

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR SAPO-34  
PARA A REAÇÃO DE OBTENÇÃO DE OLEFINAS LEVES A PARTIR DE  
METANOL

Autor: William Lima dos Anjos

**Orientador: Prof. Dr. Gustavo Paim Valença**

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: desenvolvimento de Processos Químicos

**Campinas - São Paulo**  
**Dezembro/ 2011**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

An58s Anjos, William Lima dos

Síntese e caracterização da peneira molecular SAPO-34 para reação de obtenção de olefinas leves a partir de metanol / William Lima dos Anjos. --Campinas, SP: [s.n.], 2011.

Orientador: Gustavo Paim Valença.  
Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Catálise. 2. Metanol. 3. Olefinas. I. Paim Valença, Gustavo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Synthesis and characterizatón of molecular sieve sapo-34 for the production of light olefins from methanol

Palavras-chave em Inglês: Catalysis, Methanol, Olefins

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

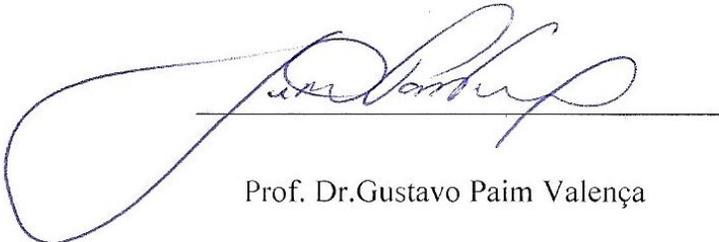
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Elizabete Jordão , João Batista Oliveira dos Santos

Data da defesa: 15-12-2011

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DEFENDIDA POR WILLIAM LIMA DOS ANJOS E  
APROVADA EM 15 DE DEZEMBRO DE 2011 PELA BANCA EXAMINADORA  
CONSTITUÍDA PELOS DOUTORES:



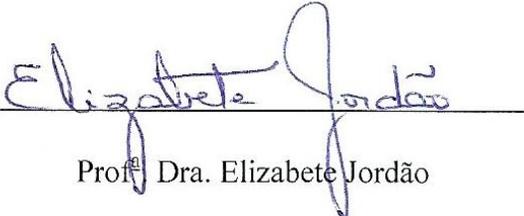
Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

(Orientador)



Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos

(Membro)

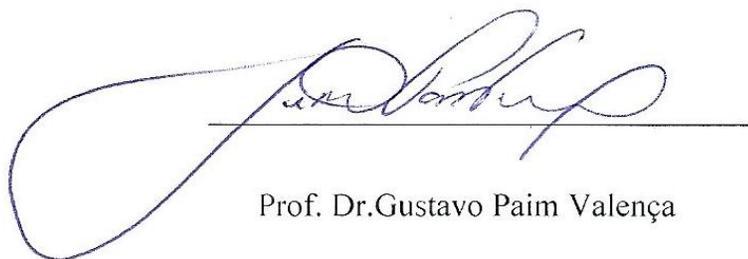


Prof. Dra. Elizabete Jordão

(Membro)

Campinas, 15 de Dezembro de 2011.

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química,  
defendido por William Lima dos Anjos em 15 de Dezembro de 2011.



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

“O ser humano vivencia a si mesmo, seus pensamentos como algo separado do resto do universo - numa espécie de ilusão de ótica de sua consciência. E essa ilusão é uma espécie de prisão que nos restringe a nossos desejos pessoais, conceitos e ao afeto por pessoas mais próximas. Nossa principal tarefa é a de nos livrarmos dessa prisão, ampliando o nosso círculo de compaixão, para que ele abranja todos os seres vivos e toda a natureza em sua beleza. Ninguém conseguirá alcançar completamente esse objetivo, mas lutar pela sua realização já é por si só parte de nossa liberação e o alicerce de nossa segurança interior”.

(Albert Einstein)

**À minha querida esposa Maria pelo amor e companheirismo. Aos meus pais Érico Alfaia dos Anjos e Edy Lima dos Anjos, que me deram o dom da vida e sempre me orientaram por toda a minha história. Aos meus irmãos Ediney, Edilene, Liliam e Osmar. Amo muito todos vocês.**

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gustavo Paim Valença, pelo trabalho de orientação, dedicação e companheirismo. Sempre atencioso e paciente em ensinar os caminhos da pesquisa científica.

Aos professores da UNICAMP: Dr. Everson Alvez Miranda, Dra. Maria Alvina Krähenbühl, Dra. Liliane Maria Ferrareso Lona, Dra. Leila Peres, Dr. Martin Aznar, Dr. Marco Aurélio Cremasco, Dr. Antônio Carlos Luz Lisboa e Dra. Maria Auxiliadora, pelos ensinamentos nas disciplinas e amizade construída nestes anos.

Ao Prof. Dr. Alberto Marques, pela ousadia em criar e levar a frente o projeto MINTER e DINTER, para que os alunos do Estado do Amazonas pudessem fazer o curso de pós-graduação na renomada UNICAMP.

Aos grandes amigos Dra. Adriana Pagani e Dr. Juan, pelos sábios conselhos e apoio durante o trabalho.

Aos amigos do LEPAC Nathália La Salvia, Jeferson, Sandra, Edson, Natália Oliveira, Ivon, Sérgio, Pablo, Juliana, Gizelle, Andrea Merino e Hannes, pela companhia, amizade e incentivo que sempre demonstraram.

Aos amigos do Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC) Kelly, Sabrina e Edilson, pelo trabalho de caracterização das amostras e pela amizade.

Aos amigos do Projeto Minter e Dinter (UEA/UNICAMP) Solenise, Débora, Naira, Nayme, Jackiney, Cleison, Max Adilson, José Costa, Francisco Miranda, Francisco Brito e Rafaele, pelo companheirismo e amizade nessa longa trajetória vinda do norte.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM), pelo apoio financeiro.

À Empresa BRASKEM S/A, pelo apoio financeiro concedido durante o decorrer do trabalho.

## RESUMO

A peneira molecular SAPO-34 foi sintetizada pelo método de cristalização hidrotérmica com razões molares de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (SAR) de 0,3, 0,5 e 0,7. As amostras foram secas e calcinadas para serem utilizadas na reação catalítica de conversão de metanol para olefinas leves (eteno e propeno). Os sólidos foram caracterizados e foi observado através da técnica de difração de raios-X que a fase chabasita (CHA) correspondente à peneira molecular SAPO-34 foi formada. A fase AIPO-5 (AFI) também foi observada como fase contaminante deste zeólito. As medidas de área superficial (BET) obtidas através da adsorção de  $\text{N}_2$  apresentaram valores para a SAPO-34 com SAR de 0,3, 0,5 e 0,7 de 549, 337 e  $122 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectivamente, sugerindo que ocorrem reduções significativas das áreas superficiais quando o teor de Si é aumentado. Com os resultados de microscopia eletrônica de varredura foram observados estruturas uniformes cúbicas e romboédricas típicas da morfologia da SAPO-34. Os testes catalíticos foram realizados em fase gasosa em reator de leito fixo construído em quartzo nas temperaturas de 600, 625, 650, 675, 700, 725 e 750 K para a SAPO-34 com SAR de 0,3 e 700 e 750 K para SAPO-34 com SAR de 0,5 e 0,7. A massa de catalisador utilizada foi de 0,020 g com pressão de vapor de metanol de 0,04 bar e fluxo de nitrogênio de  $160 \text{ mL min}^{-1}$ , fornecendo um WHSV (*Weight Hourly Space Velocity*) de  $1,47 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  e um tempo de contato (razão W/F) de  $0,05 \text{ g h mol}^{-1}$ . Os produtos identificados por cromatografia gasosa com a coluna empacotada Porapak - Q foram água, metano, eteno e propeno, quantificados a partir de curvas de calibração obtidas pela injeção de padrões de alta pureza cromatográfica. O dimetiléter foi quantificado a partir do balanço de massa obtido a partir dos coeficientes estequiométricos da reação em função da água. O catalisador que apresentou maior rendimento inicial a propeno e eteno foi a SAPO-34 com SAR de 0,3 nas temperaturas de 675, 725 e 750 K que foram superiores a 80%, enquanto os outros dois catalisadores (SAR de 0,5 e 0,7) apresentaram rendimentos inferiores a 70%. Foram realizados também estudos de atividade catalítica para determinação das constantes de desativação da equação de Voorhies e determinação da ordem de desativação catalítica.

