, as bandas são ligeiramente menos intensas quando comparadas com aquelas presentes nas amostras precursoras.

Tal comportamento sugere que a redução na densidade de sítios ácidos, mostrada pelas análises por TPD de NH_3 , tenha contribuído para uma redução na

formação de coque, muito embora os testes catalíticos não tenham evidenciado este fato.

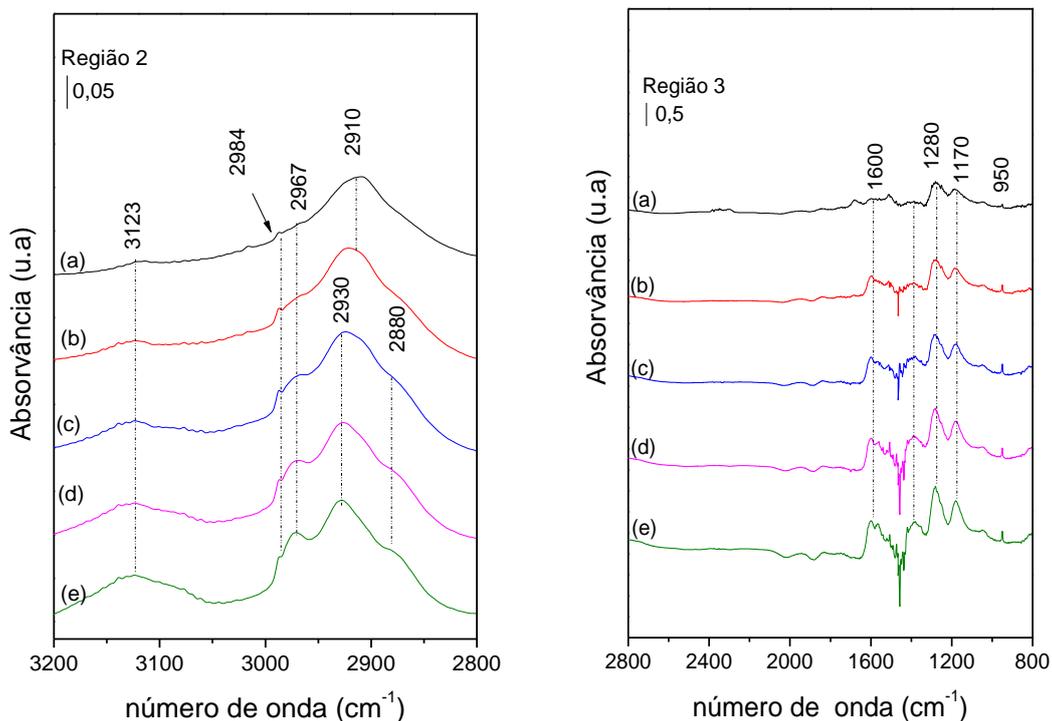


Figura 4.2.28: Espectros de DRIFTS das Regiões 2 e 3 para a amostra HZSM-5 (AO) a 500 °C: para a amostra (a) corrente de He/etanol (30 mL min⁻¹) após 1 min de reação; (b) 5 min; (c) 15 min; (d) 30 min; (e) 1 h.

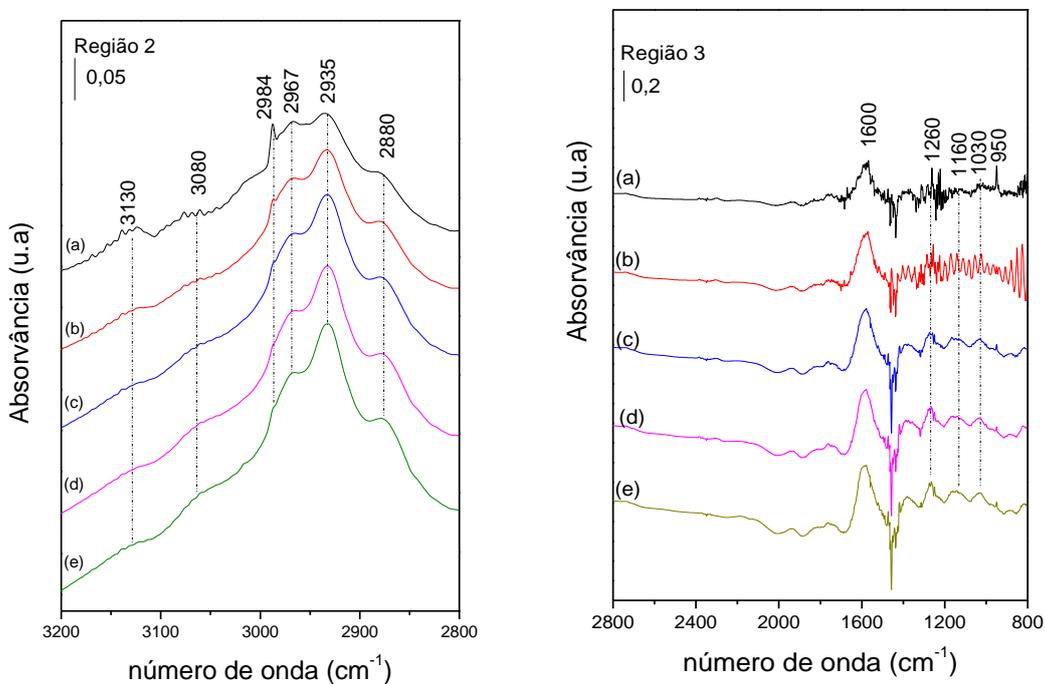


Figura 4.2.29: Espectros de DRIFTS das Regiões 2 e 3 para a amostra HMCM-22 (AO) a 500 °C: (a) corrente de He/etanol (30 mL min⁻¹) após 1 min de reação; (b) 5 min; (c) 15 min; (d) 30 min; (e) 1 h.

O acompanhamento da reação *in situ* por espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) mostrou que o etanol se adsorve nos sítios ácidos de Brönsted e de Lewis sob a forma de espécies etóxi. Com o aumento da temperatura, essas espécies reagem formando sucessivamente éter etílico, eteno e hidrocarbonetos superiores. Já a formação de coque mostrou-se susceptível à estrutura porosa, tendo sido observado que ela foi severamente restrita pela estrutura de poros da HZSM-5. No caso das amostras HMCM-22, HITQ-2 e HMCM-22 (AO) a intensidade da “banda de coque” mostrou-se importante já a partir de 1 min de reação, sugerindo que, diferentemente da HZSM-5, desde o início da reação uma grande quantidade de sítios deixa de ser acessível ao reagente por estar bloqueada pelas moléculas de coque. Considerando-se que, de acordo com os testes catalíticos, a formação do eteno não foi afetada pela formação de coque, os resultados de DRIFTS reforçam a proposta de que os sítios ativos para a conversão de etanol em eteno estariam localizados nos canais sinuosos bidimensionais com abertura formada por anéis de 10 membros (4,1 x 5,1 Å) nos quais a formação de coque sofreria severas restrições estéricas. Por outro lado, as moléculas de coque seriam formadas nos sítios ácidos fortes localizados nas supercavidades cilíndricas (18 x 7 Å), acessíveis através de anéis de 10 membros, no caso das amostras HMCM-22 e HMCM-22 (AO), e nas semicavidades abertas com o formato de meia taça (½ taças externas). Para a amostra HITQ-2 as moléculas de coque formar-se-iam apenas nas ½ taças externas, considerando que a mesma não possui o sistema de canais formado pelas grandes cavidades.

4.2.6 Desempenho catalítico do carbeto de molibdênio suportados em zeólitas

Inicialmente, a condição reacional que levou à maior formação de propeno foi selecionada para os testes catalíticos preliminares empregando os catalisadores à base de carbeto de molibdênio suportado nas zeólitas HZSM-5 e HMCM-22. Os experimentos foram realizados a 500 °C, WHSV de 6,5 g_{EtOH} g_{cat}⁻¹ h⁻¹ e pressão parcial de etanol de 0,12 atm. Antes dos testes catalíticos, o carbeto de molibdênio foi sintetizado *in situ* conforme descrito no item 3.2.1.5.2.

A distribuição dos produtos de reação em função do tempo é apresentada nas Figuras 4.2.30 a 4.2.37. A conversão de etanol foi completa durante as 15 h de reação para todas as amostras estudadas.

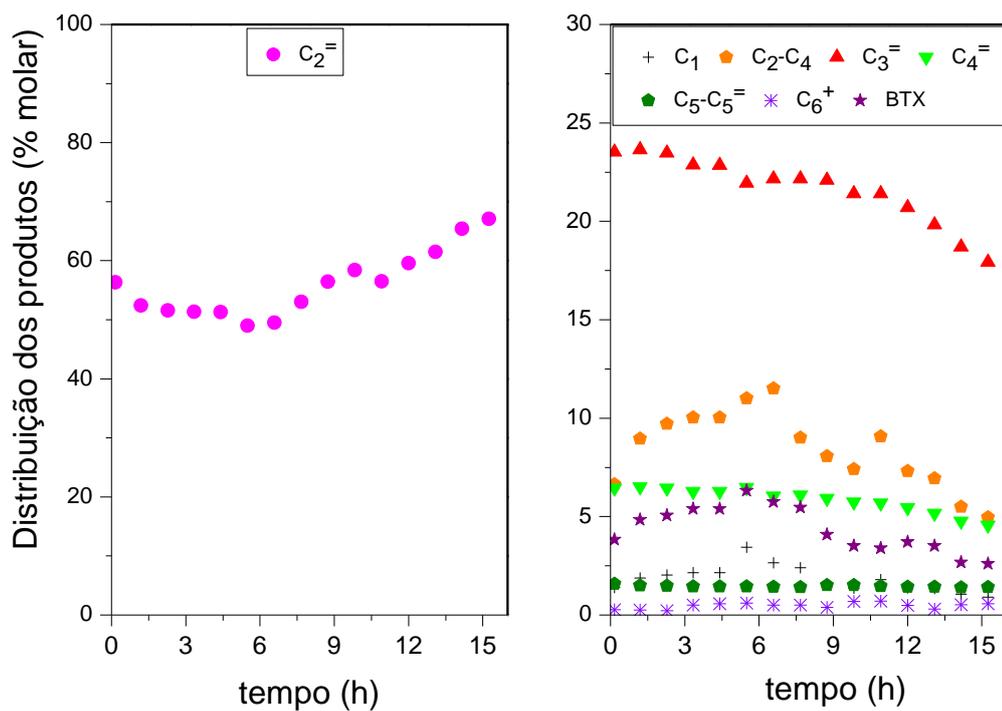


Figura 4.2.30: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 6,5\text{ g}_{\text{EtOH}}\text{ g}_{\text{cat.}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12\text{ atm}$).

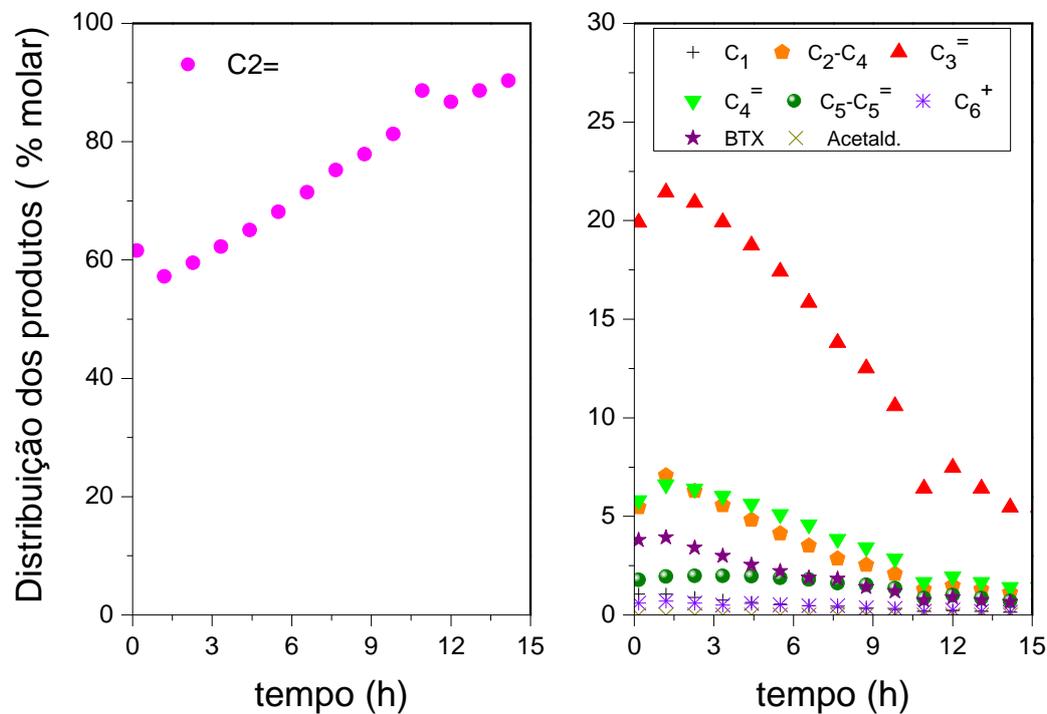


Figura 4.2.31: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra $1\text{Mo}_2\text{C}/\text{HZSM-5}$ ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 6,5\text{ g}_{\text{EtOH}}\text{ g}_{\text{cat.}}^{-1}\text{ h}^{-1}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12\text{ atm}$).

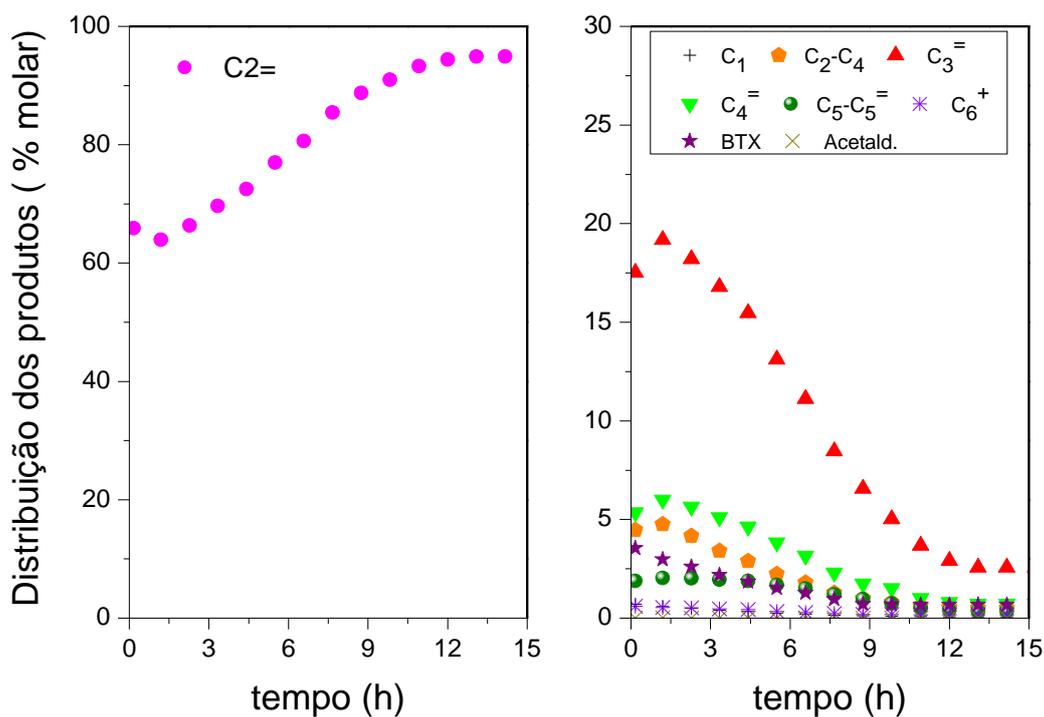


Figura 4.232: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 2Mo₂C/HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

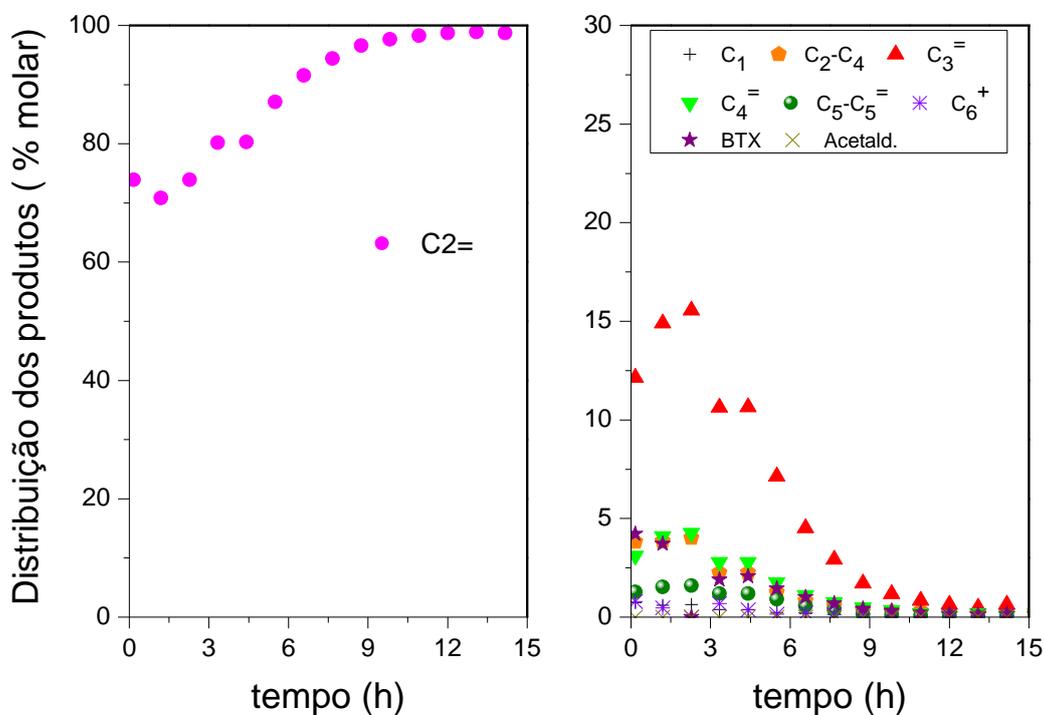


Figura 4.233: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 5Mo₂C/HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