## ABSTRACT

The molecular sieve SAPO-34 was synthesized by hydrothermal crystallization with molar ratios of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (SAR) of 0.3, 0.5 and 0.7. The samples were dried, calcined and characterized in order to be used in the catalytic conversion of methanol to light olefins (ethylene and propylene). The formation of the chabazite (CHA) phase, corresponding to SAPO-34, was proved by X-Ray diffraction analysis, as well as the contamination of the zeolite with the AlPO-5 (AFI) phase. Nitrogen adsorption showed BET surface areas for the SAPO-34 with SAR of 0.3, 0.5 and 0.7 of 549, 337 and 122  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectively, suggesting that the surface area decreases significantly with a rising Si content. Uniform cubic and rhombohedral structures, typical for the SAPO-34 morphology, were observed by scanning electron microscopy. Catalytic tests were carried out in gas phase in a fixed bed quartz reactor at various temperatures between 600 and 750 K for SAPO-34 with a SAR of 0.3 and at 700 and 750 K for SAPO-34 with SARs of 0.5 and 0.7. The utilized catalyst mass was 0.020 g, the methanol vapor pressure was 0.04 bar and the total flux of methanol and nitrogen added up to 160  $\text{mL min}^{-1}$ , resulting in a weight hourly space velocity (WHSV) of  $1.47 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  and a mass/flow ratio (W/F) of 0.05  $\text{g h mol}^{-1}$ . The reaction products, identified by gas chromatography employing a packed Porapak - Q column and quantified with calibration curves obtained by injection of highly pure standard samples, were water, methane, ethylene and propylene. The quantification of dimethyl ether was based on the mass balance and the reaction stoichiometry as a function of water. The catalyst exhibiting the highest initial ethylene and propylene yield was a SAPO-34 with a SAR of 0.3 at temperatures of 675, 725 and 750 K, reaching more than 80% yield, while the other catalysts (SARs of 0.5 and 0.7) showed yields of less than 70%. Studies of catalytic activity also were carried out in order to determine the deactivation constants of the Voorhies' equation and the order of catalytic deactivation.

# SUMÁRIO

ABSTRACT.....	x
LISTA DE TABELAS .....	xv
LISTA DE FIGURAS .....	xvii
NOMECLATURA .....	xxii
CAPÍTULO I.....	1
1 INTRODUÇÃO.....	1
OBJETIVO .....	2
CAPÍTULO II.....	3
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 Economia .....	3
2.2 Zeólitos .....	4
2.2.1 <i>Catálise</i> .....	6
2.2.2 <i>Estrutura e tamanho de poros</i> .....	7
2.3 Principais etapas do desenvolvimento das pesquisas com zeólitos .....	9
2.4 Peneira molecular SAPO-34.....	10
2.4.1 <i>Sítios ácidos</i> .....	13
2.4.2 <i>Desativação</i> .....	14
2.5 Metanol .....	15
2.6 Processo de conversão de metanol para hidrocarbonetos .....	16
2.6.1 <i>Processo de conversão de metanol para gasolina</i> .....	17
2.6.2 <i>Processo de conversão de metanol para olefinas</i> .....	20
2.7 Síntese de zeólitos: influência dos principais fatores .....	23

2.7.1 Definição da composição química .....	24
2.7.2 Água .....	25
2.7.3 pH.....	25
2.7.4 Agente direcionador estrutural .....	26
2.7.5 Fontes de alumínio, silício e fósforo .....	27
2.7.6 Aditivos.....	29
2.7.7 Composições da mistura reacional e modo de preparação.....	30
2.7.8 Tempo de envelhecimento do gel .....	30
2.7.9 Cristalização hidrotérmica .....	31
2.8 Caracterizações .....	33
2.8.1 Difractometria de raios-X.....	33
2.8.2 Microscopia eletrônica de varredura .....	36
2.8.3 Área superficial .....	38
2.8.4 Análise de distribuição do tamanho de partículas por difração a laser.....	40
2.9 Conversões, seletividades e Rendimentos nas reações do processo MTO .....	41
2.10 Mecanismos de transformação de metanol em hidrocarbonetos .....	43
2.11 Estudo da desativação catalítica.....	49
CAPÍTULO III.....	53
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1 Síntese da peneira molecular SAPO-34.....	53
3.1.1 Formulação molar e mistura.....	53
3.1.2 Cristalização hidrotérmica .....	54
3.1.3 Lavagem, filtração e secagem dos sólidos .....	55
3.2 Calcinação dos sólidos.....	56
3.3 Caracterização.....	58

3.3.1 Difração de raios X .....	58
3.3.2 Análise de Adsorção de Nitrogênio .....	58
3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	61
3.3.4 Análise de distribuição do tamanho de partículas por difração a laser .....	61
3.4 Testes catalíticos .....	61
3.4.1 Instalações experimentais .....	62
3.4.2 Pré-tratamento dos sólidos .....	64
3.4.3 Testes em branco .....	65
3.4.4 Reações catalíticas .....	65
3.4.5 Identificação e quantificação dos reagentes e produtos de reação .....	67
3.5 Atividade catalítica e ordem de desativação .....	70
CAPÍTULO IV .....	75
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	75
4.1 Caracterizações dos sólidos .....	75
4.1.1 Difração de raios X .....	75
4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	76
4.1.3 Distribuição de tamanhos de partículas .....	80
4.1.4 Adsorção de nitrogênio .....	80
4.2 Testes catalíticos .....	81
4.2.1 Catalisador SP-0,3 .....	82
4.2.2 Catalisador SP-0,5 .....	88
4.2.3 Catalisador SP-0,7 .....	90
4.3 Rendimento a propeno .....	92
4.4 Rendimento a eteno .....	93
4.5 Rendimento a olefinas leves .....	94

4.6 Atividade catalítica .....	97
4.6.1 Ordem de desativação catalítica.....	100
4.7 Sistemas de reações .....	102
5. CONCLUSÕES.....	105
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	109

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Características dos poros de algumas peneiras moleculares (ROLAND; KLEISCHMIT, 1996).....	8
Tabela 2: Diâmetro cinético de moléculas formadas no processo MTO com a SAPO-34. ....	12
Tabela 3: Peneiras moleculares testadas para o processo MTO.....	21
Tabela 4: Variáveis da composição química na mistura reacional (GUIANETO, 1990). ....	25
Tabela 5: Agentes direcionadores estruturais usados na síntese da peneira molecular SAPO-34. ....	27
Tabela 6: Fontes de alumínio usadas nas sínteses da SAPO-34. ....	29
Tabela 7: Fontes de silício usadas nas sínteses da SAPO-34. ....	29
Tabela 8: Aditivos utilizados nas sínteses da SAPO-34. ....	30
Tabela 9: Valores dos ângulos de Bragg com os sinais de difração de raios-X e intensidades relativas do zeólito CHA (IZA).....	34
Tabela 10: Área superficial (B.E.T) das amostras de SAPO-34 sintetizadas com diversas fontes de alumínio e silício (PAPOVA <i>et al.</i> , 1998).....	38
Tabela 11: Condições de síntese e área superficial da SAPO-34 obtidos por Muñoz <i>et al.</i> (2010). ....	39
Tabela 12: Propriedades texturais da SAPO-34 com tratamento térmico (LIU <i>et al.</i> , 2008b).....	40
Tabela 13: Tamanho de partículas, composição química ( $Al_x P_y Si_z$ ) e condições de síntese da peneira molecular SAPO-34 (Iwase <i>et al.</i> , 2009).....	41
Tabela 14: Formulação molar e codificação dos sólidos sintetizados .....	54
Tabela 15: Parâmetros de operação do Cromatografo HP 6890. ....	64
Tabela 16: Parâmetros da equação de Antoine para determinação da pressão de vapor de metanol (NIST). ....	66
Tabela 17: Área superficial e microporosidade dos sólidos. ....	81
Tabela 18: Constantes da equação de Voorhies para atividade catalítica dos catalisadores SP-0,3 e SP-0,5. ....	100

Tabela 19: Constantes de desativação catalítica e ordem de desativação catalítica dos catalisadores SP-0,3 e SP-0,5. .... 102

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de seletividade com peneiras moleculares (SMART; MOORE, 1992).....	8
Figura 2: Zeólita tipo CHA (IZA, 2010), a) estrutura principal CHA, b) cavidade CHA com janelas de 8 membros, c) anel duplo de 6 membros. ....	11
Figura 3: Diâmetro cinético dos poros da peneira molecular SAPO-34 (IZA). ....	12
Figura 4: Sítios ácidos de Bronsted e Lewis em zeólitos (BEKKUM; FLANIGEM; JANSEN, 1991). ....	13
Figura 5: Unidades primárias de construção das SAPO's. ....	14
Figura 6: Molécula de metanol. ....	15
Figura 7: Conversão do metanol em hidrocarbonetos sobre H-ZSM-5 a 643 K e 1 bar. Distribuição mássica dos produtos em função do tempo de contato (STOCK, 1999). ...	18
Figura 8: Diagrama de blocos do processo MTG de leito fixo (KEIL, 1999). ....	19
Figura 9: Produção de gasolina e destilado via metanol e tecnologia móbil HZSM-5 (STOCK, 1999). ....	20
Figura 10: Estrutura das peneiras moleculares SAPO-34 (CHA) e ZSM-5 (MFI) e seu desempenho comparativo no modo de produção máxima de etileno (CHEN <i>et al.</i> , 2005). ....	21
Figura 11: Reator de leito de arraste (KEIL, 1999). ....	23
Figura 12: Representação esquemática do processo de formação de zeólitos através dos reagentes precursores até o produto cristalino final (ERTL <i>et al.</i> , 1997). ....	31
Figura 13: Difratoograma padrão de raios-X do zeólito CHA (IZA). ....	34
Figura 14: Difractometria de raios-X da SAPO-34 sintetizadas com diferentes valores de SAR no gel de partida (XU <i>et al.</i> , 2008). ....	35
Figura 15: Difractometria de raios-X da SAPO-34 com variação no tempo de cristalização hidrotérmica (TAN <i>et al.</i> , 2002). ....	36
Figura 16: Fotomicrografias de MEV de SAPO-34 (XU <i>et al.</i> , 2008): a) SAR 0,075, b) SAR 0,60 (Ampliação 6000x). ....	37
Figura 17: Fotomicrografia de MEV de SAPO-34 (JHUNG <i>et al.</i> , 2003): a) amostra sintetizada com TEA, b) amostra sintetizada com TEEDA. (Ampliação 1.000x). ....	37