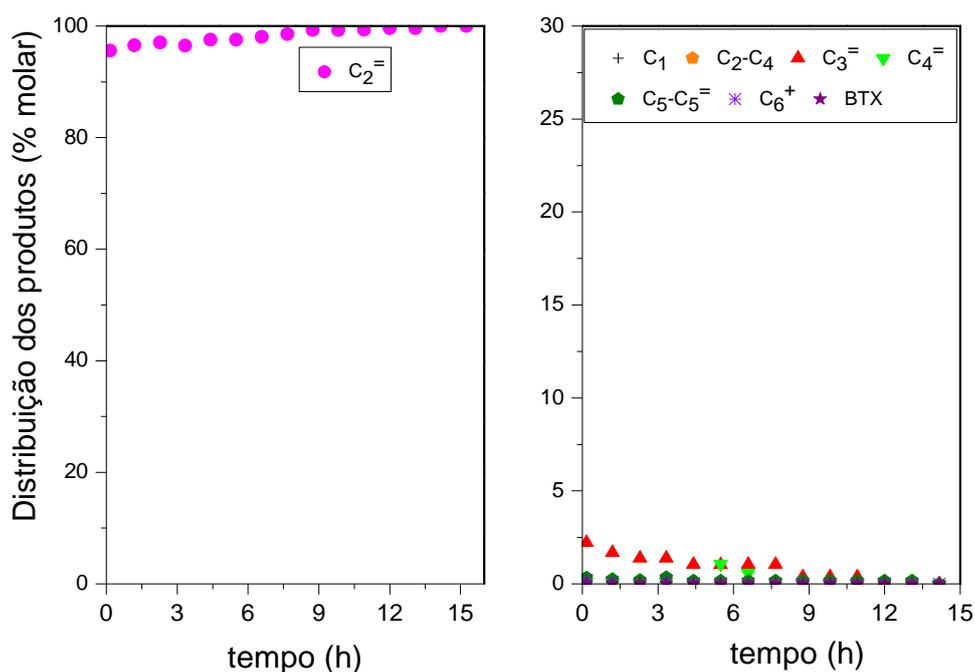


Figura 4.2.34: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

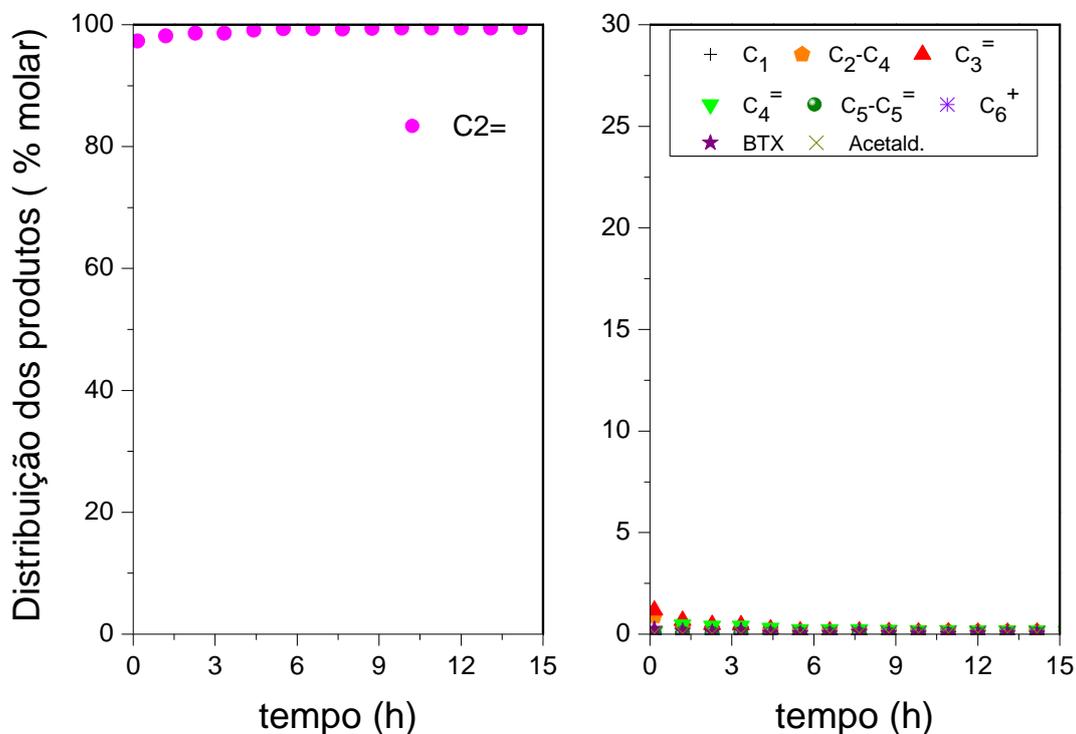


Figura 4.2.35: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 1Mo₂C/HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

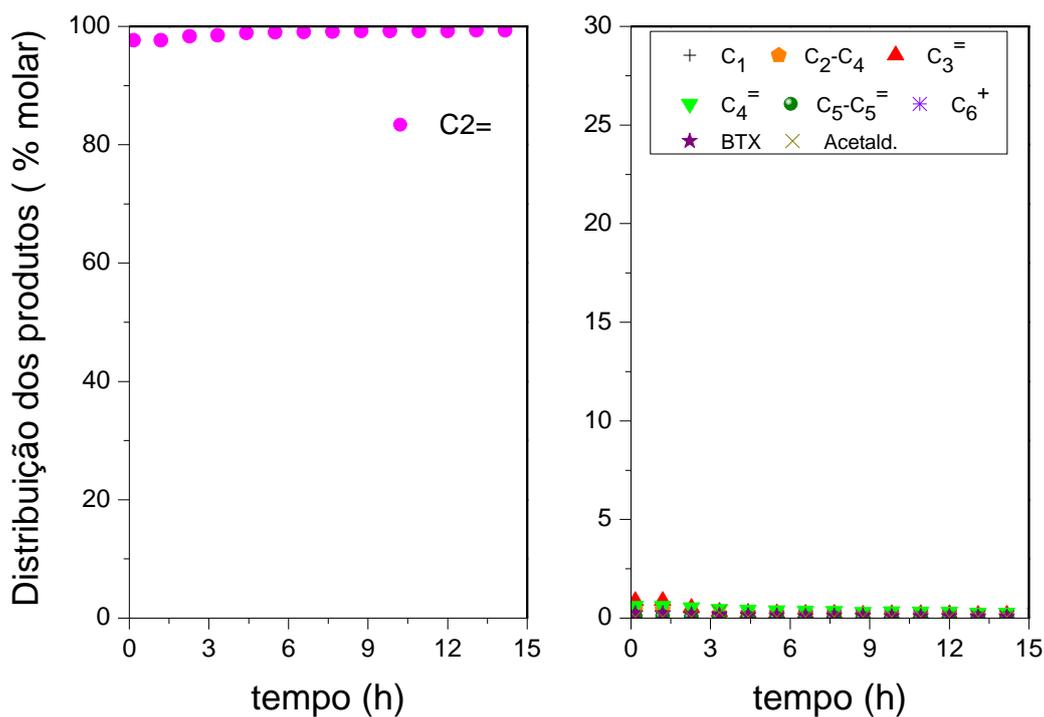


Figura 4.2.36: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 2Mo₂C/HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

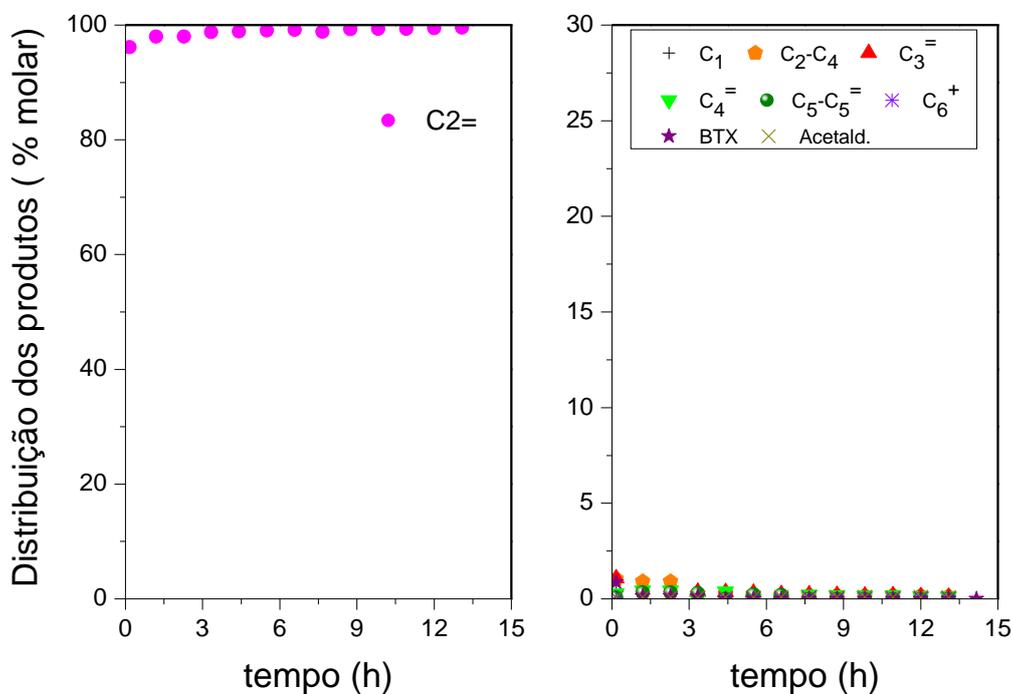


Figura 4.2.37: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 5Mo₂C/HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

A análise das Figuras 4.2.30 e 4.2.31 (HZSM-5 e 1Mo₂C/HZSM-5, respectivamente), mostra que a incorporação de carbeto de molibdênio à zeólita reduziu a formação de propeno nos instantes iniciais de reação (t = 10 min), enquanto que a formação de eteno aumentou. A formação de butenos, parafinas (C₂-C₄) e aromáticos não foi alterada. Com o aumento do tempo de reação, para a amostra 1Mo₂C/HZSM-5, a formação de propeno, butenos e parafinas (C₂-C₄) experimentou um leve crescimento e, em seguida, diminuiu continuamente ao longo da reação, comportamento inverso foi observado para a formação de eteno o qual atingiu cerca de 90 % do total de produtos formados ao final de 15 h de reação. Para as amostras 2Mo₂C/HZSM-5 e 5Mo₂C/HZSM-5, os perfis de distribuição de produtos foram semelhantes, porém o aumento do teor de Mo₂C levou a um aumento na formação de eteno em detrimento da formação de compostos com três ou mais átomos de carbono. Segundo BARTHOS *et al.* (2006) a água formada durante a conversão de etanol em hidrocarbonetos pode interagir com o Mo₂C convertendo-o em oxicarbeto, o que conduz à diminuição da atividade desidrogenante, reduzindo a formação de aromáticos.

Os resultados para o carbeto de molibdênio suportado na HMCM-22 (Figuras 4.2.35 a 4.2.37) quando comparados aos da HMCM-22 original (Figura 4.2.34) revelaram que, independente do teor de carbeto de molibdênio empregado, o eteno foi o principal produto formado durante todo o tempo de reação estudado.

Nas condições analisadas, os diferentes teores de carbeto de molibdênio suportados tanto na HZSM-5 (Figuras 4.2.31 a 4.2.33) quanto na HMCM-22 (Figuras 4.2.35 a 4.2.37) não favoreceram a formação de aromáticos. Segundo BARTHOS *et al.* (2006) que estudaram o carbeto de molibdênio suportado na zeólita HZSM-5 e seu efeito na reação de transformação de etanol, a redução da velocidade espacial aumenta a seletividade a aromáticos e diminui a formação de eteno, indicando que os compostos aromáticos seriam oriundos de processos secundários gerados a partir do eteno.

Como nas condições estudadas (WHSV = 6,5 g_{EtOH} g_{cat.}⁻¹ h⁻¹) não se observou um incremento na formação de aromáticos, foi necessária a realização de testes adicionais empregando-se condições experimentais semelhantes às empregadas por BARTHOS *et al.* (2006) e que foram: temperatura de reação de 500 °C, pressão parcial de etanol de 0,12 atm e velocidade espacial de 2,1 g_{EtOH} g_{cat.}⁻¹ h⁻¹. As amostras 2Mo₂C/HZSM-5, 5Mo₂C/HZSM-5, 2Mo₂C/HMCM-22 e 5Mo₂C/HMCM-22 foram escolhidas para realização desses testes catalíticos tendo em vista os seus resultados de quimissorção de CO. O número de sítios ativos dessas amostras foi relativamente maior quando comparado com os das amostras 1Mo₂C/HZSM-5 e 1Mo₂C/HMCM-22.

As Figuras 4.2.38 a 4.2.43 mostram a distribuição dos produtos em função do tempo de reação para as amostras 2Mo₂C/HZSM-5, 5Mo₂C/HZSM-5, 2Mo₂C/HMCM-22 e 5Mo₂C/HMCM-22. Nas condições estudadas, a conversão de etanol foi completa durante as 15 h.

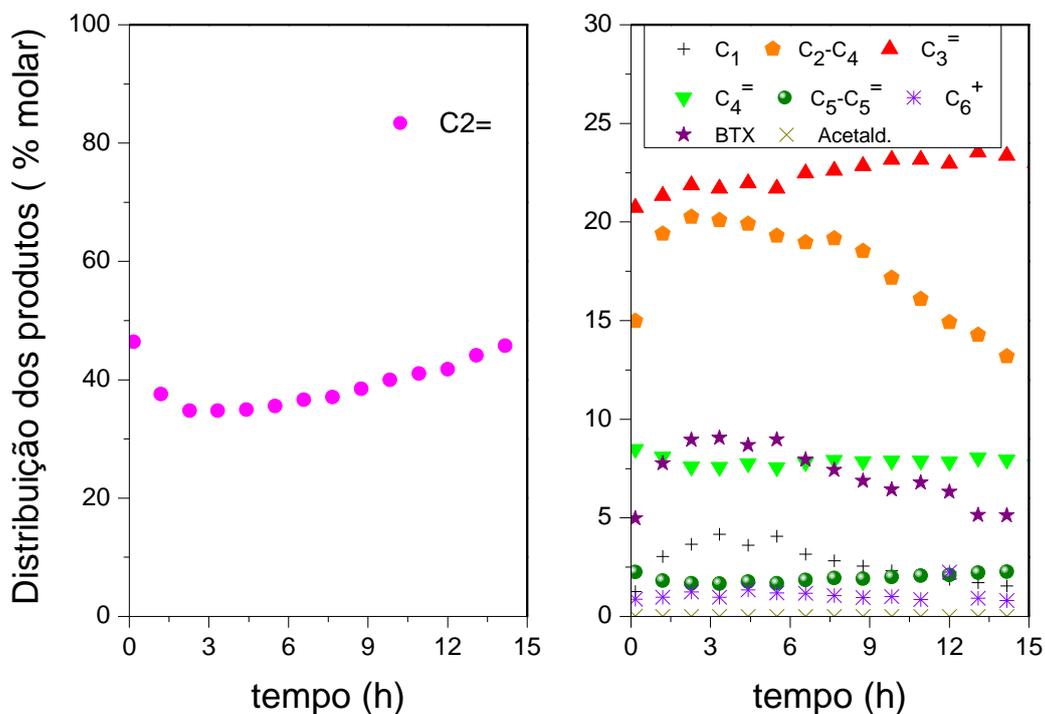


Figura 4.2.38: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 2,1 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

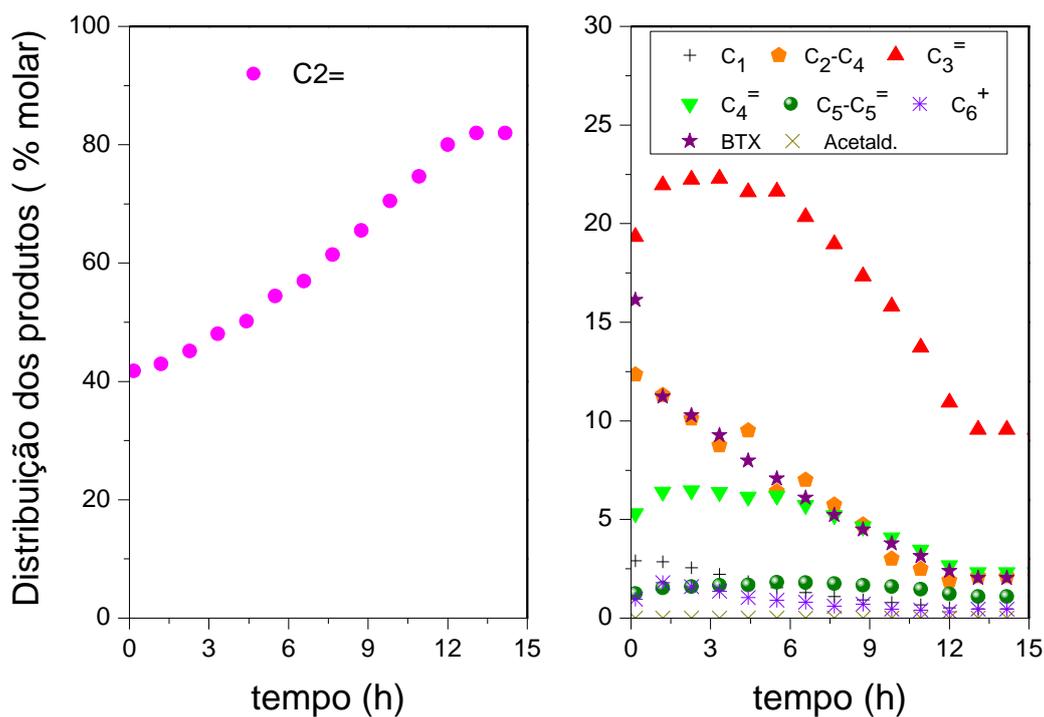


Figura 4.2.39: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 2Mo₂C/HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 2,1 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