Figura 18: Seletividade ao longo da reação na SAPO-34 a 773K (ALMARAZ <i>et al.</i> , 2010).....	42
Figura 19: Variação do rendimento ao longo da reação na SAPO-34 com temperatura de 673K (AGUAYO <i>et al.</i> , 2005). .....	43
Figura 20: Esquema da reação de metanol para hidrocarbonetos. ....	44
Figura 21: Mecanismo consecutivo de formação de hidrocarbonetos.....	45
Figura 22: Mecanismo “ <i>Carbon pool</i> ” ou paralelo de formação para hidrocarbonetos... ..	45
Figura 23: Modelo cinético para as reações de MTO na SAPO-34 (BOS; TROMP, 1995).....	46
Figura 24: Mecanismo proposto para formação de olefinas na SAPO-34 (CAMPO <i>et al.</i> , 1998).....	48
Figura 25: Esquema de reações propostas levando à primeira formação da ligação carbono-carbono na conversão de metanol para olefinas em catalisadores zeolíticos; Esquema I, produção na superfície de espécies iletos ligados, Esquema II, reação na superfície do ileto com a segunda molécula de metanol para produção de eteno (HUTCHINGS <i>et al.</i> , 1999).....	48
Figura 26: Reator de cristalização hidrotérmica. ....	55
Figura 27: Esquema resumido de síntese dos sólidos.....	55
Figura 28: Representação esquemática do sistema de calcinação da SAPO-34: 1- fluxímetro de bolhas; 2- Controlador de temperatura; 3-Reator de quartzo; 4- Forno; 5- Linha de ar sintético; 6- Linha de nitrogênio. ....	56
Figura 29: Reator de calcinação fabricado em quartzo.....	57
Figura 30: Gráfico de temperatura utilizada para calcinação dos sólidos, fluxo de 60 mL min <sup>-1</sup> e tempo total de calcinação 16h e 45 min. ....	57
Figura 31: Reator de quartzo com leito fixo empacotado com lã de quartzo para testes catalíticos. ....	62
Figura 31: Linha reacional; 1 - Alimentação gás N <sub>2</sub> ; 2 - Alimentação ar sintético; 3 – Controlador de fluxo mássico de vazão; 4 – Conjunto de válvulas para controle de vazão e pressão do gás de arraste ; 5 –Sistema de saturação dos gases (borbulhador e condensador); 6 –Válvulas para desvio de fluxo dos gases; 7 –Forno; 8 –Reator em	

quartzo; 9 –Leito catalítico empacotado; 10 –cromatógrafo a gás; 11 –Microcomputador; 12 –Fluxímetro de bolhas. ....	63
Figura 33: Cromatograma típico depois de 1 minuto de reação.....	64
Figura 34: Curva calibração Metanol ( $z=8,6868 \times 10^{-11}$ , $R^2=0,9932$ ).....	68
Figura 35: Curva calibração água ( $z=1,6900 \times 10^{-10}$ , $R^2=0,9856$ ). ....	68
Figura 36: Curva calibração propeno ( $z=1,6355 \times 10^{-10}$ , $R^2=0,9908$ ).....	69
Figura 37: Curva calibração metano ( $z=1,7259 \times 10^{-10}$ , $R^2=0,9944$ ).....	69
<b>Figura 38:</b> Curva calibração Eteno ( $z=1,5209 \times 10^{-10}$ , $R^2=0,9696$ ).....	70
<b>Figura 39:</b> Difratogramas de raios X das amostras de SAPO-34: a) SP-0,3, b) SP-0,5 e c) SP-0,7. ....	76
Figura 40: Fotomicrografia MEV- Ampliação 3.000x, amostra SP-0,3. ....	77
Figura 41: Fotomicrografia MEV- Ampliação 7.000x, amostra SP-0,3. ....	77
Figura 42: Fotomicrografia MEV- Ampliação 3.000x, amostra SP-0,5. ....	78
Figura 43: Fotomicrografia MEV- Ampliação 7.000x, amostra SP-0,5. ....	78
Figura 44: Fotomicrografia MEV- Ampliação 3.000x, amostra SP-0,7. ....	79
Figura 45: Fotomicrografia MEV- Ampliação 7.000x, amostra SP-0,7. ....	79
Figura 46: Gráfico de distribuição de tamanho de partículas, (●) SP-0,3, (●) SP-0,5, (●) SP-0,7. ....	80
Figura 47: Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,3 na temperatura de 600 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.....	82
Figura 48: Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,3 a temperatura de 625 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.....	83
Figura 49: Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,3 na temperatura de 650 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.....	84
Figura 50: Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,3 a temperatura de 675 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.....	85
Figura 51: Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,3 a temperatura de 700 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.....	86
Figura 52: Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,3 a temperatura de 725K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.....	87

Figura 53: Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,3 a temperatura de 750K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.....	88
Figura 54: Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,5 a temperatura de 700 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.....	89
Figura 55: Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,5 a temperatura de 750 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.....	90
Figura 56: Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,7 a temperatura de 700 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.....	91
Figura 57: Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,7 a temperatura de 750 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.....	92
<b>Figura 58:</b> Gráfico de rendimento de propeno sobre os catalisadores: SP-0,3 (★) 600, (▼) 625, (■) 650, (▶) 675, (★) 700, (●) 725 e (▲) 750 K, SP-0,5 (★) 700 e (▲) 750 K, SP-0,7 (★) 700 e (▲) 750 K. ....	93
<b>Figura 59:</b> Gráfico de rendimento de eteno sobre os catalisadores: SP-0,3 (★) 600, (▼) 625, (■) 650, (▶) 675, (★) 700, (●) 725 e (▲) 750 K, SP-0,5 (★) 700 e (●) 750 K, SP-0,7 (★) 700 e (●) 750 K. ....	94
<b>Figura 60:</b> Gráfico de rendimento a olefinas sobre os catalisadores: SP-0,3 (★) 600, (▼) 625, (■) 650, (▶) 675, (★) 700, (●) 725 e (▲) 750 K, SP-0,5 (★) 700 e (▲) 750 K, SP-0,7 (★) 700 e (▲) 750 K. ....	95
Figura 61: Gráfico de rendimento inicial a eteno e propeno em função da temperatura sobre os catalisadores: (●) SP-0,3 e (▲) SP-0,5.....	96
Figura 62: Atividade catalítica sobre o catalisador SP-0,3 com temperaturas de: (a) 600 K, (b) 625 K, (c) 650 K, (d) 675 K, (e) 700 K, (f) 725 K e (g) 750 K, (▲) valores experimentais de desativação catalítica, (■) valores calculados para a equação de Voorhies. ....	98
Figura 63: Atividade catalítica sobre o catalisador SP-0,5 com temperaturas de: (a) 700 K e (b) 750 (K), (▲) valores experimentais de desativação catalítica, (■) valores calculados com a equação de Voorhies. ....	99
Figura 64: Ajuste de dados para a equação de Voorhies modificada para determinação da ordem de desativação catalítica sobre o catalisador SP-0,3 com temperaturas de: (a)	

600 K, (b) 625 K, (c) 650 K, (d) 675 K, (e) 700 K, (f) 725 K e (g) 750 K, (▲) valores experimentais e (—) ajustes de dados. .... 101

Figura 65: Ajuste de dados para a equação de Voorhies modificada para determinação da ordem de desativação catalítica sobre o catalisador SP-0,5 com temperaturas de: (a) 700 K, (b) 750 K, (▲) valores experimentais e (—) ajustes de dados. .... 102

## NOMECLATURA

### LETRAS LATINAS

<i>a</i>	Atividade catalítica;
<i>A</i>	Constante da equação de Voorhies dependente do catalisador, alimentação e temperatura;
<i>am</i>	Área da secção transversal da molécula adsorvida ( $\text{m}^2 \text{moléculas}^{-1}$ );
<i>b</i>	Constante de desativação catalítica da equação de Voorhies modificada;
<i>C</i>	Constante que depende do tipo de isoterma de adsorção;
<i>C<sub>C</sub></i>	Quantidade de coque formada (%);
<i>dp</i>	Diâmetro de poro;
<i>E<sub>1</sub></i>	Calor de adsorção da 1º camada;
<i>E<sub>2</sub></i>	Calor de liquefação da 2º camada;
<i>M</i>	Cátion;
<i>n</i>	Valência do cátion;
<i>N<sub>a</sub></i>	Número de avogrado ( $6,02 \times 10^{23} \text{moléculas mol}^{-1}$ );
<i>nm</i>	Nanômetro;
<i>P<sub>atm</sub></i>	Pressão atmosférica (Pa);
<i>P<sub>0</sub></i>	Pressão inicial (Pa);
<i>P<sub>A</sub><sup>vap</sup></i>	Pressão de vapor do reagente (Pa);

R	Constante universal dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ );
$-r_A$	Velocidade de reação ( $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$ );
$-r_{A0}$	Velocidade de reação inicial ( $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$ );
$R_{\text{produtos}}$	Rendimento a produtos (%);
$S_{\text{produtos}}$	Seletividade a produtos (%);
t	Espessura das multicamadas do adsorvato ( $\text{Å}$ );
t-plot	Método de espessura estatística ( <i>statistical thickness method</i> );
V	Volume ( $\text{m}^3$ );
$V_a$	Quantidade de gás adsorvida ( $\text{m}^3 \text{g}^{-1}$ );
$V_{\text{CNTP}}$	Volume molar do gás em condições normais de temperatura e pressão ( $2,24 \times 10^{-3} \text{m}^3 \text{mol}^{-1}$ );
$V_m$	Capacidade monomolecular quando a superfície esta completamente coberta ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ );
$X_0$	Conversão inicial;
$X_{\text{metanol}}$	Conversão de metanol (%);
z	Coefficiente linear da curva de calibração.

## LETRAS GREGAS

$\mu\text{m}$  Micrômetros;

$\vartheta_0$  Fluxo volumétrico total na entrada do reator ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ );

## SUBSCRITO

B.E.T. Modelo de isoterma de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller;

w Coeficiente estequiométrico da água;

x Coeficiente estequiométrico do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

y Coeficiente estequiométrico do  $\text{SiO}_2$ .

## SUBRESCRITO

$b$  Constante da equação de Voorhies que depende do catalisador, alimentação e temperatura;

$n$  Ordem de desativação da equação de Voorhies modificada.

## SIGLAS

AET Zeólito AIPO 8 (*AIPO eight*);

AFI Zeólito AIPO 5 (*AIPO five*);

AIP Alumínio isopropoxido;

Al	Alumínio;
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina (óxido de alumínio);
AlPO	Aluminofosfato;
AS	Ácido silícico;
B	Boro;
BEA	Zeólito beta polimórfica A ( <i>Beta polymorph A</i> );
C <sub>1</sub>	Metano;
C <sub>10</sub>	Decano;
C <sub>2</sub>	Etano;
C <sub>2</sub> <sup>=</sup>	Eteno;
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Eteno;
C <sub>3</sub>	propano;
C <sub>3</sub> <sup>=</sup>	Propeno;
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propeno;
C <sub>4</sub>	Butano;
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	Buteno;
C <sub>5</sub> <sup>=</sup>	Penteno;
C <sub>6</sub>	Hexano;
CH <sub>3</sub> OH	Metanol;
CHA	Zeólito Chabasita;

CLO	Zeólito cloverita;
Co	Cobalto;
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono;
DEA	Dipropilamina;
DME	Dimetiléter;
DRX	Difratometria de raios-X;
FAU	Zeólito faujasita;
FCC	Craqueamento catalítico fluidizado ( <i>Fluid catalytic cracking</i> );
Fe	Ferro;
Ga	Gálio;
Ge	Germânio;
H <sub>2</sub>	Molécula de hidrogênio;
H <sub>2</sub> O	Água;
H <sub>3</sub> C-O-CH <sub>3</sub>	Dimetiléter;
HTG	Unidade de tratamento de gasolina pesada ( <i>Heavy Gasoline Treating Unit</i> );
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> );
IZA	Associação Internacional de zeólitos ( <i>International Zeolite Association</i> );
LARAC	Laboratório de recursos analíticos e calibração;
LTA	Zeólito ( <i>Linde Type A</i> );

MA	Metilamina;
MCM	Peneira molecular mesoporosas ( <i>Mobil Composition of Matter</i> );
MeAlPO	Combinação estrutural Metal + alumifosfato;
MEV	Microscopia de varredura eletrônica;
MFI	Zeólito com estrutura modernita invertida ( <i>mordenite framework inverted</i> );
MTBE	Metilbutiléter;
MTG	Metanol para gasolina ( <i>methanol to gasoline</i> );
MTH	Metanol para hidrocarbonetos ( <i>methanol to hydrocarbons</i> );
MTO	Metanol para olefinas ( <i>methanol to olefins</i> );
NIST	Instituto nacional de padrões e tecnologia ( <i>National Institute of Standards and Technology</i> );
O	Oxigênio;
OH	Grupo hidroxila;
P	Fósforo;
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Pentóxido de potássio;
PB	Pseudoboemita;
SAPO	Silicoaluminofosfato;
SAR	Razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ;
Si	Silício;
SiO <sub>2</sub>	Sílica (dióxido de silício).

SM1	Mecanismo de substituição de um átomo de Si por um de P;
SM2	Mecanismo de substituição de átomo vizinhos de Al e P por dois átomos de Si;
SP-0,3	Amostra SAPO-34 com SAR= 0,3;
SP-0,5	Amostra SAPO-34 com SAR= 0,5;
SP-0,7	Amostra SAPO-34 com SAR= 0,7;
TCD	Detector de condutividade térmica ( <i>thermal conductivity detector</i> );
TEA	Trietilamina;
TEA	Trimetilamina;
TEEDA	Tetraetilenodiamina;
TEOH	Tetraetilamônio;
TEOS	Tetraetilortosilicato;
TO <sub>4</sub>	Tetraedro formado por 4 átomos de oxigênio em volta;
TS1	Peneira molecular Titanosilicato;
VFI	Zeólito Virginia 5 ( <i>Virginia Five</i> );
VPI	Peneira molecular sintética ( <i>Virginia Polytechnic Institute</i> );
ZSM	Peneira molecular microporosa isomórfica do zeólito MFI ( <i>Zeolite Socony Mobil</i> ).

# CAPÍTULO I

## 1 INTRODUÇÃO

Com a economia mundial cada vez mais interconectada e dependente das constantes mudanças no cenário econômico mundial (COSTA *et al.*, 2007), motivado por oscilações sucessivas no preço de petróleo, restrições ambientais cada vez mais severas, novas descobertas de reservatórios de gás natural associados aos avanços na área da catálise, torna-se viável o investimento em novas rotas para produção de olefinas leves (eteno e propeno). O aumento na demanda de olefinas, bem como o aumento de custo do craqueamento do petróleo para obtenção de monômeros, fez com que fossem buscadas novas alternativas para preparação de olefinas leves. Uma destas alternativas é sua síntese a partir de compostos oxigenados que podem ser convertidos por reações catalisadas por peneiras moleculares (ZHOU *et al.*, 2008).

Uma alternativa promissora no atual momento econômico e com projeção para um futuro limitado pela menor demanda de matéria prima a partir de petróleo seria o metanol, que pode ser obtido em larga escala, produzido a partir do gás natural, biomassa ou carvão via gás de síntese, pode ser usado como combustível ou matéria prima para produção de outros produtos via rotas alternativas para produção de olefinas (CAMPELO *et al.*, 2000).

Eteno e propeno são intermediários importantes para a indústria petroquímica estando entre os produtos mais consumidos mundialmente, sua demanda vem aumentando de forma constante (PARK *et al.*, 2008). As taxas de crescimento para produção de olefinas leves deverá ser acima das taxas de crescimento mundial e há uma crescente necessidade de se utilizar tecnologias que favoreçam maior produção para suprir a demanda do mercado consumidor. A crescente demanda global por petróleo e em geral por energia significará um impacto nos preços das matérias primas tradicionais para produção de olefinas. Há um grande aumento na exploração do gás natural e carvão para produção de produtos petroquímicos (CHEN *et al.*, 2005). A busca

por novas fontes de energia e produtos de valor industrial torna-se um fator cada vez mais para crítico manter a competitividade no mercado. Com a demanda de energia também cada vez mais crescente este foco parece mais relevante do que nunca.

A descoberta pelos laboratórios da Companhia Union Carbide das peneiras moleculares microporosas silicoaluminofosfatos (SAPO's) que possuem propriedades adsorventes, catalíticas e de troca iônica (LOK *et al.*, 1984) significou um grande avanço na área de catálise. Pesquisas mostraram que a peneira molecular SAPO-34 apresenta maior desempenho catalítico no processo de transformação de metanol para olefinas leves (MTO), baseado na seletividade para olefinas leves produzindo menos subprodutos como parafinas e aromáticos, apresentando também boa estabilidade e regeneração como catalisador. A alta seletividade a olefinas na reação advém de propriedades como seletividade de forma e características obtidas da variação de parâmetros como força de sítios ácidos, densidade de sítios ácidos e tamanhos do cristal, influenciando diretamente na seletividade a olefinas leves (WILSON;BARGUER, 1999). As reações catalisadas por esses materiais microporosos possuem uma estreita distribuição dos produtos com alta seletividade para olefinas leves, e têm sido o centro do fenômeno MTO que nos últimos anos tem recebido muita atenção por ser uma rota viável para produção de olefinas leves.

## **OBJETIVO**

Este trabalho pretende investigar a síntese da peneira molecular microporosa SAPO-34, pelo método de cristalização hidrotérmica com variação da razão silício/alumínio (SAR) de 0,3, 0,5 e 0,7 para conversão catalítica de metanol, visando a obtenção de olefinas leves.