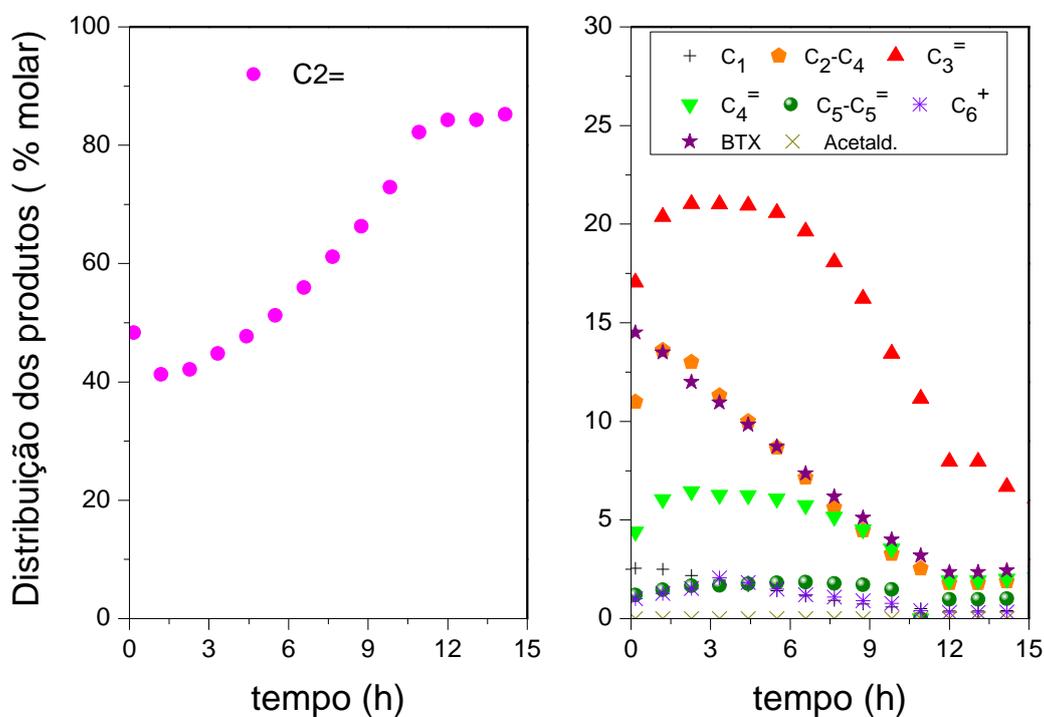


Figura 4.2.40: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 5Mo₂C/HZSM-5 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 2,1 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

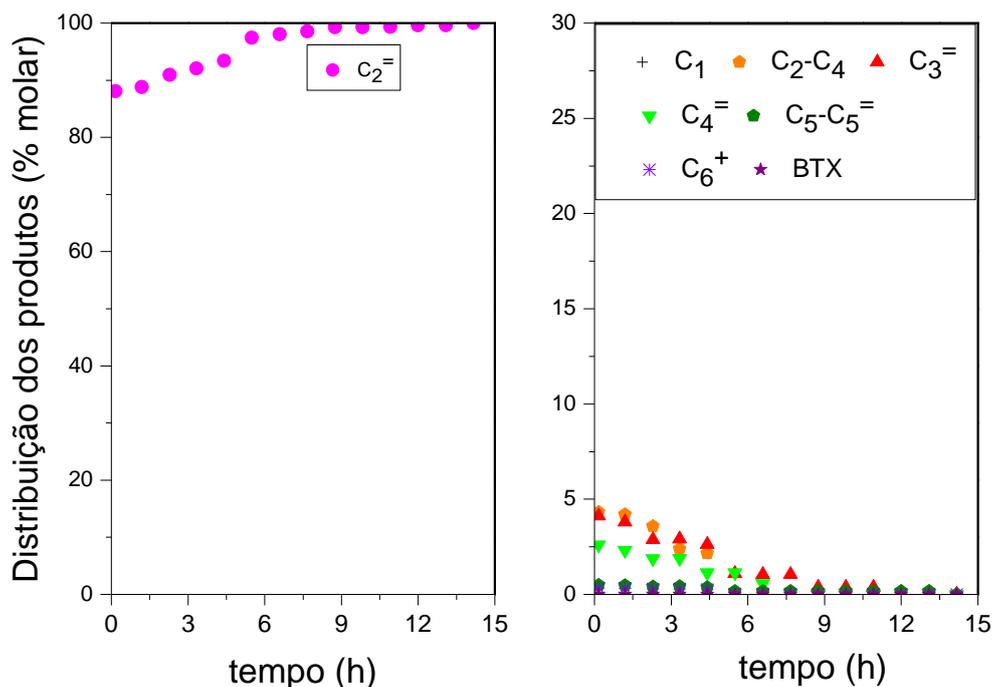


Figura 4.2.41: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 2,1 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

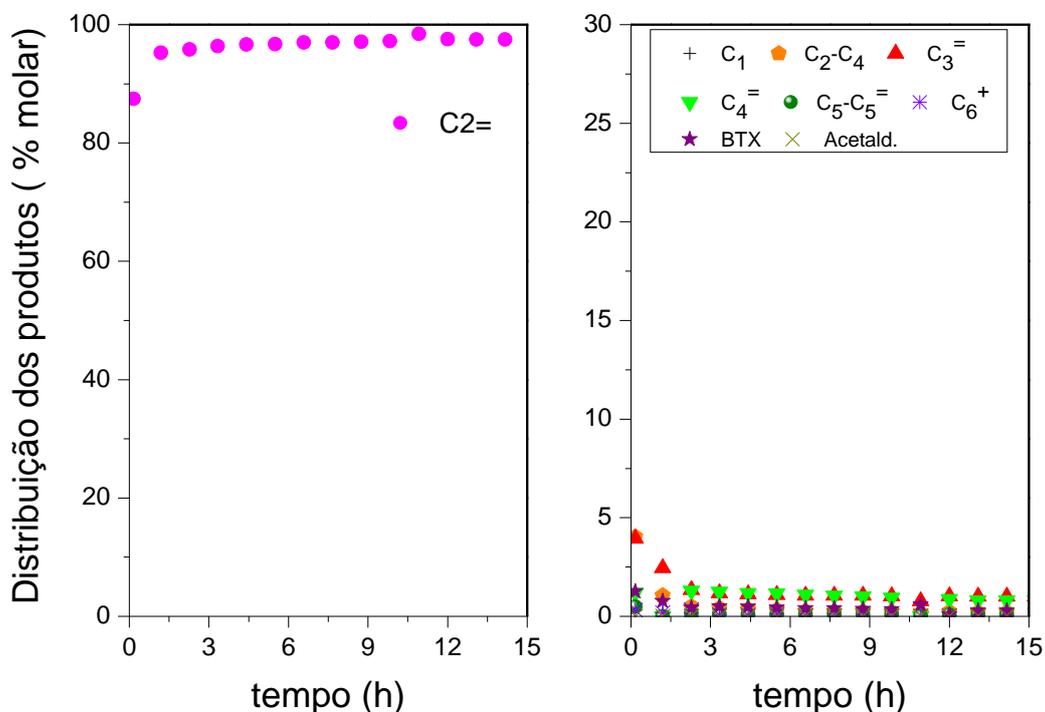


Figura 4.2.42: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 2Mo₂C/HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 2,1 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

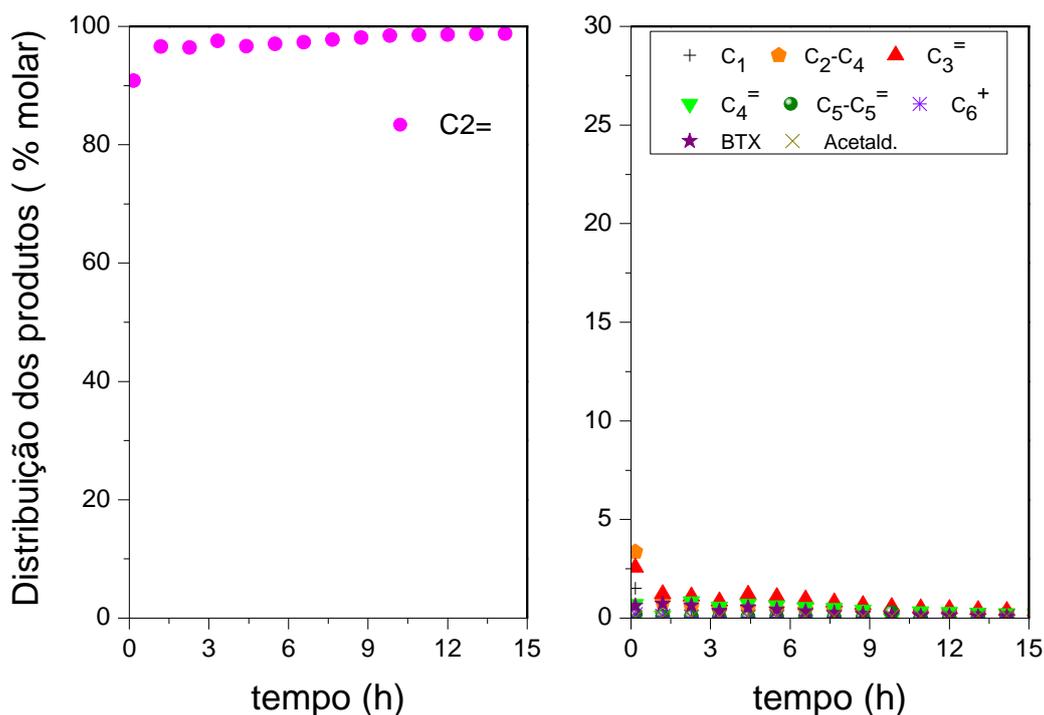
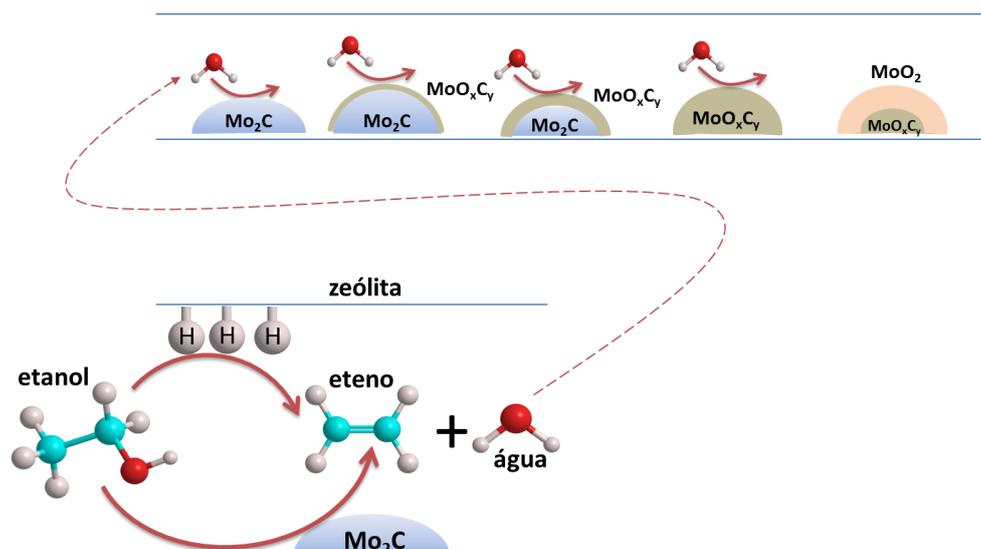


Figura 4.2.43: Distribuição dos produtos em função do tempo de reação para a amostra 5Mo₂C/HMCM-22 ($X_{\text{EtOH}} = 100\%$, $\text{WHSV} = 2,1 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ h}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$).

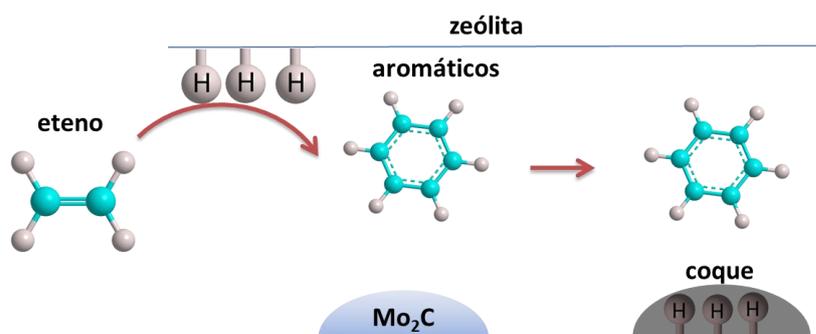
A comparação da distribuição dos produtos formados na conversão de etanol para as amostras HZSM-5 e 2Mo₂C/HZSM-5 (Figuras 4.2.38 e 4.2.39, respectivamente) mostrou que a incorporação de Mo₂C favoreceu a formação de aromáticos no início da reação ($t = 10 \text{ min}$) às expensas de eteno. Durante as três primeiras horas de reação, a formação de propeno e butenos aumentou, passou por um máximo (em 3 h) e, em seguida decresceu. Com o progresso da reação, a formação de aromáticos e parafinas (C₂-C₄) decresceu de forma contínua e acentuada, enquanto que a formação de eteno teve um comportamento inverso, atingindo um valor máximo em 15 h de reação. Tais resultados, aliados aos obtidos empregando velocidade espacial de $6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Figuras 4.2.32 e 4.2.33), sugerem com base nas observações experimentais, que as seguintes etapas poderiam estar ocorrendo nos sítios ativos do carbeto de molibdênio suportado em zeólita:

Etapa 1: Desidratação do etanol



Nas condições estudadas (500 °C), a conversão do etanol (C₂H₅OH) em eteno (C₂H₄) ocorreria tanto nos sítios ácidos presentes no suporte quanto nos sítios ativos do carbeto de molibdênio conforme ilustrado na Etapa 1.

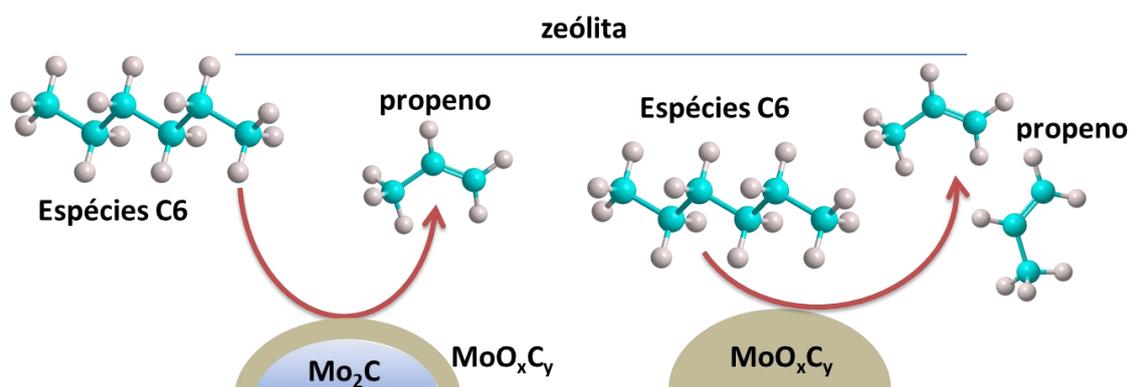
Etapa 2: Aromatização do eteno



O eteno, uma vez formado, reagiria nos sítios ácidos fortes presentes no suporte levando à formação de aromáticos através de reações sucessivas de oligomerização, ciclização, aromatização e transferência de hidretos (BARTHOS *et al.*, 2006; SZÉCHÉNYI *et al.*, 2006; BARTHOS e SOLYMOSI, 2005). Da análise da Figura 4.2.39 nota-se que a formação de aromáticos e parafinas C₂-C₄ diminuiu com o tempo de reação devido à provável desativação sofrida pelos sítios ácidos fortes. Essa

desativação seria resultante da formação de moléculas volumosas precursoras de coque que poderiam bloquear ou recobrir os sítios ácidos fortes presentes nos canais da zeólita e, dessa forma, conduziriam à diminuição gradativa dos compostos aromáticos.