Utilizando faixa de temperatura de 600 a 750 K, visando obter melhor seletividade a olefinas leves. Pretende-se ainda avaliar a atividade catalítica e determinar a ordem de desativação catalítica.

## CAPÍTULO II

### 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1 Economia

Devido às constantes mudanças no cenário sócio-econômico decorrente de restrições ambientais mais severas, sucessivas altas no preço do petróleo, novas descobertas de reservatórios de gás natural e aos avanços na área da catálise, torna-se viável o investimento em outros processos que utilizem matérias primas alternativas e ecologicamente corretas (COSTA *et al.*, 2007) para produção de materiais com grande importância industrial e significativo valor econômico para a economia mundial como olefinas leves (eteno e propeno).

As olefinas leves são produtos importantes para a indústria petroquímica, sendo que eteno e propeno estão entre os principais produtos petroquímicos consumidos mundialmente possuindo alto valor agregado, são utilizados na fabricação de polímeros. O eteno é empregado na fabricação de polietileno para fabricação de plásticos em geral e o principal uso do propeno é para fabricação de polipropileno.

Nos últimos anos a demanda por propeno tem aumentado mais rapidamente que para eteno devido ao aumento de consumo de polipropileno, acronitrila e outros produtos formados a partir de propeno. Atualmente o propeno é obtido principalmente a partir do craqueamento a vapor da nafta como co-produto da produção de eteno e a partir de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) como co-produto da gasolina. Em todos esses processos o rendimento de propeno é restrito à demanda de eteno e gasolina, respectivamente. Dessa forma, são de grande interesse econômico novos processos para produção de propeno, de forma a suprir a demanda de

mercado cada vez mais crescente (ZHOU *et al.*, 2008). Diversas empresas têm sinalizado no sentido da viabilidade técnica de se obter olefinas leves a partir de metanol produzido via gás de síntese, formação de metanol e dimetiléter (DME). Isto devido à possibilidade de obtenção destes compostos a partir de matérias primas tais como a biomassa, carvão ou gás natural, diferentemente das rotas petroquímicas (LIU *et al.*, 2000).

## 2.2 Zeólitos

Os zeólitos são uma ferramenta importante na moderna indústria química e petroquímica, onde o uso de materiais microporosos com diâmetros de poros próximo das dimensões moleculares de produtos e reagentes são amplamente utilizados em catálise e separação, estão sendo desenvolvidas também novas aplicações como membranas e sensores. Devido à facilidade na síntese desses materiais é possível modificar suas estruturas e características, essa possibilidade representa um fator importante para os avanços na pesquisas com zeólitos (JHUNG *et al.*, 2003; IWASE *et al.*, 2009).

A história dos zeólitos inicia-se em 1756 quando o mineralogista Sueco Barão Axel Crönstedt descobriu a estilbita, a primeira zeólita natural (BEKKUM; FLANIGEM; JANSEN, 1991). Ele classificou as zeólitas como uma nova classe de minerais formados por aluminossilicatos hidratados contendo cátions dos elementos dos grupos IA e IIA. O termo “zeólito” foi utilizado inicialmente por Crönstedt para designar a família de minerais naturais que apresentam como propriedades particulares como troca iônica e a dessorção reversível de água. Esta última propriedade deu origem ao nome genérico zeólito, que deriva das palavras gregas, *zeo* (que ferve), e *lithos* (pedra) (OCCELLI; ROBSON, 1989; GIANNETTO, 1990;), devido esses materiais liberarem vapor d’água quando suavemente aquecidos.

Os zeólitos são formados na natureza por alteração hidrotérmica da lava depositada, isto é, sob ação da água em altas temperaturas. As alterações geológicas que originam os zeólitos são reações muito lentas, ocorrendo ao longo de milhares de anos, porque a cristalização desses

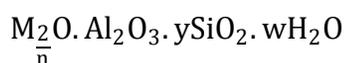
materiais é controlada pela dissolução das rochas matrizes em soluções salinas ou alcalinas, em altas temperaturas (MASCARENHAS *et al.*, 2001).

Mesmo existindo zeólitos naturais a indústria concentra esforços para a síntese desses sólidos. O principal motivo é sua pureza, pois os zeólitos naturais podem apresentar contaminantes. É de fundamental importância para a indústria estabelecer a mesma composição para o zeólito, visto que a composição química pode variar de um depósito para outro. A otimização desses catalisadores possuem grande interesse comercial para determinadas reações.

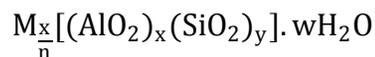
Atualmente o termo zeólito engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns. São constituídos de um esqueleto cristalino formado por uma combinação tridimensional de tetraedros  $TO_4$  (T= Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co e etc.) unidos entre si por átomos de oxigênio comuns. Especificamente o termo designa um grupo de aluminossilicatos cristalinos, geralmente contendo elementos alcalinos e alcalinos terrosos como contra-íons. Consiste em uma rede de poliedros com tetraedros do tipo  $[SiO_2]^{4-}$  e  $[AlO_4]^{5-}$  ligados por oxigênios comuns formando as unidades primárias (BRAGA; MORGON, 2007). A maneira de encadear os tetraedros gera diferentes unidades secundárias, que são o segundo nível de organização de estrutura do zeólito.

As estruturas apresentam canais e cavidades de dimensões moleculares nos quais se encontram os cátions de compensação, moléculas de água, outros adsorbatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa faz com que os zeólitos apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação à superfície externa. Os poros destes sólidos são abertos e sua estrutura permite a transferência de massa durante a difusão entre os espaços intercristalinos. Esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros dos zeólitos que permitem somente a entrada ou saída de moléculas cujas dimensões sejam inferiores ao valor crítico, o qual varia de um zeólito para outra.

Os zeólitos são representados pela seguinte fórmula empírica (BEKKUM; FLANIGEM; JANSEN, 1991):



Onde, M é o cátion, n é a valência do cátion, y varia de 2 a 10 e w representa a quantidade de água existente nos poros da estrutura. A fórmula estrutural dos zeólitos é baseada na cristalografia das celas unitárias, que representa a menor unidade estrutural, e representada pela seguinte fórmula (GUISNET; RIBEIRO, 2004):



onde, n é a valência do cátion M, x+y o número total de tetraedros SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub><sup>-</sup> por malha elementar e y/x é a razão atômica Si/Al.

A presença de alumínio cria densidades de cargas negativas sobre o oxigênio ligado, assim a necessidade de cátions, os quais podem ser facilmente trocados sob condições adequadas. Quanto maior o número de átomos de alumínio, maior a capacidade de troca iônica para o zeólito. Basicamente para ocorrer troca iônica é utilizada uma solução aquosa contendo um sal do cátion de interesse, facilitando o processo com o aumento da temperatura e agitação (BRAGA; MORGON, 2007).

### ***2.2.1 Catálise***

A química de superfície tem grande aplicação industrial e os zeólitos têm uma participação significativa neste processo, visto sua grande capacidade catalítica. Sua atividade depende da estrutura da rede (topologia e forma dos poros), assim como da densidade e força de sítios ácidos (BRAGA; MORGON, 2007). A eficiência dos zeólitos na catálise deve-se a algumas características peculiares desses materiais (LUNA; SCHUCHARDT, 2001), como:

- a) Alta área superficial e capacidade de adsorção;

- b) Propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- c) Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- d) Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias primas usadas na indústria;
- e) Uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma.

### ***2.2.2 Estrutura e tamanho de poros***

Os poros de um sólido são classificados pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) de acordo com seu diâmetro de poro ( $dp$ ), poros com diâmetro superior a 50 nm são chamados macroporos, poros com diâmetro inferior a 2 nm são chamados microporos e poros com tamanho intermediário ( $2\text{nm} < dp < 50\text{nm}$ ) são chamados de mesoporos (EVERETT, 1971; SING, 1982).

A IUPAC classifica os zeólitos utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química. Segundo Luna e Schuchardt (2001) os microporos ( $dp > 2\text{ nm}$ ) dos zeólitos são também classificados de acordo com o diâmetro do poro (Tabela 1): poros pequenos ( $dp < 0,4\text{ nm}$ ), médios ( $0,4 - 0,6\text{ nm}$ ), grandes ( $0,6 - 0,8\text{ nm}$ ) ou super grandes ( $dp > 0,8\text{ nm}$ ).

A natureza microporosa dos zeólitos ( $< 2\text{ nm}$ ) permite a adsorção seletiva de moléculas e íons iguais ou menores em tamanho dos poros. Essa discriminação de moléculas baseadas nas dimensões moleculares é o efeito do peneiramento molecular, essa propriedade resulta somente da estrutura cristalina rígida do material com poros de dimensões homogêneas e periodicamente distribuídos. Os materiais sólidos porosos com estreita distribuição de dimensões de poros são atualmente conhecidos como peneiras moleculares (MASCARENHAS *et al.*, 2001) que

promovem seletividades de reagente, produtos e estado de transição (Figura 1). Esse fenômeno pode ser usado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas para formação de subprodutos indesejados.

**Tabela 1:** Características dos poros de algumas peneiras moleculares (ROLAND; KLEISCHMIT, 1996).

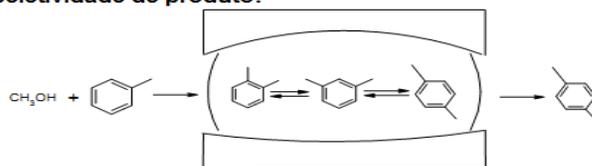
Tamanho do poro	Diâmetro do poro (nm)	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimens. <sup>1</sup>	Maior molécula adsorvível
pequeno	0,41	Zeólito A	LTA	3	n-hexano
médio	0,53 x 0,56	ZSM-5	MFI	3	ciclohexano
	0,39 x 0,63	AIPO-11	AEL	1	ciclohexano
	0,55 x 0,62	ZSM-12	MTH	1	-
grande	0,73	AIPO-5	AFI	1	neopentano
	0,74	Zeólito X e Y	FAU	3	tributilamina
	~0,6 x ~0,7	Zeólito β	BEA	3	-
Super-grande	0,79 x 0,87	AIPO-8	AET	1	-
	0,121	VPI-5	VFI	1	triisopropilbenzeno
	0,132 x 0,40	Cloverita	CLO	3	-

<sup>1</sup> Dimensionalidade: 1 = canais unidirecionais, 2 = canais cruzados, 3 = canais nas três direções (eixos) x, y, e z.

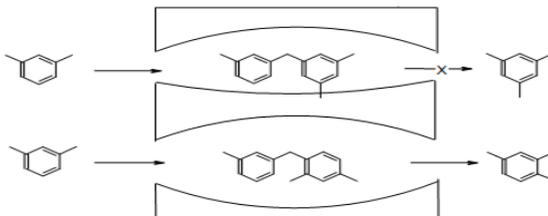
**Seletividade de reagente:**



**Seletividade de produto:**



**Seletividade do estado de transição:**



**Figura 1:** Tipos de seletividade com peneiras moleculares (SMART; MOORE, 1992).

## 2.3 Principais etapas do desenvolvimento das pesquisas com zeólitos

Um histórico bastante abrangente das principais etapas do desenvolvimento das pesquisas realizadas com zeólitos foi elaborado por Flanigen, Bekkum e Jansen (1991) e será reproduzido a seguir:

Em 1840, Damour observou que os cristais de zeólitos podiam ser reversivelmente desidratados sem aparente mudança em sua transparência ou morfologia. Schafhauthe foi o primeiro na síntese hidrotérmica do quartzo, em 1845, pelo aquecimento de um gel de sílica e água em autoclave. Way e Thopson em 1850 esclareceram a natureza da troca iônica em solos. Em 1858, Eichhorn demonstrou a reversibilidade da troca iônica em minerais zeólitos.

St. Claire Deville relatou a primeira síntese hidrotérmica de zeólitas, a levinita, em 1862. Friedel em 1896 desenvolveu a idéia que a estrutura desidratada de zeólitas consiste em uma rede “esponjosa” após observar que diversos líquidos como alcoóis, buteno e clorofórmio podiam ser ocluídos pelas zeólitas. Complementariamente, Grandjean observou em 1909 que a chabasita desidratada era capaz de adsorver amônia, hidrogênio e outras moléculas, enquanto Weigel e Steinhoff relataram o primeiro efeito de peneiramento molecular quando notaram que os cristais de chabasita adsorviam rapidamente água, metanol, etanol e ácido fórmico e rejeitavam acetona, éter ou buteno.

Em 1927, Leonard descreveu pela primeira vez o uso da difração de raios-X na identificação de minerais sintetizados, o que culminou na primeira determinação estrutural de zeólitos por Taylor e Pauling em 1930. Em 1932, foi estabelecido o termo “peneira molecular”, por McBain, para definir sólidos porosos capazes de atuar como peneiras em escala molecular.

De 1930 a 1940 foram publicados trabalhos pioneiros de Barrer em síntese e adsorção em zeólitas A, X e Y por Milton e Breck que foram comercializadas pela empresa Union Carbide e aplicadas na área de secagem e separação de n-isoalcanos. Na área de catálise em 1959 a Union Carbide utilizou as zeólitas X e Y em isomerização e em 1962 a Mobil também a utilizou para

cracking. Henkel em 1974 utilizou o sistema de troca iônica, empregando zeólita A como substituinte dos polifosfatos poluentes em detergentes.

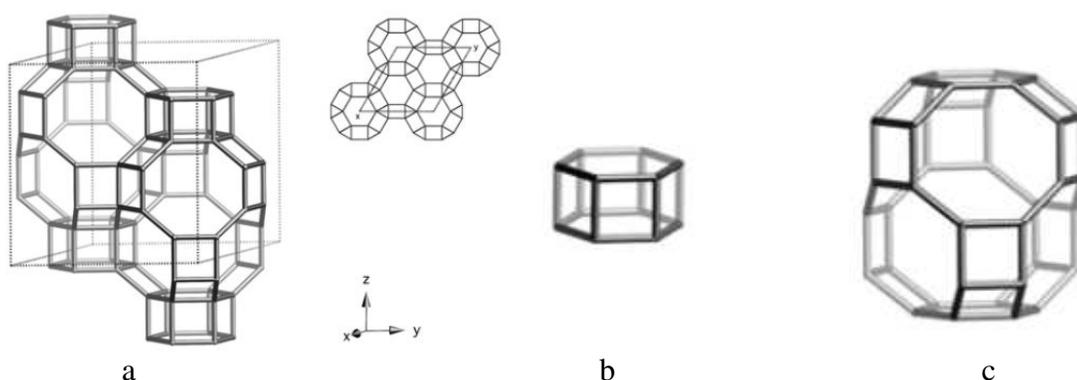
Em 1967 foram sintetizados pela Mobil as zeólitas MFI e BEA ricas em Si. O zeólito MFI foi aplicado em processos envolvendo “seletividade de forma”, processo pelo qual as moléculas são selecionadas segundo sua forma, como conversão de metanol em gasolina na década de 70 e comercializado na Nova Zelândia em 1986 e isomerização de xilenos em 1974. Em 1977, Fontana descreveu o fenômeno de adsorção em carvões minerais, que também são conhecidos como peneiras moleculares.

Na década de 80 ocorreu um aumento expressivo no número de descobertas de novas composições e estruturas de peneiras moleculares, devido à realização de muitos trabalhos na área de síntese. A Union Carbide sintetizou os aluminofosfatados SAPO (silicoaluminofosfato), MeAPO (metal-aluminofosfato), que foram usados principalmente no processo de conversão de metanol para olefinas (MTO). Processo no qual a empresa UOP-Norsk Hydro utilizou a peneira molecular SAPO-34. Em 1983 Enichem sintetizou os titanossilicatos (TS1) que foram aplicados na hidroxilação do fenol em 1986. Em 1992 ocorreu a síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 pela Mobil, e de 1994-1998 foram sintetizados zeólitos nanocristalinos por Corma.

## **2.4 Peneira molecular SAPO-34**

A SAPO-34 (silicoaluminofosfato) é uma peneira molecular da família SAPO isomórfica do zeólito chabasita (CHA) e tem atraído muita atenção devido ao tamanho de seus poros, força de sítios ácidos média, boa estabilidade térmica e hidrotérmica. Essa nova classe de silicoaluminofosfatos microporosos cristalinos foi sintetizada primeiramente em 1982 por pesquisadores da Companhia Union Carbide (LOK *et al.*, 1984), pelo método de cristalização hidrotérmica através de gel contendo silicoaluminofosfato e direcionador orgânico de estrutura.

A estrutura CHA pode ser descrita como uma seqüência ABC formada por uma estrutura principal, contendo anéis duplo de 6 membros e tetraedros ligados através de um único anel de 4 membros, resultando em uma estrutura que é caracterizada por um sistema de canais tridimensionais limitado por anéis de 8 membros (Figura 2). A intersecção do canal dá origem à chamada gaiola chabasitica, onde estão os cátions externos da estrutura e moléculas de água adsorvidas (LEARDINI *et al.*, 2010).

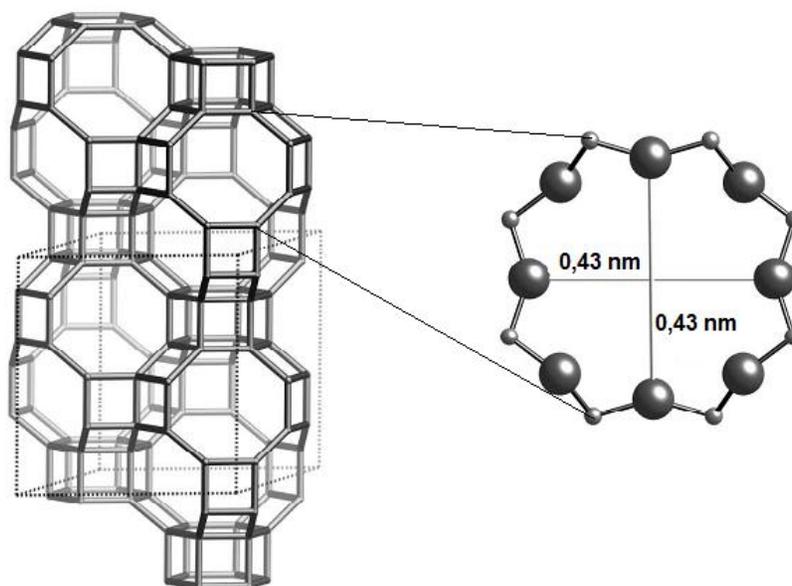


**Figura 2:** Zeólita tipo CHA (IZA, 2010), a) estrutura principal CHA, b) cavidade CHA com janelas de 8 membros, c) anel duplo de 6 membros.