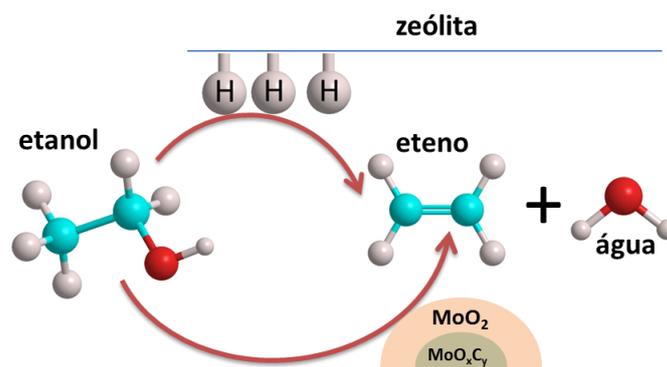
Etapa 3: Craqueamento de olefinas C6



Uma parte das espécies oligomerizadas a partir do eteno na etapa 2 seria transformada em olefinas maiores (C6) as quais poderiam sofrer reações posteriores de craqueamento na superfície do oxicarbeto levando à formação de propeno (INGRAM e LANCASHIRE,1995). YAN *et al.* (1999) avaliaram o efeito da adição pequenas quantidades de oxigênio na aromatização do metano empregando carbeto de molibdênio suportado em zeólita HZSM-5. Os autores verificaram que a oxidação do carbeto de molibdênio leva à formação de um catalisador ativo ($\text{MoO}_x\text{C}_y/\text{HZSM-5}$) para o emprego na reação de aromatização do metano.

Assim, a água formada na etapa de desidratação do etanol reagiria nos sítios ativos do carbeto de molibdênio oxidando-o a oxicarbeto (MoO_xC_y) que recobriria lentamente a superfície do Mo_2C ao longo da reação. O ponto de máximo de formação seria alcançado em aproximadamente três horas de reação (Figura 4.2.39), onde ocorreu a maior formação de propeno.

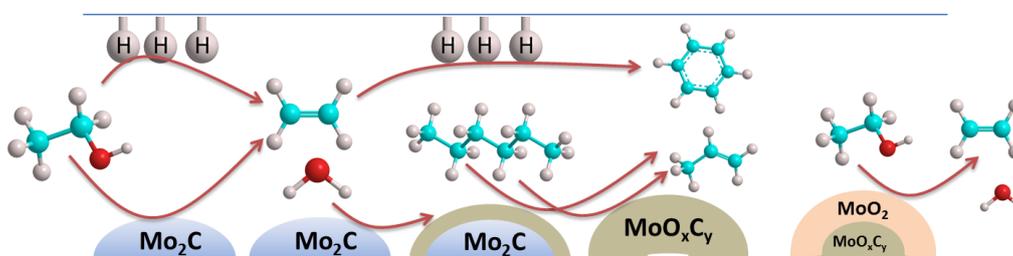
Etapa 4: Desidratação do etanol



Com o progresso da reação, a formação de propeno e butenos decresceu de forma contínua e acentuada. Tal decréscimo seria associado transformação da fase ativa do oxycarbeto resultando em dióxido de molibdênio conforme ilustrado na Etapa 1.

A hipótese sugerida da transformação do MoO_xC_y em MoO₂ seria justificada pelo aumento contínuo da formação de eteno que atingiu, após 15 h de reação, um valor percentual superior ao da zeólita pura (Etapa 4). Esse resultado sugere que o MoO₂ é ativo na reação de desidratação do etanol.

Etapa 5: Resumo das etapas



Em resumo, foi observado, conforme ilustrado na Etapa 5, que a desidratação do etanol pode ocorrer tanto nos sítios ácidos da zeólita quanto nos sítios do carbeto de molibdênio e, em seguida, o eteno formado reagiria nos sítios ácidos fortes presentes na zeólita originando a formação de aromáticos e espécies C₆. Essas espécies, que segundo OIKAWA *et al.* (2006) seriam íons carbênio com seis átomos de carbono, se transformariam por craqueamento nas olefinas C₃-C₄ nos sítios do oxycarbeto que, ao longo da reação, é continuamente transformado em MoO₂. Após 15 h de reação, o eteno seria o principal produto formado tendo em vista que este poderia ser gerado da contribuição de dois tipos de sítios: os sítios ácidos do suporte e os sítios ativos do dióxido de molibdênio provenientes da transformação do oxycarbeto.

Continuando a análise das Figuras 4.2.39 e 4.2.40, ao se comparar as amostras 2Mo₂C/HZSM-5 e 5Mo₂C/HZSM-5, observa-se que, no início da reação (t = 10 min), a formação de aromáticos foi de aproximadamente 16 e 14 %, respectivamente. Tendências similares às observadas no presente trabalho foram descritas por BARTHOS *et al.* (2006) ao estudarem a reação de transformação do etanol em aromáticos empregando o catalisador 2 %Mo₂C/HZSM-5 (SAR = 80) à temperatura de 500 °C, pressão parcial de etanol igual a 0,08 atm e velocidade espacial igual a 1,18 h⁻¹. Os autores verificaram que incorporação do Mo₂C à zeólita aumentou de 11 para 21 % a seletividade a aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos) quando comparada à zeólita pura. Com base nos resultados, sugeriram que o Mo₂C atuaria como um agente desidrogenante resultando em diferentes intermediários, alílicos e espécies do tipo C_xH_y. Tais espécies uma vez formadas seriam convertidas a aromáticos por migração para os sítios ácidos fortes da zeólita.

Outro trabalho conduzido pelo mesmo grupo (SZÉCHÉNYI *et al.*, 2006) revelou que o Mo₂C mássico empregado na conversão de etanol (à temperatura de reação de 500 °C, pressão parcial de etanol de 0,08 atm e velocidade espacial de 1,18 h⁻¹) foi seletivo à formação de eteno, não tendo sido observada a formação de aromáticos. Também foram detectados entre os produtos formados metano, etano, propeno, butenos e acetaldeído. Por outro lado, quando o Mo₂C foi suportado na zeólita HZSM-5 observou-se a formação de aromáticos, porém não de acetaldeído.

Com relação à distribuição dos produtos formados em função do tempo de reação, Figuras 4.2.39 e 4.2.40, é possível verificar que as mesmas apresentam perfis de distribuição similares, principalmente em relação à formação de aromáticos. Considerando os resultados obtidos por quimissorção de CO (item 4.1.2.7), esperar-se-ia uma maior formação de aromáticos para amostra 5Mo₂C/HZSM-5 tendo em vista seu maior número de sítios ativos, porém as duas amostras empregadas resultaram em percentuais molares de aromáticos semelhantes o que poderia ser explicado por uma limitação termodinâmica de equilíbrio.

O carbeto de molibdênio suportado na HMCM-22, independente do teor, não favoreceu a formação de aromáticos, sendo os catalisadores seletivos apenas para a formação de eteno nas condições estudadas. Embora o grau de dispersão de molibdênio suportado na HMCM-22, evidenciado por DRS (item 4.1.2.4.), tenha sido maior quando comparado à HZSM-5 tal resultado não influenciou na distribuição dos produtos.

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho e os reportados na literatura, pode-se supor que a rota da reação de transformação do etanol em

hidrocarbonetos catalisada por carbeto de molibdênio se processa por um mecanismo diferente quando comparado à zeólita pura. A reação ocorreria por um mecanismo bifuncional no qual os sítios ativos da reação são o molibdênio (na forma de carbeto) e os sítios ácidos da zeólita. Poucas pesquisas têm sido realizadas na proposição de rotas reacionais para este tipo de catalisador na reação de conversão de etanol em hidrocarbonetos. Embora a proposição de uma possível rota reacional deva ser vista com ressalvas, tendo em vista que não foram realizados estudos *in situ* para complementar as informações obtidas, a seguinte hipótese pode ser levantada na provável rota para a conversão de etanol em aromáticos catalisada por carbeto de molibdênio suportado em zeólita: nas condições estudadas (500 °C), a transformação do etanol em aromáticos ocorreria mediante os sítios ativos do carbeto de molibdênio conduzindo à formação de eteno os quais poderiam sofrer as reações de oligomerização, ciclização, aromatização e transferência de hidretos nos sítios ácidos fortes presentes na zeólita levando à formação de aromáticos (BARTHOS *et al.*, 2006; SZÉCHÉNYI *et al.*, 2006; BARTHOS e SOLYMOSI, 2005).

A elevada seletividade a eteno observado em todo intervalo de tempo estudado para o Mo₂C suportado na HMCM-22 indica que as propriedades ácidas presentes no suporte desempenharam um papel fundamental na distribuição dos produtos. Foi visto que a densidade total de sítios ácidos bem como a força dos sítios são inferiores para esse suporte quando comparados à HZSM-5 (Tabela 4.1.4). Aliado a isso, sabe-se que a incorporação de carbeto de molibdênio diminui ainda mais a acidez do suporte (BARTHOS e SOLYMOSI, 2005). Tais fatores, quando associados à localização dos sítios ácidos presentes na estrutura da HMCM-22, seriam a possível explicação para justificar os resultados obtidos. Assim, os resultados obtidos estão de acordo com os apresentados no item 4.2.2 de que os sítios ácidos fortes presentes na HMCM-22 estão localizados nas grandes cavidades; deste modo as espécies intermediárias (eteno) uma vez formadas poderiam até reagir nesses sítios para formar os compostos aromáticos volumosos (coque), porém esses ficariam retidos no interior das grandes cavidades, já que a abertura das mesmas é formada por anéis de 10 membros (4,0 x 5,4 Å), direcionando a reação à formação de eteno.

Desta forma, os testes catalíticos realizados mostraram que, dentre os suportes empregados na incorporação do carbeto de molibdênio, a HZSM-5 foi a mais seletiva à formação de aromáticos. Esses resultados sugerem que tanto as propriedades ácidas quanto a estrutura porosa do suporte influenciam de forma significativa a distribuição dos produtos.

Capítulo 5

Conclusões

O efeito das condições operacionais (temperatura de reação, pressão parcial de etanol e velocidade espacial) na reação de transformação do etanol em hidrocarbonetos foi avaliado sobre a zeólita HZSM-5. Os resultados obtidos confirmaram que as condições operacionais empregadas influenciam o rendimento a propeno e aromáticos. Considerando-se o propeno e os aromáticos BTX como os produtos de principal interesse no presente trabalho, duas condições experimentais podem ser destacadas: (i) para a obtenção das olefinas leves, particularmente o propeno, com maior rendimento, a condução da reação a 500 °C, empregando-se pressão parcial de etanol igual a 0,12 atm e velocidade espacial igual a $6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$; (ii) para a obtenção do maior rendimento em aromáticos BTX, a reação processada a 500 °C, empregando-se pressão parcial de etanol igual a 0,12 atm e velocidade espacial igual a $0,65 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat.}}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

A comparação do desempenho das zeólitas com diferentes características ácidas e estruturais (HZSM-5, HZSM-5(AO), HMCM-22, MCM-22 (AO) e HITQ-2) foi avaliada na condição que favoreceu a formação de propeno. Todas mostraram-se ativas para a conversão de etanol, sendo o eteno a principal olefina formada. Dentre as zeólitas estudadas, a HZSM-5 apresentou as características ácidas e estruturais mais favoráveis à transformação do etanol em olefinas leves, com favorecimento ao propeno.

Adicionalmente, as zeólitas HZSM-5 e HMCM-22 foram comparadas nas condições mais favoráveis para a formação de aromáticos, tendo ficado claro também que a estrutura porosa exerce um papel importante sobre a seletividade da reação. As zeólitas HZSM-5 e HMCM-22 mostraram-se ativas para a conversão do etanol, sendo a primeira seletiva a eteno, propeno, butenos, parafinas (C₂-C₄) e BTX. Já para a segunda o eteno foi o principal produto formado ($\approx 70 \%$), sendo as parafinas C₂-C₄, o propeno, os butenos e os BTX produzidos em menor quantidade. As medidas de teor de carbono depositado ao final da reação e os espectros Raman destas espécies confirmaram que, apesar da HZSM-5 apresentar maior densidade de sítios ácidos totais e de sítios ácidos fortes, o que deveria favorecer à formação de coque, este foi severamente restringida pela estrutura porosa da zeólita.

Os estudos da reação empregando as técnicas de dessorção à temperatura programada de etanol (TPD de etanol) e espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho (DRIFTS *in situ*) para acompanhamento das espécies adsorvidas na superfície das zeólitas HZSM-5 e HMCM-22 confirmaram que, independente das diferenças nas suas propriedades ácidas e estruturais, a adsorção do etanol se dá de modo idêntico e as mesmas rotas reacionais são observadas, ou seja, a baixas temperaturas ocorre preferencialmente a formação do éter etílico, via desidratação intermolecular, e a partir deste forma-se o eteno, enquanto que em temperaturas mais altas observa-se a conversão direta do etanol em eteno por desidratação simples.

O acompanhamento da reação *in situ* por DRIFTS das cinco zeólitas (HZSM-5, HZSM-5 (AO), HMCM-22, HMCM-22 (AO) e HITQ-2) foi realizado na mesma temperatura dos testes catalíticos (500 °C). Os resultados obtidos para as amostras HZSM-5 e HMCM-22 confirmaram as tendências apontadas pelas análises por espectroscopia Raman dos catalisadores pós-reação que indicaram formação mais significativa de coque no caso da HMCM-22. A comparação das amostras HMCM-22, HITQ-2 e HMCM-22 (AO) revelou que, diferentemente da HZSM-5, desde o início da reação uma grande quantidade de sítios deixa de ser acessível ao reagente por estar bloqueada pelas moléculas de coque. De acordo com os testes catalíticos pode-se concluir que a formação do eteno não foi afetada pela formação de coque, o que foi confirmada pelos resultados de DRIFTS reforçando assim a proposta de que os sítios ativos para a conversão de etanol em eteno estariam localizados nos canais sinuosos bidimensionais com abertura formada por anéis de 10 membros (4,1 x 5,1 Å) nos quais a formação de coque sofre severas restrições estéricas. Por outro lado, as moléculas de coque são formadas nos sítios ácidos fortes localizados nas supercavidades cilíndricas (18 x 7 Å), acessíveis através de anéis de 10 membros, no caso das amostras HMCM-22 e HMCM-22 (AO), e nas semicavidades abertas com o formato de meia taça (½ taças externas). Para a amostra HITQ-2 as moléculas de coque formam-se apenas nas ½ taças externas, já que a mesma não possui o sistema de canais formado pelas grandes cavidades.

De modo a favorecer a produção de aromáticos, foram incorporados três teores de carbeto de molibdênio (1, 2 e 5 %) às zeólitas HZSM-5 e HMCM-22. O desempenho catalítico foi avaliado em duas velocidades espaciais 6,5 e 2,1 $\text{g}_{\text{EtOH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$, mantendo-se fixa a pressão parcial de etanol (0,12 atm) e a temperatura de reação de (500 °C). Foi verificado que a diminuição na velocidade espacial favorece a formação de aromáticos. Para velocidades de 2,1 $\text{g}_{\text{EtOH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$, as amostras 2Mo₂C/HZSM-5 e 5Mo₂C/HZSM-5 apresentaram a maior formação de aromáticos,

enquanto que no carbeto de molibdênio suportado na HMCM-22, independente do teor, não houve formação de aromáticos.

Capítulo 6

Sugestões

Visando dar continuidade a este trabalho sugere-se:

- Investigar o papel dos intermediários da reação para o carbeto de molibdênio suportado na zeólita HZSM-5 empregando técnicas de DRIFTS e TPD de etanol;
- Estudar a reação do etanol catalisada pelo Mo_2C mássico ou suportado em carbono (suporte inerte) visando confirmar as etapas reacionais promovidas pelos sítios ácidos;
- Comparar as rotas reacionais de conversão do etanol e do metanol em hidrocarbonetos catalisada por zeólitas, através de técnicas de DRIFTS e TPD, de modo a investigar o papel desempenhado pelos intermediários da reação;
- Caracterizar o coque depositado nas zeólitas (HZSM-5, HMCM-22 e HITQ-2) ao longo da reação por diferentes técnicas (ressonância paramagnética eletrônica (RPE), espectroscopia no infravermelho com adsorção de piridina, análise textural e CG-MS para determinação da composição química);
- Estudar o efeito da água na reação de transformação do etanol em hidrocarbonetos empregando como reagente o eteno através de adição de teores crescentes de água;
- Investigar as rotas reacionais de formação do propeno e dos hidrocarbonetos superiores através do estudo da reação de conversão do eteno catalisada pelas zeólitas estudadas.

Capítulo 7

Referências

- ABIQUIM. **Anuário da Indústria Química Brasileira - ano 2012**. São Paulo, 2013.
- AGUAYO, A. T., GAYUBO A. G., ATUTXA, A., OLAZAR, M., BILBAO, J., “Regeneration of a catalyst based on a SAPO-34 used in the transformation of methanol into olefins”, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, pp. 1082-1088, 1999b.
- AGUAYO, A. T., GAYUBO, A. G., TARRÍO, A. M., ATUTXA, A., BILBAO, J., “Study of operating variables in the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on an HZSM-5 zeolite”, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, pp. 211-216, 2002.
- AGUAYO, A. T., SANCHEZ DEL CAMPO, A. E., GAYUBO, A. G., TARRIO, A., BILBAO J., “Deactivation by coke of a catalyst based on a SAPO-34 in the transformation of methanol into olefins”, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 74, pp. 315-321, 1999a.
- ANUNZIATA, O. A., ORIO, O. A., HERRERO, E. R., LOPEZ, A. F., SUAREZ, A. R., “Conversion of fermentation products to aromatic hydrocarbons over zeolite-type HZSM-5 in one step”, **Applied Catalysis**, v.15, p. 235, 1985.
- AOAC – Association of Official Analytical Chemists, **Peer verified methods program: Manual on policies and procedures**, Arlington, VA, 1993.
- ASTM (American Standard for Testing Materials), **ASTM D 4626-95: Standard Practice for Calculation of Gas Chromatographic Response Factors**, Pensilvânia, 2005. (reaprovada em 2005)
- ASTM (American Standard for Testing Materials), **ASTM D4567-03: Standard Test Method for Single-Point Determination of Specific Surface Area of Catalysts and Catalyst Carriers Using Nitrogen Adsorption by Continuous Flow Method**, (reaprovada em 2013).
- ASTM (American Standard for Testing Materials), **D 6729 – 04: Standard Test Method for Determination of Individual Components in Spark Ignition**

Engine Fuels by 100 Metre Capillary High Resolution Gas Chromatography 1 (reaprovada em 2009).

- AYRAULT, P., DATKA, J., LAFORGE, S., MARTIN D., AND GUISET, M., "Characterization of the Internal and External Acidity of H-MCM-22 Zeolites", **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, pp.13755, 2004.
- BAERLOCHER, C., MCCUSKER, L. B., OLSON, D.H., **Atlas of zeolite framework types**, Elsevier. p.398, 2007.
- BALKRISHNAN, B., RAO, B. S., HEGDE, S.G., KOTASTHANE, A.N., KULKARNI, S.B., "Catalytic activity and selectivity in the conversion of methanol to light olefins", **Journal of Molecular Catalysis**, v.17, pp. 261-270, 1982.
- BARGER, P. Methanol to olefins (MTO) and beyond. in: GUISET, M., GILSON, J. P. (eds). **Zeolites for Cleaner Technologies**, Imperial College Press, p. 239, 2002.
- BARGER, P. T., LESCH, D. A., "Hydrothermal stability of SAPO-34 in the methanol-to-olefins process", **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 21, pp. 263-272, 1996.
- BARGER, P. T., VORA, B.V., PUJADO, P. R., "Converting natural gas to ethylene and propylene using the UOP/HYDRO MTO process". In: ANPO, M., ONAKA, M., YAMASHITA, H. (Orgs), **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.145, pp. 109-114, 2003.
- BARROS, Z. S., **Transformação do metanol em olefinas leves catalisadas por zeólitas HZSM-5**, Dissertação de M. Sc., UERJ/IQ/PPGEQ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- BARTHOS, R., BÁNSÁGI, T., ZAKAR, T. S., SOLYMOSI, F., "Aromatization of methanol and methylation of benzene over Mo₂C/ZSM-5 catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 247, pp. 368–378, 2007.
- BARTHOS, R., SOLYMOSI, F., "Aromatization of n-heptane on Mo₂C-containing catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 235, pp. 60-68, 2005.
- BARTHOS, R., SZECHENYI, A., SOLYMOSI, F., "Decomposition and aromatization of ethanol on ZSM-based catalysts", **The Journal of Physical Chemistry B**,

v. 110, pp. 21816-21825, 2006.

BINET, C., DATURI, M. LAVALLEY, J.-C., “IR Study of Polycrystalline Ceria Properties in Oxidised and Reduced States”, **Catalysis Today**, v. 50, pp.207-225, 1999.

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

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

BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social), “Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável”, **Organização BNDES e CGEE**, Rio de Janeiro, RJ, 2008.

BNDES (Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social), “Perspectivas de investimento na indústria em 2010-2013”, **Visão do Desenvolvimento**, n.79, 2010.

BOZZEL, J. J., PETERSEN, G. R., “Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates-the US Department of Energy’s “Top 10” revisited”, **Green Chemistry**, v. 12, pp. 525–728, 2010.

BUN, S., NISHIYAMA, S., TSURUYA S., MASAI, M., “Ethanol conversion over ion-exchanged ZSM-5 zeolites”, **Applied Catalysis**, v.59, pp.13-29, 1990.

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

CAMBLOR, M. A., A. CORMA, M.J. DIAS-CABANAS, “Synthesis and Structural Characterization of MWW Type Zeolite ITQ-1, the Pure Silica Analog of MCM-22 and SSZ-25”, **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102. pp 44–51, 1998.

CHANG, C. D, SILVESTRI, A. J. The conversion of methanol and other O-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts. **Journal of Catalysis**, v.

- 47, n° 2, pp. 249-259, 1977.
- CHANG, C.D, LANG, W.H. US Patent No. 4.025.576, 1977.
- CHAUDHURI, S. N., HALIK, C., LERCHER, J. A., "Reactions of ethanol over HZSM-5", **Journal of Molecular Catalysis**, v. 62, p.289, 1990.
- CHEMSYSTEMS, Alternative Routes to propylene, 2010.
- CHEMSYSTEMS, Petrochemical markets dynamics, 2009.
- CHEMSYSTEMS. PERP Program: Alternative routes to propylene. 2010c.
- CHEMSYSTEMS. PERP Program: Ethanol. 2010a.
- CHEMSYSTEMS. PPE Program: Petrochemical Markets Dynamics Feedstocks. 2010b.
- CHEMSYSTEMS. PPE Program: Petrochemical Markets Dynamics Olefins. 2009a.
- CHEN, J. Q., BOZZANO, A., GLOVER, B., FUGLERUD, F., KVISLE, S., "Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process", **Catalysis Today**, v. 106, pp. 103-107, 2005.
- CHEN, J. Q., VORA, B. V., PUJADÓ, P. R., GRONVOLD, Å., FUGLERUD, T., "Most recent developments in ethylene and propylene production from natural gas using the UOP/Hydro MTO process". In: ANPO, M., ONAKA, M., YAMASHITA, H. (Orgs), **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.145, p. 109-114, 2004.
- CHEN, L., LIN, L., XU, Z., et al., "Dehydro-oligomerization of Methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 Catalyst", **Journal of Catalysis**, v.157, pp.190-200, 1995.
- CHENG, L., YE, X. P., "A DRIFTS study of catalyzed dehydration of alcohols by alumina-supported heteropoly acid", **Catalysis Letters**, v. 130, pp. 100-107, 2009.
- CHENG, L., YE, X. P., "A DRIFTS study of catalyzed dehydration of alcohols by alumina-supported heteropoly acid", **Catalysis Letters**, v.13, pp.100-107, 2009.

- CHENG, M., TAN, D. and BAO, X., "Oriented Growth of MCM-22 Zeolite Films", **Chemical Communications**, pp. 1713-1714, 2000.
- CHICA, A., SAYAS, S., "Effective and stable bioethanol steam reforming catalyst based on Ni and Co supported on all-silica delaminated ITQ-2 zeolite", **Catalysis Today**, v.146, pp. 37-43, 2009.
- CHOUDHARY, V. R., NAYAK, V. S., "Conversion of alcohols to aromatics on HZSM-5: influence of ratio and degree of cation exchange on product distribution", **Zeolites**, v.5, pp. 325, 1985.
- CHOUDHARY, V. R., SANSARE, S. D., "Conversion of ethanol to aromatics on HZSM-5 in a pulse microreactor", **Applied Catalysis**, v.10, pp.147, 1984.
- CHUA, Y. T., STAIR, P. C., "An ultraviolet Raman spectroscopic study of coke formation in methanol to hydrocarbons conversion over zeolite H-MFI", **Journal of Catalysis**, v.213, pp. 39-46, 2003.
- CMAI (Chemical Market Associates, INC), 2009.
- CORMA, A., CORELL, C., PEREZ-PARIENTE, J., "Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite", **Zeolites**, v.15, pp.2-8, 1995.
- CORMA, A., CORELL, C., PEREZ-PARIENTE, J., "Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite", **Zeolites**, v.15, pp.2-8, 1995.
- CORMA, A., DIAZ, U., FORNES, V., GUIL, J. M., MARTINEZ-TRIGUERO, J., CREYGHTON, E. J., "Characterization and catalytic activity of MCM-22 and MCM-56 compared with ITQ-2", **Journal of Catalysis**, v. 191, pp. 218-224. 2000.
- CORMA, A., FORNÉS, V., GUIL, J.M., PERGHER, S. B., MAESEN, TH. L. M., BUGLASS, J.G., "Preparation, characterisation and catalytic activity of ITQ-2, a delaminated zeolite", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 38, pp. 301-309, 2000.
- CORMA, A., FORNÉS, V., KOLODZIEJSKI, W., TRIGUERO, J.M., "Orthophosphoric Acid Interactions with Ultrastable Zeolite Y: Infrared and NMR Studies", **Journal of Catalysis**, v.145, pp. 27-36, 1994.

- CORMA, A., FORNÉS, V., MARTÍNEZ-TRIGUERO, J., AND PERGHER, S. B. "Delaminated zeolites: combining the benefits of zeolites and mesoporous Materials for Catalytic Uses", **Journal of Catalysis**, v.186, pp.57–63, 1999.
- COSTA, E., UGUINA, A., AGUADO, J., HERNANDEZ, P. J., "Ethanol to gasoline process: effect of variables, mechanism, and kinetics", **Industrial and Engineering Chemistry, Product Research and Development**, v.24, pp.239, 1985.
- DAHLHOFF, G., BARSNICK, U. HÖLDERICH, B. W. F., "The use of MCM-22 as catalyst for the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam", **Applied Catalysis A: General**, v. 210, pp. 83-95, 2001.
- DCAA/SPA/ MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Anuário estatístico de agroenergia 2012**, Secretaria de Produção e Agroenergia, Brasília: MAPA/ACS, 2013.
- DECANIO, E. C., BRUNO, J. W., NERO, V.P., EDWARDS, J. C., "²⁷Al NMR, FT-IR and ethanol-¹⁸O TPD characterization of fluorided alumina", **Journal of Catalysis**, v.140, pp. 84-102, 1993.
- DEHERTOG, W. J. H., FROMENT, G.F., "Production of light alkenes from methanol on ZSM-5 catalysts", **Applied Catalysis**, v. 71, p. 153-165, 1991.
- DEROUANE, E. G., NAGY, J. B., DEJAIFVE, P., VAN HOOFF, J. H. C., SPEKMAN, B. P. VÉDRINE, J. C., NACCACHE, C., "Elucidation of the mechanism of conversion of methanol and ethanol to hydrocarbons on a new type of synthetic zeolite", **Journal of Catalysis**, v.53, pp. 40-55, 1978.
- DEROUANE-ABD HAMID, S.B., ANDERSON, J.R., SCHIDIT, I., BOUCHY, C., JACOBSEN, C.J.H. e DEROUANE, E.G., "Effect of the activation procedure on the performance of Mo/H-MFI catalysts for the non-oxidative conversion of methane to aromatics", **Catalysis Today**, v.63, p. 461-469, 2000.
- DIAZ, U., FORNES, V., CORMA, A., "On the mechanism of zeolite growing: crystallization by seeding with delayered zeolites", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 90, pp. 73-80, 2006.
- DU, H., KALYANARAMAN, M., B, CAMBLOR, M. A., OLSON, D. H., "Hydrocarbon

- sorption properties of pure silica MCM-22 type zeolite”, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 40, pp.305-312, 2000.
- DUMITRIU, E., MELONI, D., MONACI, R., SOLINAS, V., “Liquid-phase alkylation of phenol with t-butanol over various catalysts derived from MWW-type precursors”, **Comptes Rendus Chimie**, v. 8, pp. 441-456, 2005.
- EL-KATATNY, E., HALAWY, S. A., MOHAMED, M. A., ZAKI, I., “Recovery of ethene-selective $\text{FeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ethanol dehydration catalyst from industrial chemical wastes. **Applied Catalysis A: General**, v. 199, pp. 83-89, 2000.
- Empresa de Pesquisa Energética - EPE. **Balço Energético Nacional 2013: Ano base 2012**, Rio de Janeiro: EPE, 2013.
- EPE (Empresa de pesquisa Energética). Perspectiva para o etanol brasileiro, **Cadernos de energia EPE**, (Coord. Mauricio Tiomno Tolmasquim), 2008.
- FERNANDES, L. D., **Influência de desaluminizações cíclicas sobre as propriedades da mordenita**, Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1992.
- FINOCCHIO, E., DATURI, M., BINET, C., A., LAVALLEY, J-C., BLANCHARD, G., “Thermal evolution of the adsorbed methoxy species on $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ solid solution samples: a FT-IR study”, **Catalysis Today**, v. 52, P. 53-63, 1999.
- FRONTERA, P., TESTA F., AIELLO, R., CANDAMANO, S., NAGY J. B., “Transformation of MCM-22(P) into ITQ-2: The role of framework aluminium”, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.106, pp. 107–114, 2007.
- FRONTERA, P., TESTA F., AIELLO, R., NAGY, J. B., “The behaviour of the framework aluminium during ITQ-2 formation from MCM-22(P)”, **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 158, pp. 271-278, 2005.
- GIANNETTO, P. G., **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales**, Ed. Innovación Tecnológica, Caracas, Venezuela, p.171,1990.
- GIUDICI, R., KOUWENHOVEN, H.W. AND PRINS, R., “Comparison of nitric and oxalic acid in the dealumination of mordenite”, **Applied Catalysis A**, v. 203, pp.101-110, 2000.

- GOLAY, S., DOEPPER, R., RENKEN, A., "In-situ characterisation of the surface intermediates for the ethanol dehydration reaction over γ -alumina under dynamic conditions", **Applied Catalysis A: Gen.** v. 172, pp. 97-106, 1998.
- GOMES, L. G., SZKLO, A. S., MACHADO, G. V., Proc. **Rio Oil & Gas Conference**, Rio de Janeiro, 2006.
- GONZÁLEZ, M. D., CESTEROS, Y., SALAGRE P., "Comparison of dealumination of zeolites beta, mordenite and ZSM-5 by treatment with acid under microwave irradiation", **Microporous and Mesoporous Materials**, v.144, pp.162–170, 2011.
- GORA-MAREK, K., DATKA, J., "Acid properties of MCM-22 and delaminated ITQ-2 studied by IR spectroscopy", **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.158, pp.837-844, 2005.
- GRFA (The Global Renewable Fuels Alliance), 2010. Disponível em: http://www.globalrfa.org/pr_032110.php. Acesso em: 12 jun., 2010.
- GUINET, M., RAMÔA RIBEIRO, F., **Zeólitos: Um nanomundo a serviço da catálise**, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p.222, 2004.
- HENRIQUES, C. A., **Isomerização de xilenos sobre mordenitas. Estudo cinético da reação e caracterização do coque formado**, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1994.
- IDRISS, H., DIAGNE, C., HINDERMANN, J. P., KIENNEMANN, A., BARTEAU, M. A., "Reactions of acetaldehyde on CeO₂ and CeO₂-supported catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 155, pp. 219-237, 1995.
- INABA, M., MURATA, K., SAITO, M., TAKAHARA, I., "Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts", **Kinetics Catalysis Letters**, v.88, pp.135, 2006.
- INABA, M., MURATA, K., SAITO, M., TAKAHARA, I., "Production of olefins from ethanol by Fe-supported zeolite catalysts", **Green Chemistry**, v.9, p. 638, 2007.
- INGRAM, C.W., LANCASHIRE, R., "On the formation of C₃ hydrocarbons during the conversion of ethanol using HZSM-5 catalyst", **Catalysis Letters**, v.31,

pp.395-403, 1995.

IPEA (Instituto de Pesquisa Energética Aplicada), **Biocombustíveis no Brasil: Biodiesel e Etanol, Comunicados do IPEA**, n. 53, 2010.

JIANG, H., WANG, L., CUI, W. et al., "Study on the induction period of methane aromatization over Mo/HZSM-5: Partial reduction of Mo species and formation of carbonaceous deposit", **Catalysis Letters**, v. 57, pp. 95-102, 1999.

JINGFA, D., GUIRONG, Z., SHUZHONG, D., HAISHUI, P., HUAIMING, W. "Acidic properties of ZSM-5 zeolite and conversion of ethanol to diethyl ether", **Applied Catalysis**, v. 41, pp. 13-22. 1988.

KAEDING, W. W., BUTTER, S. A., "Production of chemicals from methanol: I. Low molecular weight olefins", **Journal of Catalysis**, v. 61, pp. 155-164, 1980.

KAEDING, W. W., CHU, C., WEINSTEIN, Y. B., BUTTER, S. A., "Selective alkylation of toluene with methanol to produce para-xylene", **Journal of Catalysis**, v. 67, pp. 159-174, 1981.

KAEDING, W. W., CHU, C., YOUNG, L. B., BUTTER, S., "Shape-selective reactions with zeolite catalysts: II. Selective disproportionation of toluene to produce benzene and p-xylene". **Journal of Catalysis**, v. 69, pp. 392-398, 1981.

KARGE, H. G., BOLDINGH, E. P., "In-situ IR investigation of investigation of coke formation on dealuminated mordenite catalysis", **Catalysis Today**, v.3, pp. 53-63, 1988.

KARGE, H. G., BOLDINGH, E. P., "Spectroscopic investigations on deactivation of zeolite catalysts during reactions of olefins", **Catalysis Today**, v.3, pp. 379-386, 1988.

KARGE, H., "Coke formation on zeolites", **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 137, pp. 707-746, 2001.

KECSKEMÉTI, A., BARTHOS, R., SOLYMOSI, F., "Aromatization of dimethyl and diethyl ethers on Mo₂C-promoted ZSM-5 catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 258, pp. 111–120, 2008.