A estrutura da SAPO-34 (Figura 3) é caracterizada por um formato de gaiola típico da topologia CHA delimitada por anéis com abertura 8-T (onde T representa um átomo da estrutura tetraédrica contendo Si, Al ou P) o que resulta na interligação de anéis duplo 6-T ligados por anéis 4-T. Possui poros estreitos tridimensionais com canais de 1,10 a 0,65 nm. O diâmetro do poro de 0,43 x 0,43 nm (PRAKASH, 1994; ABRAMOVA, 2010; HU *et al.*, 2010a). Existe um particular interesse em tecnologias de separação, catálise e adsorção atribuídas à estabilidade térmica e química, seletividade de forma, propriedades de peneiramento molecular e estrutura de poros ordenados atômica (VISTAD *et al.*, 2001, VENNA; CARREON, 2008).

A SAPO-34 possui características de adsorção, troca iônica e acidez média, essas características favorecem a alta seletividade para formação de olefinas. A distribuição dos grupos hidroxilas é responsável pela acidez de Brønsted e Lewis. Essa propriedade advém da

substituição isomórfica na síntese de íons silício por alumínio. A característica de acidez média aliada à estrutura favorece a conversão de metanol para olefinas leves.



**Figura 3:** Diâmetro cinético dos poros da peneira molecular SAPO-34 (IZA).

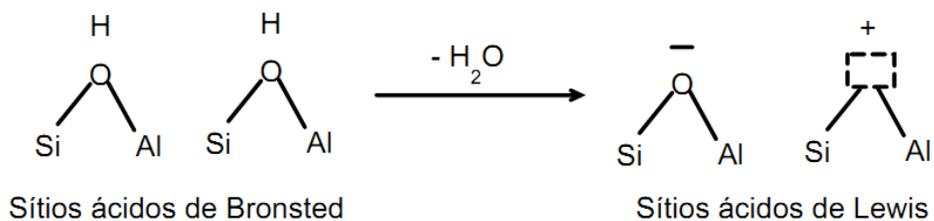
No processo MTO a SAPO-34 favorece a difusão do metanol que possui diâmetro cinético de 0,37 nm (ABRAMOVA, 2010; HU *et al.*, 2010a) e limita a saída de moléculas maiores como hidrocarbonetos aromáticos, favorecendo a formação e difusão de olefinas leves devido ao seu menor diâmetro cinético (Tabela 2) como eteno e propeno (ABRAMOVA, 2010).

**Tabela 2:** Diâmetro cinético de moléculas formadas no processo MTO com a SAPO-34.

Molécula	Diâmetro cinético (nm)	Referência
Metanol	~ 0,37	Abramova, (2010); Hu <i>et al.</i> (2010a)
Metano	~ 0,38	Habgood, (1958); Gupta <i>et al.</i> (1995)
Eteno	~ 0,39	Fuougfuchat <i>et al.</i> (2008)
Água	~ 0,26	Ivanova e Karsheva, (2007); Sekulic <i>et al.</i> (2005)
Dimetiléter	~ 0,43	Cho <i>et al.</i> (2009)
Propeno	~ 0,43	Iwase <i>et al.</i> (2009)

### 2.4.1 Sítios ácidos

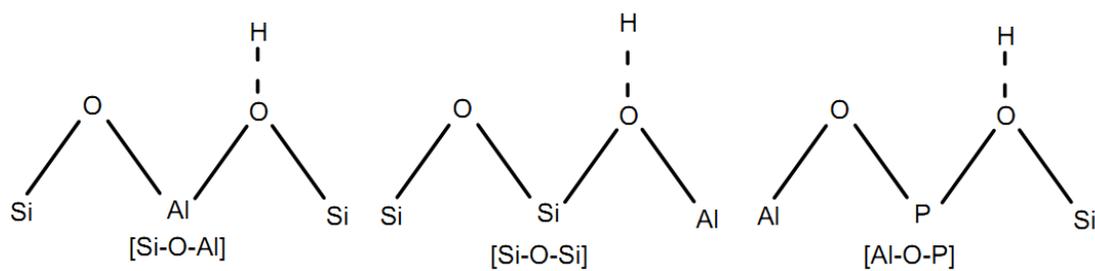
A interação entre um grupo de átomos forma os sítios ácidos (Figura 4) que são os centros ativos que constituem o fator principal para os mecanismos de catálise (ZHIDOMIROV *et al.*, 1999). A acidez nos zeólitos é causada principalmente pela presença de sítios ácidos de Bronsted, mas especificamente depois do tratamento a altas temperaturas os sítios ácidos de Lewis também podem estar presentes (BEKKUM; FLANIGEM; JANSEN, 1991) sendo que os sítios ácidos de Bronsted são os sítios mais ativos nessas reações. A acidez protônica dos zeólitos provém essencialmente dos grupos hidroxila em pontes Al(OH)Si, cuja força ácida é superior à dos grupos hidroxilas existentes nas silício-aluminas (GUISNET; RIBEIRO, 2004). As reações de hidrocarbonetos sobre zeólitos ácidos tem sido objeto de um grande número de estudos de mecanismos, dada a utilização dos zeólitos ácidos como catalisadores em processos de grande importância industrial.



**Figura 4:** Sítios ácidos de Bronsted e Lewis em zeólitos (BEKKUM; FLANIGEM; JANSEN, 1991).

A maioria das reações de hidrocarbonetos e muitas das transformações de compostos funcionais são apenas catalisadas por sítios ácidos de Bronsted. Os sítios de Lewis não intervêm diretamente nestas reações, mas podem aumentar a força ácida de centros protônicos vizinhos (GUISNET; RIBEIRO, 2004). Os sítios ácidos de Bronsted na SAPO-34 são atribuídos à introdução do átomo de Si dentro da estrutura neutra da  $\text{AlPO}_4\text{-34}$  (TAN *et al.*, 2002).

As unidades primárias de construção das SAPO's (Figura 5) são [Si-O-Al], [Si-O-Si], e [Al-O-P], não tendo sido observados dados de ligações [Si-O-P]. Cálculos recentes mostram que essas ligações são bem instáveis (SASTRE *et al.*, 1996).



**Figura 5:** Unidades primárias de construção das SAPO's.

#### 2.4.2 Desativação

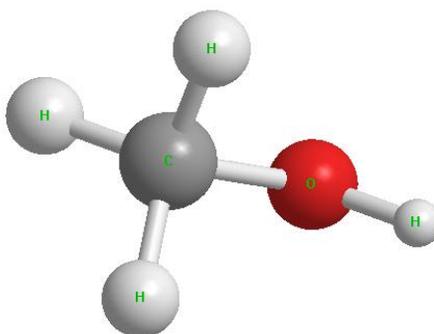
A conversão catalítica de metanol para olefinas tem importância industrial principalmente na produção de eteno e propeno. O metanol é convertido em DME tanto externamente quanto internamente na SAPO-34, a formação sobre a superfície externa não é significativa, provavelmente devido a fraca acidez externa, no processo o catalisador é submetido a elevadas temperaturas e ciclos hidrotérmicos para produção de olefinas leves. Porém, o maior problema associado a SAPO-34 é sua rápida desativação devido à formação de coque durante a reação de MTO, e isso resulta em um menor tempo de vida deste catalisador (LEE *et al.*, 2007).

A SAPO-34 pode sofrer dois tipos de desativação; a primeira é a formação de coque que pode aumentar com a temperatura (HU *et al.*, 2010b). Este tipo de desativação é reversível, pois a estrutura é preservada, durante a reação, depósitos de coque são formados e penetram nos microporos da peneira molecular, acelerando dessa forma a desativação. E o segundo é a desaluminização, que pode ocorrer na presença de água sendo uma desativação irreversível, pois a estrutura sofre alterações pela perda de alumínio. (WILSON, 1999).

As reações de formação de coque são funções complexas da concentração e distribuição dos sítios ácidos de Bronsted, baseadas em uma topologia que determina as possíveis formas impostas pelas restrições de seletividade molecular dos reagentes, produtos, estados de transição e difusão molecular (CAMPELO *et al.*, 2000). O coque é formado nas cavidades intercristalinas (CHEN *et al.*, 1999b) e sua formação deriva do processo de oligomerização de olefinas formado dentro do sistema de poros. A formação desses oligômeros ocorre em sítios ácidos fortes que interagem fortemente com as olefinas e podem causar o bloqueio do sistema de poros.