- KNOZINGER, H., STUBNER, B., "Adsorption of alcohols on alumina. 1. gravimetric and infrared spectroscopic investigation", **The Journal of Physical Chemistry**, v. 82, No. 13, 1978.
- KONDO, N. J., ITO N. K., YODA, E., WAKABAYASHI, F., DOMEN, K., "An ethoxy intermediate in ethanol dehydration on Brønsted acid sites in zeolite", **The Journal of Physical Chemistry B**, v.109, pp. 10969-10972, 2005.
- KUMAR, G. S., SARAVANAMURUGAN, S., HARTMANN. M., PALANICHAMY, M., MURUGESAN, V., "Synthesis, characterization and catalytic performance of HMCM-22 of different silica to alumina ratios", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 272, pp. 38-44, 2007.
- KUMAR, G. S., SINHA, A. K., HEGDE, S. G., SIVASANKER, S., "Influence of mild dealumination on physicochemical, acidic and catalytic properties of H-ZSM-5", **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.154, pp. 115–120, 2000.
- LAWTON, S. L, LEONOWICZ, W. E, PARTIDGE, R. D., CHU, P., RUBIN, M. K., "Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals", **Microporous and Mesoporous Materials**, v.23, pp.109-117, 1998.
- LAWTON, S. L., FUNG, A. S., KENNEDY, G. J., ALEMANY, L. B. CHANG, C. D., HATZIKOS, G. H. LISSY, D. N., RUBIN, M. K.,TIMKEN, H.-K. C., STEUERNAGEL, S., WOESSNER, D. E., "Zeolite MCM-49: A three-dimensional MCM-22 analogue synthesized by in situ crystallization", **The Journal of Physical Chemistry**, v.100, pp.3788-3798, 1996.
- LEE, J. S., OYAMA, S. T., BOUDART, M., "Molybdenum carbide catalysts: I. Synthesis of unsupported powders", **Journal of Catalysis**, v. 106, pp. 125-133, 1987.
- LEE, A. F., GAWTHROPE, D. E. HART, N. J., WILSON, K., "A Fast XPS study of the surface chemistry of ethanol over Pt {111}". **Surface Science**, v. 548, pp. 200-208, 2004.
- LEONOWICZ, M.E, LAWTON, J.A, LAWTON, S.L, RUBIN, M.K., "MCM-22: A molecular sieve with two independent multidimensional channel systems", **Science**, v. 264, pp.1910, 1994.

- LERCHER, J. A., RUMPLMAYR, G., "Controlled decrease of acid strength by orthophosphoric acid on ZSM-5", **Applied Catalysis**, v. 25, pp. 215-222, 1986.
- LEVY, R. B., BOUDART, M., "Platinum-like behavior of tungsten carbide in surface catalysis", **Science**, v. 181, pp. 547-549, 1973.
- LEYRIT, P., CSERI, T., MARCHAL, N., LYNCH, J., KASZTELAN, S., "Aromatic reduction properties of molybdenum sulfite clusters in HY zeolite", **Catalysis Today**, v.65, pp. 249-256, 2001.
- LI, B., LI, S., LI, N., *et al.*, "Structure and acidity of Mo/HZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, pp. 244-253, 2006.
- LI, W., MEITZNER, G.D., BORRY III, R.W., IGLESIA E., "Raman and X-Ray absorption studies of Mo species in Mo/H-ZSM5 catalysts for non-oxidative CH₄ reactions", **Journal of Catalysis**, v. 191, p. 373-383, 2000.
- LIMA, S. M., CRUZ, I.O., JACOBS, G., DAVIS, B.H., MATTOS, L. V., NORONHA, F. B., "Steam reforming, partial oxidation, and oxidative steam reforming of ethanol over Pt/CeZrO₂ catalyst", **Journal of Catalysis**, v. 257, pp. 356-368, 2008.
- LIN, B., ZHANG, Q., WANG, Y., "Catalytic conversion of ethylene to propylene and butenes over H-ZSM-5", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, pp. 10788-10795, 2009.
- LIU, H., SHEN, W., BAO, X., *et al.*, "Methane dehydroaromatization over Mo/HZSM-5 catalysts: The reactivity of MoC_x species formed from MoO_x associated and non-associated with Brønsted acid sites", **Applied Catalysis A: General**, v. 295, pp. 79-88, 2005.
- LU, Y., XU, Z., TIAN, Z. *et al.*, "Methane aromatization in the absence of an added oxidant and bench scale reaction test", **Catalysis Letters**, v. 62, pp. 215-220, 1999.
- MA, D. ZHANG, W., SHU, Y., LIU, X., XU, Y., BAO, X., "MAS NMR, ESR and TPD studies of Mo/HZSM-5 catalysts: evidence for the migration of molybdenum

- species into the zeolitic channels”, **Catalysis Letters**, v. 66, pp. 155-160, 2000.
- MA, D., SHU, Y., BAO, X., XU, Y., “Methane dehydroaromatization under non-oxidative conditions over Mo/HZSM-5 catalysts: EPR study of the species on/in the HZSM-5 zeolite”, **Journal of Catalysis**, v. 189, p. 314-325, 2000.
- MA, D., SHU, Y., HAN, X., LIU, X., XU, Y. AND BAO, X., “Mo/HMCM-22 catalysts for methane dehydroaromatization: a multinuclear MAS NMR”, **Journal of Physical Chemistry B**, v.105, pp. 1786-1793, 2001.
- MA, D., WANG, D., SU, L., SHU, S., XU, Y., BAO, X., “Carbonaceous deposition on Mo/HMCM-22 catalysts for methane aromatization: A TP technique investigation”, **Journal of Catalysis**, v. 208, pp. 260–269, 2002.
- MACHADO, N. R. C. F., CALSAVARA, V., ASTRATH, N. G. C., MATSUDA, C. K., PAESANO JUNIOR, A., BAESSO, M. L., “Obtaining hydrocarbons from ethanol over iron-modified ZSM-5 zeolites”, **Fuel**, v.84, pp. 2064, 2005.
- MACHADO, N. R. C. F., CALSAVARA, V., ASTRATH, N. G. C., NETO, A. M., BAESSO, M. L., “Hydrocarbons from ethanol using [Fe, Al] ZSM-5 zeolites obtained by direct synthesis”, **Applied Catalysis A: General**, v. 311, 193, 2006.
- MADEIRA, F. F, GNEP, N.S., MAGNOUX P., MAURY S., CADRAN N., “Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMFI zeolites presenting similar Brønsted acidity”, **Applied Catalysis A: General**, v.367, pp. 39–46, 2009.
- MADEIRA, F. F., TAYEB, K. B., PINARD, L., VEZIN, H., MAURY, S., CADRAN, N., “Ethanol transformation into hydrocarbons on ZSM-5 zeolites: Influence of Si/Al ratio on catalytic performances and deactivation rate. Study of the radical species role”, **Applied Catalysis A: General**, v. 443-444, pp.171-180, 2012.
- MARCHI, A. J., FROMENT, G. F., “Catalytic conversion of methanol to light alkenes on sapo molecular-sieves”, **Applied Catalysis**, v. 71, p. 139-152, 1991.
- MARQUES, A. L. S, MONTEIRO, J. L. F, PASTORE, H. O., “Static Crystallization of Zeolites MCM-22 and MCM-49”, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.32, p.131, 1999.
- MARTINEZ, A., PERIS, E., SASTRE, G., “Dehydroaromatization of methane under

- non-oxidative conditions over bifunctional Mo/ITQ-2 catalysts”, **Catalysis Today**, v. 107-08, pp. 676-684. 2005.
- MATTOS, L. V., NORONHA, F. B., “Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO₂ catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism”, **Journal of Catalysis**, v. 233, pp. 453-463, 2005.
- MENEZES, S. M. C., LAM, Y. L., DAMODARAN, K., PRUSKI, M., “Modification de HZSM-5 zeolites with phosphorus:1. Identification of aluminum species by ²⁷Al solid-state NMR and characterization of their catalytic properties”, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 95, pp. 286-295, 2006.
- MIAO, S., LIU, L., LIAN, Y., ZHU, XIANGXUE, Z., SHUTIAN, W., YAN, AND BAO, X., “On the reactivity of Mo species for methane partial oxidation on Mo/HMCM-22 catalysts”, **Catalysis Letters**, v. 97, 2004.
- MIHÁLYI, R. M., KOLLÁR, M., KIRÁLY, P., KAROLY, Z., MAVRODINOVA, V., “Effect of extra-framework Al formed by successive steaming and acid leaching of zeolite MCM-22 on its structure and catalytic performance”, **Applied Catalysis A: General**, v.417-418, pp. 76–86, 2012.
- MIN, H. K., PARK, M. B., HONG, S. B., “Methanol-to-olefin conversion over H-MCM-22 and H-ITQ-2 zeolites”, **Journal of Catalysis**, v. 271, pp. 186-194, 2010.
- MOCZYDLOWER, P. **Isomerização Esqueletal de Butenos sobre Zeólitas MCM-22**. 204f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – UFRJ / COPPE / Programa de Engenharia Química. Rio de Janeiro. 2001
- MOSER, W. R., CHIANG, C.-C., THOMPSON, R. W., “Infrared diffuse reflectance study of the silicon-rich H-ZSM-5 catalysis of ethanol conversion”, **Journal of Catalysis**, v.115, pp. 532-541, 1989.
- MULLER, M., HARVEY, G., PRINS, R. “Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with SiCl₄ by H, ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR”, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.34, pp.135–147, 2000.

- MURATA, K., INABA, M., and TAKAHARA, I., "Effects of surface modification of HZSM-5 catalysis on direct transformation of ethanol into lower olefins", **Journal of the Japan Petroleum Institute**, v.51, pp.234-239, 2008.
- NAGY, J. B., BODART, P., HANNUS, I., KIRICSI, I., "Synthesis, characterization and use of zeolitic", **Microporous Materials**, Szeged: Deca Gen Ltd, pp.192 , 1998.
- NARKHEDE, V. V., GIES, H., "Crystal Structure of MCM-22 (MWW) and Its delaminated zeolite ITQ-2 from high-resolution powder X-Ray diffraction data: an analysis using Rietveld technique and atomic pair distribution function", **Chemistry of Materials**, v. 21, pp. 4339-4346, 2009.
- NATAL-SANTIAGO, M. A., DUMESIC, J. A., "Microcalorimetric, FTIR, and DFT studies of the adsorption of methanol, ethanol, and 2,2,2-trifluoroethanol on silica", **Journal of Catalysis**, v.175, pp. 252-268, 1998.
- OIKAWA, H., SHIBATA, Y., INAZU, K., IWASE, Y., MURAI, K., HYODO, S., KOBAYASHI, G., BABA, T., "Highly selective conversion of ethene to propene over SAPO-34 as a solid acid catalyst", **Applied Catalysis A: General**, v.312, pp. 181, 2006.
- OKUMURA, K., HASHIMOTO, M. MIMURA, T., NIWA, M., "Acid properties and catalysis of MCM-22 with different Al concentrations", **Journal of Catalysis**, v. 206, p. 23, 2002.
- OLIVEIRA, B. T. M., **Desidro-Aromatização do metano empregando catalisadores de carbeto de molibdênio suportados em HMCM-22 e HZSM-5**, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
- OLIVEIRA; R. L., PASSOS, F. B. "Estudo da oxidação parcial do etanol em catalisadores de Rh por DRIFTS", **Química Nova**, v.36, n° 3, 2013.
- ONIDA, B., BORELLO, L., BONELLI, B., GEOBALDO, F., GARRONE, E., "IR study of the acidity of ITQ-2, an "all-surface" zeolitic system", **Journal of Catalysis**, v. 214, pp.191, 2003.
- ONIDA, B., GEOBALDO, F., TESTA, F., AIELLO, R., GARRONE, E., "H-Bond Formation and Proton Transfer in H-MCM-22 Zeolite as Compared to H-ZSM-5 and H-MOR: An FTIR Study", **Journal of Physical Chemistry B**, v.106, pp.

1684, 2002.

OYAMA, S. T., "Preparation and catalytic properties of transition metal carbides and nitrides", **Catalysis Today**, v.15, pp. 179-220, 1992.

OYAMA, S.T., SCHLATTER, J.C., METCALFE III, J.E., LAMBERT Jr., J.M., "Preparation and characterization of early transition-metal carbides and nitrides", **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 27, p. 1639-1648, 1988.

PERGHER, S. B. C., **Materiales de Transición entre arcillas pilareadas y zeólitas: zeólitas expandidas**. Tesis de D.Sc., Instituto de Tecnología Química/ Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España, 1997.

PINHO, A. R., CABRAL, J. A. R., LEITE, L.F., "Etanol - uma matéria-prima renovável para a indústria petroquímica", **Petro & Química**, n. 304, 2008.

PLAZENET, G., MARTIN, C., PAYEN, E., REBOURS, B., LYNCH, J., "Raman spectroscopic evidence for the formation of silicomolybdic entities on a Mo/HY zeolite catalyst", **Microporous and Mesoporous Materials**, v.80, pp.275-278, 2005.

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

PRIETO, G., MARTINEZ, A., Concepcion, P., Moreno-Tost, R., "Cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch synthesis: structural and in situ spectroscopic characterisation on reverse micelle-synthesised Co/ITQ-2 model catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 266, pp. 129-144, 2009.

REN, X., LIANG, J., WANG, J., "H-MCM-22 zeolitic catalysts modified by chemical liquid deposition for shape-selective disproportionation of toluene", **Journal of Porous Materials**, v. 13, pp.353-357, 2006.

RINTRAMEE, K., FÖTTINGER, K., RUPPRECHTER, G., WITTAYAKUN, J., "Ethanol adsorption and oxidation on bimetallic catalysts containing platinum and base metal oxide supported on MCM-41", **Applied Catalysis B**, v.115-116, pp. 225-235, 2012.

ROLLMANN, L. D, SCHLENKER, J. L, LAWTON, S. L, KENNEDY, C. L, DOREN, D.

- J., "On the role of small amines in zeolite synthesis", **Journal of Physical Chemistry B**, v.103, pp. 7175, 1999.
- ROSA, S. E. S, GARCIA, J. L. F., "O etanol de segunda geração: limites e oportunidades", **Revista do BNDES**, n. 32, dezembro, 2009.
- RUBIN, M. K., CHU, P., **Composition of Synthetic Porous Crystalline Material, Its Synthesis and Use**. U. S. Patent 4.959.325, 1990.
- SAHA, S.K. and SIVASANKER, S., "Influence of Zn- and Ga-doping on the conversion of ethanol to hydrocarbons over ZSM-5", **Catalysis Letters**, v.15, pp. 413-418, 1992.
- SCHENKEL, R., JENTYS, A., PARKER, S. F., LERCHER, J. A., "INS and IR and NMR Spectroscopic Study of C₁-C₄ alcohols adsorbed on alkali metal-exchanged zeolite X", **The Journal of Physical Chemistry B**, v.108, pp. 15013-15026, 2004.
- SCHUCHARDT, U, RIBEIRO, M. L., "A indústria petroquímica no próximo século: como substituir o petróleo como matéria-prima", **Química Nova**, v. 24, pp. 247-251, 2001.
- SHENG, P-Y., BOWMAKER, G. A., IDRIS, H., "The Reactions of Ethanol over Au/CeO", **Applied Catalysis A: General**, v. 261, pp. 171-181, 2004.
- SHU, Y., MA, D., XU, L., XU, Y., BAO, X., "Methane dehydro-aromatization over Mo/MCM-22 catalysts: a highly selective catalyst for the formation of benzene", **Catalysis Letters**, v. 70, pp. 67-73, 2000.
- SOLYMOSI, F., CSERÉNYI, J., SZÖKE, A., BÁNSÁGI, T., OSZKÓ, A., "Aromatization of methane over supported and unsupported Mo-based catalysts", **Journal of Catalysis**, v. 165, pp. 150-161, 1997.
- SOLYMOSI, S., SZÖKE, A., CSERÉNYI, J., "Conversion of methane to benzene over Mo₂C and Mo₂C/ZSM-5 catalysts", **Catalysis Letters**, v. 39, pp. 157-161, 1996.
- SONG, Z., TAKAHASHI A., NAKAMURA, I., FUJITANI, T., "Phosphorus-modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene", **Applied Catalysis A: General**, v.348, pp.201-205, 2010.

- SONG, Z., TAKAHASHI, A., MIMURA, N., FUJITANI, T., "Production of propylene from ethanol over ZSM-5 zeolites", **Catalysis Letters**, v.131, pp. 364–369, 2009.
- SOUSA, L. A, **Hidrotratamento do óleo de girassol utilizando carbeto de molibdênio suportado**, Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2009.
- STÖCKER, M., "Methanol to hydrocarbons: catalytic materials and their behavior", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 29, pp. 3-48, 1999.
- SZECHENYI, A., BARTHOS, R., SOLYMOSI, F., "Aromatization of ethanol on Mo₂C/ZSM catalysts", **Catalysis Letters**, v. 110, n. 1-2, pp. 85-89, 2006.
- TAKAHARA, I., SAITO, M., INABA, M., MURATA, K., "Dehydration of ethanol into ethylene over solid acid catalysts", **Catalysis Letters**, v.105, pp.249, 2005.
- TALUKDAR, A. K. K., BHATTACHARYYA, G., SIVASANKER S., "HZSM-5 catalysed conversion of aqueous ethanol to hydrocarbons", **Applied Catalysis A: General**, v.148, pp.357-371, 1997.
- TAYEB, K. B., PINARD, L., TOUATI, N., VEZIN, H., MAURY, S., DELPOUX, O., "Ethanol transformation into higher hydrocarbons over HZSM-5 zeolite: Direct detection of radical species by in situ EPR spectroscopy", **Catalysis Communications**, v. 27, pp. 119–123, 2012.
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., SCHMAL, M., SHCWARTZ, V., *et al.*, "Synthesis of a Mo/Nb mixed carbide", **Journal of Material Research**, v. 13, pp. 1977-1988, 1998.
- TEIXEIRA DA SILVA, V. L. S., **Síntese e avaliação catalítica de NbC**, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1994.
- TREACY, M. M. J., HIGGINS, J. B., **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**, 4a Ed. Elsevier, Amsterdam, 2001.
- TYNJALA, P., PAKKANEN, T. T., AND MUSTAMAKI, S., "Modification of ZSM-5 zeolite with trimethyl phosphite. 2. Catalytic properties in the conversion of C1-C4 Alcohols", **Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, pp. 5280-5286,

1998.

VAN MAO, R. L., LEVESQUE, P., MCLAUGHLIN, G., DAO, L. H., "Ethylene from ethanol over zeolite catalysts", **Applied Catalysis**, v.34, pp.163, 1987.

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

WAN, J., CHANG, F., WEI, Y., XIA, Q., LIU, Z., "Mechanistic studies on the coupled reaction of n-hexane and ethanol over HZSM-5 Zeolite Catalyst", **Catalysis Letters**, v. 127, pp. 348-353, 2008.

WANG, J. CASTONGUAY, M., DENG, J., MCBREEN, P.H., "RAIRS and TPD Study of CO and NO on β -Mo₂C", **Surface Science**, v. 374, p. 197-207, 1997.

WANG, J., ZHANG, F., HUA, W., YUE, Y., GAO, Z., "Dehydrogenation of propane over MWW-type zeolites supported gallium oxide", **Catalysis Communications**, v. 18, pp. 63-67, 2012.

WEBER, R., "Effect of local structure on the uv-visible absorption edges of molybdenum oxide clusters and supported molybdenum oxides", **Journal of Catalysis**, v.151, pp.470-474, 1995.

WHITCRAFT, D. R., VERYKLOS, X. E., MUTHARASAN, R., "Recovery of ethanol from fermentation broths by catalytic conversion to gasoline", **Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development**, v.22, pp.452, 1983.

WU, P., KOMATSU, T., YASHIMA, T., "Selective formation of p-xylene with disproportionation of toluene over MCM-22 catalysts", **Microporous and Mesoporous Materials**, v.22, pp.343-356, 1998.

XIA, J., MAO, DONGSEN, T., CHEN, W., ZHANG, Y., TANG, Y. "Dealumination of HMCM-22 by various methods and its application in one-step synthesis of dimethyl ether from syngas", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 91, pp. 33-39, 2006.

- YEE, A., MORRISON, S. J., IDRIS, H., "A study of ethanol reactions over Pt/CeO₂ by temperature-programmed desorption and in situ FT-IR spectroscopy: evidence of benzene formation", **Journal of Catalysis**, v.191, pp.30-45, 2000.
- YEE, A., MORRISON, S.J., IDRIS, H., "A study of the reactions of ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by steady state reactions, temperature programmed desorption, and in Situ FT-IR", **Journal of Catalysis**, v. 186, pp. 279-295, 1999.
- YEE, A., MORRISON, S.J., IDRIS, H., "The reactions of ethanol over M/CeO₂ catalysts: Evidence of carbon-carbon bond dissociation at low temperatures over Rh/CeO₂" **Catalysis Today**, v. 63, pp. 327-335, 2000.
- YUAN, S., DEROUANE-ABD HAMID, S.B., LI, Y., YING, P., XIN, Q., DEROUANE, E.G., LI, Y., "Preparation of Mo₂C/HZSM-5 and its catalytic performance for the conversion of n-butane into aromatics", **Journal of Molecular Catalysis A**, v. 184, pp. 257-266, 2002.
- ZHANG, W., MA, D., HAN, X., LIU, X., BAO, X., GUO, X., WANG, X., "Methane dehydro-aromatization over Mo/HZSM-5 in the absence of oxygen: A multinuclear solid-state NMR study of interaction between supported Mo species and HZSM-5 zeolite with different crystal sizes", **Journal of Catalysis**, v. 188, pp. 393-402, 1999.
- ZHANG, X., WANG, R., YANG, X., ZHANG, F., "Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 116, pp.210, 2008.
- ZHAO, G., TENG, J., XIE, Z., JIN, W., YANG, W., CHEN, Q., "Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C₄-olefin cracking reactions to produce propylene", **Journal of Catalysis**, v. 248, pp. 29-37, 2007.
- ZHAO, H.; KIM, J.; KOEL, B. E.; "Adsorption and reaction of acetaldehyde on Pt (111) and Sn/Pt (111) surface alloys", **Surface Science**, v.538, p.147, 2003.
- ZHENG, S., HEYDENRYCH, H. R., ROGER, H. P., JENTYS, A. AND LERCHER, J. A., "On the enhanced selectivity of H-ZSM5 modified by chemical liquid deposition", **Topics Catalysis**, v. 22, pp.101, 2003.

Apêndice A

Análise dos dados obtidos por TPD de etanol e TPSR

A dessorção à temperatura programada de etanol (TPD) e a reação superficial à temperatura programada (TPSR) são técnicas analíticas que utilizam um espectrômetro de massas para analisar os compostos formados. A análise de determinado composto em um espectrômetro de massas gera fragmentos com diferentes valores de razão massa por carga (m/z) que são detectados pelo equipamento, sendo sua intensidade proporcional à massa do composto analisado.

As análises de TPD de etanol e TPSR podem se tornar complexas devido à geração de espécies que possuem fragmentos coincidentes. Assim, para a interpretação dos dados se faz necessário o acompanhamento de fragmentos não coincidentes para cada espécie em questão. Desta forma, os fragmentos acompanhados estão destacados em negrito na Tabela A.1.

O sinal $m/z=44$ é o fragmento principal do CO_2 , porém este não foi observado na análise de DRIFTS em temperaturas na faixa entre 40 e 400 °C. Assim, esse fragmento foi utilizado para avaliar o acetaldeído ao invés de seu principal fragmento, o $m/z=29$, que também aparece na fragmentação de vários produtos, tais como: éter etílico, etanol e eteno. Contudo, não foi observada a formação de acetaldeído entre os produtos dessorvidos.

Os fragmentos 2 e 18 são exclusivos das espécies H_2 e H_2O . O fragmento $m/z=15$ foi o escolhido para avaliar o metano e não o seu fragmento mais intenso $m/z=16$, tendo em vista que a água também possui o fragmento 16. Vale ressaltar que conforme observado na Tabela A.1, o fragmento mais intenso para o etanol e o éter etílico é o 31, sendo suas intensidades relativas iguais 100 %, diante disto, o fragmento 46 foi utilizado para se avaliar o etanol ao invés de seu fragmento 31, pois o éter etílico poderia mascarar a real quantidade de etanol dessorvido. Já o fragmento $m/z=59$ foi utilizado para avaliar o éter etílico.

Além desses fragmentos selecionou-se também o fragmento $m/z=40$ para o acompanhamento das olefinas C3-C4. O fragmento $m/z=24$ contribui 1,8 % para o eteno, como esta espécie é formada em grande quantidade já era o suficiente para o acompanhamento do eteno. Foram também acompanhados os fragmentos $m/z=78$ e $m/z=91$ referentes ao benzeno e aos xilenos; respectivamente, porém os mesmos não foram identificados dentre os produtos formados.

Tabela A.1: Fragmentos correspondentes às espécies analisadas

Espécies	m/z
H ₂	2 (100 %)
H ₂ O	18 (100 %); 17 (21 %), 16 (1,4 %)
CO	28 (100 %)
CO ₂	44 (100 %), 28 (6,7 %); 16 (5,2 %)
CH ₄	16 (100 %), 15 (86 %), 14 (9,2 %)
Eteno	28 (100 %), 27 (54,5 %); 26 (50,1 %); 25 (7,3 %); 24 (1,8 %)
Etano	28 (100 %), 27 (36,2 %); 26 (25,8 %); 30 (23,2 %); 29 (21,2 %)
Propeno	41 (100 %); 39 (77,3 %); 42 (66,3 %); 27 (41,7 %); 40 (29,2 %); 26 (13,9 %); 15 (7,6 %)
1-Buteno	41 (100 %); 39 (41,9 %); 27 (33,7 %); 28 (28,2 %); 26 (13 %); 29 (12,8 %); 40 (7,5 %)
Acetaldeído	29 (100 %), 44 (82,5 %), 43 (47,4 %); 15 (36,4 %); 42 (12,7 %); 14 (10,8 %); 16 (5,6 %); 26 (5,4 %); 41 (5 %); 27 (3,5 %)
Éter etílico	31 (100 %), 29 (62,7 %), 59 (39,6 %), 27 (34,6 %); 45 (32,6 %); 74 (22,6 %); 15 (17,4 %)
Etanol	31 (100 %), 45 (51,4 %), 29 (29,8 %), 27 (22,4 %); 46 (21,6 %); 43 (11,4 %); 26 (9,8 %); 30 (8,1 %); 15 (6,6 %); 42 (4,7 %)

Apêndice B

Avaliação da reprodutibilidade dos testes catalíticos

A zeólita HZSM-5 foi utilizada para avaliar a reprodutibilidade das análises dos testes catalíticos na reação de transformação de etanol em hidrocarbonetos. Os resultados das análises realizadas em triplicata estão apresentados na Tabela B.1. As fórmulas referentes à média da distribuição dos produtos (% molar), ao desvio-padrão e ao desvio-padrão relativo, ou RSD (%), estão apresentadas abaixo.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (\text{B1})$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (\text{B2})$$

$$RSD(\%) = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \quad (\text{B3})$$

As condições operacionais de temperatura de reação, pressão parcial de etanol e velocidade espacial foram mantidas fixas. Como o desempenho das zeólitas foram comparadas em função da distribuição dos produtos (% molar), o parâmetro utilizado para determinar o desvio padrão foi esse. Para avaliação da reprodutibilidade, as seguintes condições experimentais foram empregadas: $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $p_{\text{EtOH}} = 0,12 \text{ atm}$ e $WHSV = 6,5 \text{ g}_{\text{EtOH}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Os resultados das análises realizadas em triplicatas estão apresentados na Tabela B.1, enquanto que na Tabela B.2 são apresentados os valores da média da distribuição dos produtos (% molar), o desvio-padrão e o desvio-padrão relativo, ou RSD (%). Antes da avaliação catalítica foi realizado um pré-tratamento conforme descrito no capítulo 3 (item 3.8).

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

De acordo com a AOAC (1993), os métodos utilizados para quantificar compostos em macro quantidades requerem um RSD em torno de 3 %. Já para os

métodos de análise de traços ou impurezas, são aceitos RSD de até 20 %, dependendo da complexidade da amostra. No presente trabalho esperam-se resultados de cromatografia gasosa em concentração variando numa ampla faixa, entre 0,1 até 100 %. Deste modo, estabeleceu-se que para resultados entre 0,1-100 % serão aceitos valores de RSD em torno de 4 %.

Analisando-se a Tabela B.2 verifica-se que os valores de RSD (%) se encontram numa faixa aceitável, indicando a reprodutibilidade do teste catalítico.

Tabela B.1: Distribuição dos produtos de reação (% molar) para a amostra HZSM-5 (T= 500 °C, WHSV = 6,5 g_{EtOH} g_{cat.}⁻¹ h⁻¹, p_{EtOH} = 0,12atm).

Determinação									
1	pontos	C ₁	C ₂ -C ₄	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	C ₅ +C ₅ ⁼	C ₆ ⁺	BTX
	1	1,50	6,62	56,25	23,49	6,45	1,58	0,27	3,83
	2	1,88	8,95	52,42	23,64	6,52	1,50	0,25	4,84
	3	2,03	9,71	51,59	23,46	6,46	1,47	0,22	5,06
	4	2,16	10,03	51,32	22,87	6,28	1,45	0,50	5,39
	5	2,16	10,03	51,29	22,85	6,27	1,45	0,57	5,39
Determinação									
2	pontos	C ₁	C ₂ -C ₄	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	C ₅ +C ₅ ⁼	C ₆ ⁺	BTX
	1	1,51	6,40	57,24	22,67	6,40	1,63	0,27	3,89
	2	1,99	9,19	53,42	22,19	6,56	1,55	0,25	4,85
	3	2,20	10,16	51,87	22,28	6,59	1,59	0,21	5,10
	4	2,24	10,07	52,02	21,55	6,66	1,46	0,48	5,52
	5	2,22	9,92	52,31	21,42	6,62	1,55	0,55	5,41
Determinação									
3	pontos	C ₁	C ₂ -C ₄	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	C ₅ +C ₅ ⁼	C ₆ ⁺	BTX
	1	1,44	6,47	55,85	23,96	6,53	1,84	0,26	3,66
	2	1,88	8,34	53,47	23,09	6,78	1,51	0,23	4,70
	3	2,25	10,08	51,29	22,59	6,73	1,58	0,22	5,27
	4	2,26	10,29	51,56	22,11	6,48	1,48	0,50	5,32
	5	2,25	10,22	51,36	21,93	6,55	1,58	0,58	5,53

Tabela B.2: Avaliação estatística em triplicata da distribuição dos produtos de reação (% molar) para a amostra HZSM-5 (T= 500 °C, WHSV = 6,5 g_{EtOH} g_{cat.}⁻¹ h⁻¹, p_{EtOH} = 0,12atm).

pontos		C ₁	C ₂ -C ₄	C ₂ ⁼	C ₃ ⁼	C ₄ ⁼	C ₅ +C ₅ ⁼	C ₆ ⁺	BTX
1	Média	1,5	6,5	56,4	23,4	6,5	1,7	0,3	3,8
	Desviopadrão	0,0	0,1	0,7	0,8	0,1	0,1	0,0	0,1
	RSD (%)	2,4	1,7	1,3	3,3	1,4	0,0	3,1	3,1
2	Média	1,9	8,8	52,8	23,3	6,6	1,5	0,2	4,9
	Desviopadrão	0,1	0,4	0,8	0,9	0,1	0,0	0,0	0,1
	RSD (%)	2,8	4,3	1,6	3,8	1,8	1,3	3,6	2,7
3	Média	2,1	9,9	51,7	22,8	6,5	1,6	0,2	5,1
	Desviopadrão	0,1	0,3	0,4	0,5	0,2	0,1	0,0	0,1
	RSD (%)	4,7	2,7	0,8	2,2	2,5	4,4	3,4	1,9
4	Média	2,2	10,1	51,5	22,2	6,5	1,5	0,5	5,4
	Desviopadrão	0,1	0,1	0,4	0,6	0,2	0,0	0,0	0,1
	RSD (%)	3,1	1,1	0,7	2,5	2,6	1,0	2,7	1,8
5	Média	2,2	10,2	51,5	22,1	6,5	1,5	0,6	5,4
	Desviopadrão	0,1	0,2	0,6	0,6	0,2	0,1	0,0	0,1
	RSD (%)	3,0	2,4	1,1	2,8	2,4	4,3	4,0	1,2

Tabela B.3: Tabela padronizada para valores de RSD (%)

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

Apêndice C

Teste catalítico a 200 °C

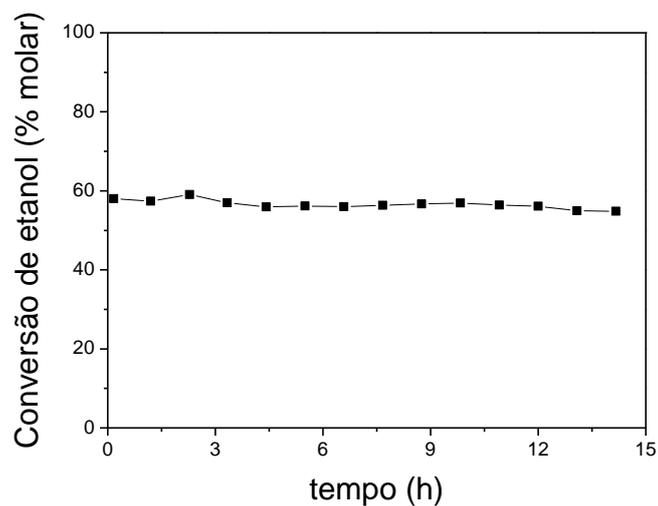


Figura C.1: Conversão de etanol ao longo da reação para a amostra HZSM-5 (WHSV = 1,3 g_{EtOH} h⁻¹ g_{cat.}⁻¹, T = 200 °C, p_{EtOH} = 0,12 atm).

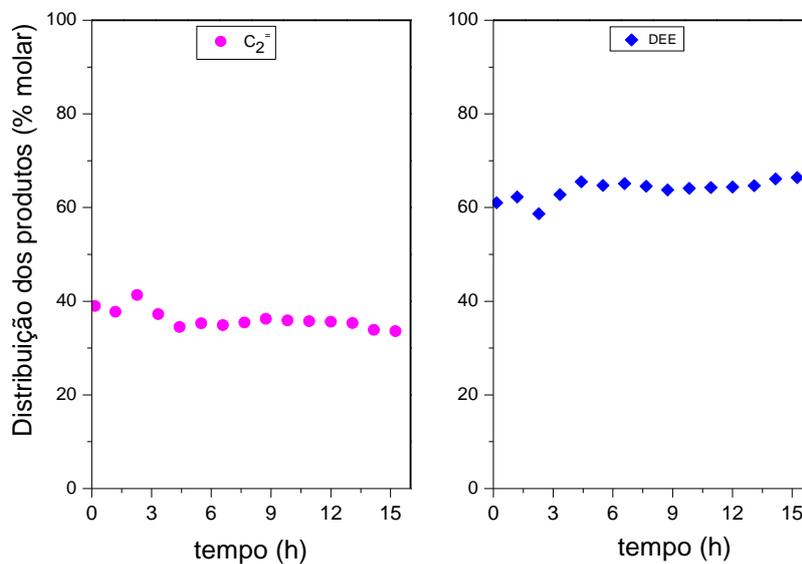


Figura C.2: Distribuição dos produtos ao longo da reação para a amostra HZSM-5 (X_{EtOH} ≈ 60 %, WHSV = 1,3 g_{EtOH} h⁻¹ g_{cat.}⁻¹, T = 200 °C, p_{EtOH} = 0,12 atm).

Apêndice D

Reação superficial à temperatura programada (TPSR)

Com o objetivo de confirmar as hipóteses de que, a baixas temperaturas, o éter etílico seria o produto intermediário na formação do eteno e que, a temperaturas mais elevadas, o eteno formar-se-ia diretamente a partir do etanol, a reação de conversão do etanol foi estudada também por TPSR sobre as amostras HZSM-5 e HMCM-22. A partir dos perfis de formação de produtos, mostrados nas Figuras D.1 e D.2, respectivamente, é possível constatar que entre 150 °C e 250 °C, etanol se transforma preferencialmente em éter etílico via desidratação intermolecular, e que este sofre desidratação sucessiva formando eteno. A formação de éter atinge um máximo a 200 °C e, com posterior aumento da temperatura, gradativamente diminui enquanto o eteno aumenta.

A partir de 300 °C, o etanol é convertido diretamente em eteno e em pequenas quantidades de olefinas maiores (propeno e butenos). Para amostra HMCM-22 a formação destas olefinas C3-C4 não foi detectada entre os produtos formados.

Estes resultados confirmam as tendências observadas por TPD de etanol e também pelos testes catalíticos realizados a diferentes temperaturas (item 4.2.1.1), segundo os quais a conversão de etanol em hidrocarbonetos, a temperaturas inferiores a 300 °C se inicia a partir da desidratação do etanol a éter etílico, que em seguida se desidrata a eteno: Já a temperaturas maiores, observa-se a desidratação direta do etanol a eteno e a posterior conversão deste em olefinas maiores por oligomerização e craqueamento.

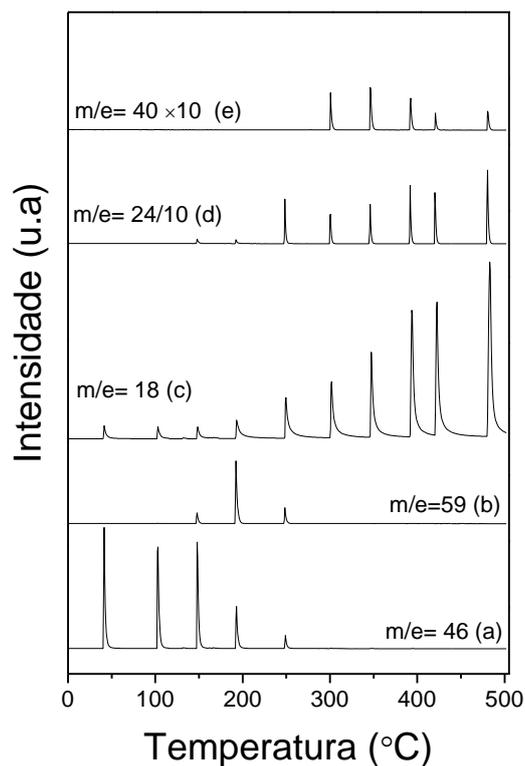


Figura D.1: TPSR de etanol (a) etanol (m/e=46) (b) éter etílico (m/e=59) (c) água (m/e=18) (d) eteno (m/e=24) (e) olefinas C3-C4 (m/e=40) sobre a HZSM-5.

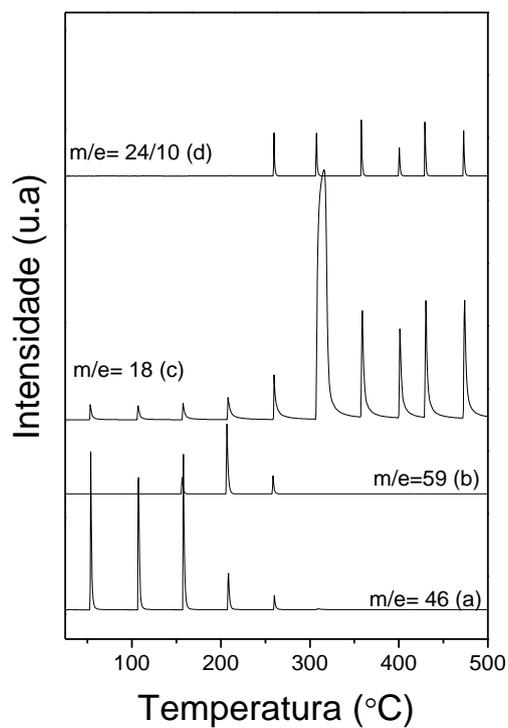


Figura D.2: TPSR de etanol (a) etanol (m/e=46) (b) éter etílico (m/e=59) (c) água (m/e=18) (d) eteno (m/e=24) sobre a HMCM-22.

Apêndice E

DRIFTS

Tabela E.1: Atribuições das bandas de infravermelho em outros sistemas.

Bandas (cm ⁻¹)	Espécies	Condição de formação	Referências
2937 e 2984 2910 1478 1448	ν_{as} CH ₃ de etóxi adsorvido ν_s CH ₃ e ν_s CH ₂ etóxi adsorvido δ_{as} CH ₂ de etóxi adsorvido δ_{as} CH ₂ de etóxi adsorvido	EtOH/HZSM-5	BARTHOS <i>et al.</i> (2006)
2976 2925 2900	ν_{as} CH ₃ de etóxi adsorvido ν_{as} CH ₂ de etóxi adsorvido ν_s CH ₃ de etóxi adsorvido	EtOH/HZSM-5	TYNJÄLÄ <i>et al.</i> (1998)
950	δ CH ₂ de moléculas de eteno	EtOH/HZSM-5	MOSER <i>et al.</i> (1989)
2980 e 2935 2907 e 2880	ν_{as} CH ₃ e ν_{as} CH ₂ ν_s CH ₃ e ν_s CH ₂	Álcool isobutílico/Al ₂ O ₃	KNOZINGER <i>et al.</i> (1978)
2982 e 2937 2963, 2905, 2877, 2851	ν_{as} CH ₃ e ν_s CH ₃ de etóxi adsorvido ν_{as} CH ₂ e ν_s CH ₂ de etóxi adsorvido	EtOH/HZSM-5	WAN <i>et al.</i> (1998)
2982 e 2958 2932 e 2880	ν_{as} CH ₃ e ν_{as} CH ₂ de etóxi adsorvido ν_s CH ₃ e ν_s CH ₂ de etóxi adsorvido	EtOH/silica	NATAL-SANTIAGO <i>et al.</i> (1998)
2970 e 2930 2870 e 2900 1450 1070 e 1180 1480 e 1580	ν_{as} CH ₃ e ν_{as} CH ₂ de etóxi adsorvido ν_s CH ₃ e ν_s CH ₂ de etóxi adsorvido δ_{as} CH ₃ de etóxi adsorvido (ν C-O) de etóxi adsorvido ν_s e ν_{as} de acetato bidentado	EtOH/ γ -alumina	GOLAY <i>et al.</i> (1998)
2971 e 2933 2904 e 2875 1449	ν_{as} CH ₃ e ν_{as} CH ₂ de etóxi adsorvido ν_s CH ₃ e ν_s CH ₂ de etóxi adsorvido δ_{as} CH ₃ de etóxi adsorvido	EtOH/(Au/CeO ₂)	SHENG <i>et al.</i> (2004)
1060 e 1180	(ν C-O) de etóxi adsorvido		

2980 e 2935	ν_{as} CH ₃ e ν_{as} CH ₂ de etóxi adsorvido	EtOH/mordenita	KONDO <i>et al.</i> (2005)	
2907 e 2880	ν_s CH ₃ e ν_s CH ₂ de etóxi adsorvido			
2980 e 2945 2913 e 2875 1454	ν_{as} CH ₃ e ν_{as} CH ₂ de etóxi adsorvido ν_s CH ₃ e ν_s CH ₂ de etóxi adsorvido δ_{as} CH ₃ de etóxi adsorvido	EtOH/(Pt/RH-MCM-41)	RINTRAMEE <i>et al.</i> (2012)	
2803 1062 1072 1078 1081	ν_s CH ₃ de metóxi adsorvido ν OC de metóxi adsorvido ν OC de metóxi adsorvido ν OC de metóxi adsorvido ν OC de metóxi adsorvido	MeOH/CeO ₂ MeOH/Ce (573K) MeOH/Ce (623K) MeOH/Ce (673K) MeOH/Ce (773K)	BINET <i>et al.</i> (1999)	
2912 2086 1434 e 1450	ν_{as} CH ₃ de metóxi adsorvido ν_s CH ₃ de metóxi adsorvido δ_{as} CH ₃ de metóxi adsorvido	MeOH/(Ce _x Zr _{1-x} O ₂)		FINOCCHIO <i>et al.</i> (1999)
2930 1559 1423 1334	ν_s CH de acetato ν_{as} COO de acetato ν_s COO de acetato δ C-H de acetato	Acetaldeído/(CeO ₂ e CeO ₂ /suporte)		IDRISS <i>et al.</i> (1995)
2965 2870 1376 1067	ν_{as} CH de etóxi ν_s CH ₃ de etóxi δ C-H de etóxi ν_s CO de etóxi	Acetaldeído/(CeO ₂ e CeO ₂ /suporte)		IDRISS <i>et al.</i> (1995)
3080 3100	ν_{as} CH em eteno ν_s CH em eteno	EtOH/(H ₄ SiW/Al ₂ O ₃)		CHENG e YE, (2009)
1665 905 e 951 1332 e 1552	ν C=C em eteno δ CH ₂ em eteno (torção e rotação) $\nu_{as, s}$ (OCO) de acetato	EtOH/(H ₄ SiW/Al ₂ O ₃)	CHENG e YE, (2009)	
2960 2836 1473 1383 1107 e 1057	ν_{as} CH ₃ de etóxi adsorvido ν_s CH ₂ de etóxi adsorvido δ CH ₂ de etóxi adsorvido δ CH ₂ de etóxi adsorvido ν CO de etóxi	EtOH/CeO ₂	YEE <i>et al.</i> (1999)	

1342 e 1562	$\nu_{as,s}$ (OCO) de acetato adsorvido	EtOH/(Pt/CeZrO ₂)	LIMA <i>et al.</i> (2008)
2330 e 2360	ν CO de CO ₂		
3459 e 5335	ν (OH)	EtOH/ (Na-X zeolita)	SCHENKEL <i>et al.</i> (2004)
2970	ν_{as} CH ₃ de etóxi adsorvido		
2923	ν_s CH ₃ e de etóxi adsorvido		
2978	ν_{as} CH ₃ de etóxi adsorvido	EtOH/(Pt/CeO ₂)	MATTOS e NORONHA, (2005)
2933	ν_{as} CH ₂ de etóxi adsorvido		
1400	δ_s CH ₃ de etóxi adsorvido		
1082 e 1040	ν CO de etóxi adsorvido		
2963	ν_{as} CH ₃ de etóxi adsorvido	EtOH/TiO ₂ , ZrO ₂ , HfO ₂	HUSSEIN <i>et al.</i> (1991)
2930	ν_{as} CH ₃ de etóxi adsorvido		
2860	ν_s CH ₃ de etóxi adsorvido		
1440	δ_{as} CH ₃ de etóxi adsorvido		
1270	δ OH de etanol		
1142	C-O de éter etílico		
1570	ν C=C Espécies poliaromáticas	Eteno/HZSM-5	KARGE e BOLDINGH, (1988) KARGE <i>et al.</i> (2001)
2954 e 2938	ν_{as} CH ₃ e ν_{as} CH ₂ de etóxi adsorvido		
2869 e 2860	ν_s CH ₃ e ν_s CH ₂ de etóxi adsorvido		
1380 e 1460	δ_s CH ₃ e CH ₂ de etóxi adsorvido		
\cong 1600	ν C=C de espécies poliaromáticas (coque)		
\cong 1600	ν C=C de espécies poliaromáticas (coque)	USHY coqueada	CERQUEIRA <i>et al.</i> (2000)
2860	ν_s CH de espécies poliaromáticas		
2920	ν_{as} CH ₃ de espécies poliaromáticas		

Apêndice F

Produção científica associada à tese

1) Trabalhos completos apresentados em congressos

Sousa, Z. S. B.; ZOTIN, Fatima Maria Zanon; SILVA, Victor Teixeira da; Henriques, Cristiane A. Conversão de etanol em olefinas leves catalisada por peneiras moleculares de poros médios e pequenos. In: **XXII Congresso Iberoamericano de Catalisis**, 2010, Viña del Mar. XXII Congresso Iberoamericano de Catalise, 2010. v. CD Rom. p. 1-9.

Resumo

Atualmente, é crescente o interesse no uso do etanol, não apenas como combustível, mas também como matéria prima para a obtenção de insumos petroquímicos. Neste trabalho, foi estudada a conversão do etanol em olefinas leves, com ênfase particular no propeno, catalisada por peneiras moleculares com diferentes características ácidas e estruturais (HZSM-5, HFER e SAPO-34). Na investigação inicial relacionada ao efeito da pressão parcial de etanol (0,04 - 0,20 atm), os resultados experimentais mostraram que a pressão parcial de 0,12 atm favoreceu a formação de butenos, compostos C₆₊ e, principalmente, do propeno às expensas do eteno. Com relação à comparação do desempenho das diferentes peneiras moleculares, todas as amostras estudadas foram ativas para a conversão de etanol e tanto as suas características ácidas quanto a estrutura porosa desempenharam um papel importante na seletividade da reação. A amostra de HZSM-5 com SAR igual a 28 foi a mais promissora para a formação de propeno.

Sousa, Z. S. B.; ZOTIN, Fatima Maria Zanon; SILVA, Victor Teixeira da; Henriques, Cristiane A. . Conversão de etanol em hidrocarbonetos catalisada por zeólitas HZSM-5 modificadas. In: **16 Congresso Brasileiro de Catálise**, 2011, Campos do Jordão. Anais do 16 Congresso Brasileiro de Catálise. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Catálise, 2011. v. CDRom. p. 830-835.

Resumo

Neste trabalho estudou-se a conversão do etanol catalisada por zeólitas HZSM-5 modificadas através da desaluminização com hexafluorossilicato de amônio (HFSA) e

também pela incorporação de diferentes teores de fósforo, procurando-se estabelecer relações entre as propriedades ácidas e texturais e o comportamento catalítico. Nas condições em que foi realizada, a desaluminização com HFSA alterou a distribuição dos produtos favorecendo a formação de eteno. No caso das amostras modificadas com fósforo, o aumento do teor de fósforo incorporado reduziu a densidade e a força dos sítios ácidos fortes bem como a área específica e o volume de microporos, o que implicou, como no caso do tratamento com HFSA, num favorecimento à formação do eteno em detrimento das quantidades de propeno e aromáticos formadas.

Sousa, Z. S. B.; Cesar, D. V.; SILVA, Victor Teixeira da; HENRIQUES, C. A. Conversão de etanol sobre zeólitas HZSM-5 e HMCM-22: avaliação catalítica e estudos in situ por DRIFTS. In: **17º Congresso Brasileiro de Catálise & 7º Congresso de Catálise do Mercosul**, 2013, Gramado. Anais do 17º Congresso Brasileiro de Catálise & 7º Congresso de Catálise do Mercosul, 2013. v.CDRom. p.1-6.

Resumo

Neste trabalho, foi estudada a conversão do etanol em olefinas leves, com ênfase particular no propeno, catalisada por zeólitas com diferentes características ácidas e estruturais (HZSM-5 e HMCM-22). Com relação à comparação do desempenho catalítico, as amostras estudadas foram ativas para a conversão de etanol e tanto as suas características ácidas quanto a estrutura porosa desempenharam um papel importante na seletividade da reação. A amostra HZSM-5 foi a mais promissora para a formação de propeno. Análises por espectroscopia Raman e espectroscopia de reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) foram também realizadas a fim de investigar as espécies de carbono depositadas após os testes catalíticos e a natureza das espécies adsorvidas, respectivamente. Os resultados de DRIFTS mostraram que a formação de coque é severamente restringida pela estrutura de poros da HZSM-5 justificando a alta estabilidade desta zeólita.

2) Resumo expandido

Sousa, Z. S. B., Cesar, D. V.; SILVA, Victor Teixeira da; Henriques, C. A. Study of ethanol conversion into hydrocarbons using in situ infrared spectroscopy. In: **15th International Congress on Catalysis**, 2012, Munique. Proceedings of 15th International Congress on Catalysis, 2012. v. CDRom. p. 1-2.

Sousa, Z. S. B.; Cesar, D. V.; SILVA, Victor Teixeira da; Henriques, Cristiane A. Conversão de etanol em hidrocarbonetos utilizando espectroscopia de infravermelho in situ. In: **XXIII Congresso Iberoamericano de Catalisis**, 2012, Santa Fé. Actas del XXIII Congreso Iberoamericano de Catalisis, 2012. v. CDRom. p. 1-2.

3) Artigo submetido

Sousa, Z. S. B.; Cesar, D. V.; Henriques, Cristiane A., SILVA, Victor Teixeira da; Study of bioethanol conversion into hydrocarbons over HZSM-5 and HMCM-22 zeolites using in situ infrared spectroscopy. *Catalysis Today*.