## 2.5 Metanol

O metanol ou álcool metílico (Figura 6) é um líquido incolor, possui um odor suave a temperatura ambiente. Sua fórmula molecular é  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Atualmente é uma das matérias primas mais consumida na indústria química.



**Figura 6:** Molécula de metanol.

A rota mais comum para produção do metanol é através do processo de gás de síntese (mistura de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) formado a partir de reforma a vapor de gás natural ou gaseificação de carvão (STOCKER, 1999). É utilizado em larga escala como solvente industrial, na indústria de plásticos, como solvente em reações de importância farmacológica, etc. Pode ser utilizado na

produção de combustíveis no processo de transesterificação da gordura, na produção do biodiesel. Também pode ser usado diretamente como combustível em algumas categorias de postos nos Estados Unidos (GPCQUÍMICA, 2011).

O principal uso industrial concentra-se na produção de formaldeído, metil tert-butil éter (MTBE) usado como aditivo para gasolina. As reações com metanol são típicas da classe dos alcoóis. Do ponto de vista industrial as de maior importância são a desidrogenação, a desidrogenação oxidativa para gerar formaldeído empregando catalisadores metálicos e a carbonilação levando ao ácido acético, catalisada por cobalto ou ródio. (PEREIRA; ANDRADE, 1998).

A tecnologia de produção de metanol a partir de biomassa evoluiu muito nos últimos 20 anos, atingindo maior eficiência de conversão e menores custos, mas o conceito de integração completa da gaseificação, limpeza do gás e síntese do metanol ainda não é comercial. A tecnologia, ainda experimental, compreende a preparação da madeira (eucalipto, no Brasil) com picadores; a gaseificação; limpeza do gás de síntese e reforma para CO e H<sub>2</sub>, ajustando a razão molar CO/H<sub>2</sub> para 2. O gás resultante é comprimido e, por processo catalítico usando catalisador à base de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, produz-se o metanol. A água é removida por destilação (BIODIESELBR.COM, 2001).

## **2.6 Processo de conversão de metanol para hidrocarbonetos**

A primeira crise do petróleo em 1973 e a segunda em 1978 iniciaram a busca por novos processos a partir do gás natural e carvão como matéria primas para produção de combustíveis sintéticos (KEIL, 1999; BJØRGEN *et al.*, 2007) e outros produtos petroquímicos. Impulsionando as pesquisas do processo conhecido como conversão de metanol para hidrocarbonetos (MTH, *methanol-to-hydrocarbons*).

A tecnologia MTH foi primeiramente desenvolvida pela Empresa Mobil, que utilizou zeólitos como catalisadores neste processo. Nos anos 70 as pesquisas com zeólitos apresentaram

um crescente interesse, nesse período as atenções estavam voltadas para a conversão de metanol para promover uma nova rota para produção de combustíveis sintéticos (HUTCHINGS *et al.*, 1999). Esses avanços permitiram a produção seletiva de gasolina com elevados índices de octanos, sendo considerado um poderoso método para converter carvão em gasolina de alta octanagem (STÖCKER, 1999). Este conceito é bastante amplo e não se aplica somente à produção de combustíveis, mas também de olefinas leves que são componentes importantes para a indústria petroquímica e possuem alto valor de mercado.

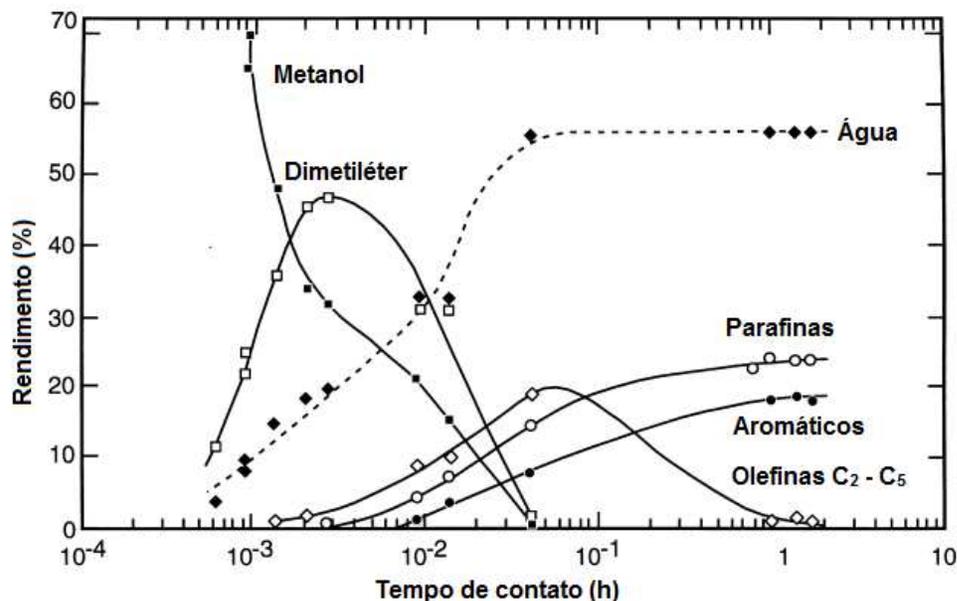
No processo o metanol é produzido a partir do gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) que é formado via reforma a vapor de gás natural ou gaseificação de carvão natural. Então é convertido para uma mistura em equilíbrio de metanol, DME e água, que pode ser processado cataliticamente para as rotas de metanol para gasolina (MTG, *methanol-to-gasoline*) ou MTO dependendo do catalisador ou condições de operação.

### ***2.6.1 Processo de conversão de metanol para gasolina***

O primeiro processo de MTG foi desenvolvido pela empresa Mobil e permite a produção de gasolina com alta octanagem (KEIL, 1999). Foi implantado na Nova Zelândia e produzia cerca de um terço do consumo daquele país (GUINET, 2004). A transformação do metanol sobre a peneira molecular HZSM-5 ( *Zeolite Socony Mobil*, estrutura isomórfica do zeólito MFI) usado no processo MTG, e de forma geral sobre qualquer catalisador ácido, é composto por três grandes etapas sucessivas: a primeira é a formação de DME, a segunda é formação de alcenos leves e terceira formação de uma mistura de hidrocarbonetos saturados, vinilícos e aromáticos (Figura 7). Operando com conversão total do metanol, utilizando elevados tempos de contato do reagente com o catalisador. A maioria dos hidrocarbonetos formados tem 4 a 10 átomos de carbono, estando, portanto inseridos na fração da gasolina.

O processo MTG foi primeiramente desenvolvido em reator de leito fixo. As plantas que operaram na Nova Zelândia chegaram a produzir 700.000 toneladas por dia de gasolina com este

processo. A gasolina produzida era totalmente compatível com a convencional, a conversão de metanol para hidrocarbonetos era praticamente completa e basicamente estequiométrica.

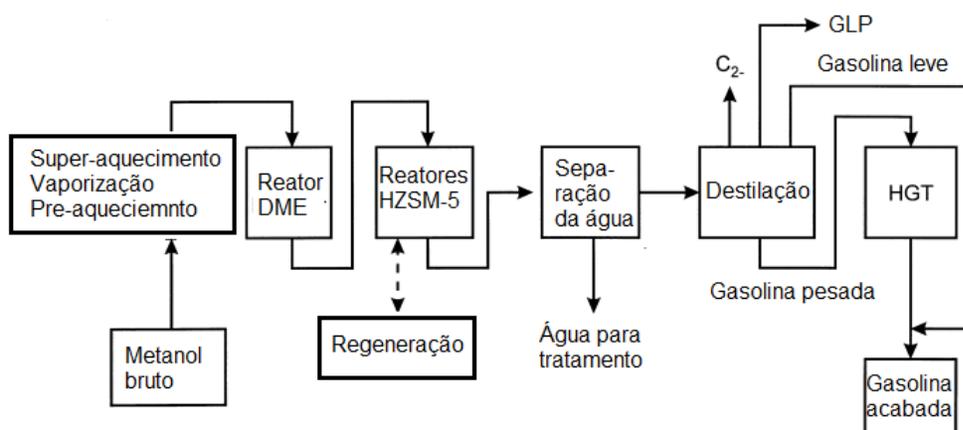


**Figura 7:** Conversão do metanol em hidrocarbonetos sobre H-ZSM-5 a 643 K e 1 bar. Distribuição mássica dos produtos em função do tempo de contato (STOCK, 1999).

No processo o metanol é vaporizado dentro do reator (Figura 8), em seguida passa para um segundo reator contendo alumina especial como catalisador para formar uma mistura em equilíbrio contendo metanol, DME e água dentro do reator. O DME era então transportado para um terceiro reator contendo HZSM-5 para conversão catalítica de hidrocarbonetos. Após o resfriamento, os produtos são separados em três fases: Gás, água líquida e hidrocarbonetos líquidos. Os hidrocarbonetos são destilados, ficando contidos na mistura gasolina bruta hidrogênio dissolvido, dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>). Os hidrocarbonetos C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> e uma parte de C<sub>4</sub> são removidos por destilação para formação da gasolina. A gasolina bruta produzida no processo MTG é uma gasolina “pesada”, contém quantidades elevadas de dureno (1,2,4,5-tetrametilbenzeno) e passa por uma unidade de tratamento de gasolina pesada (HTG, *heavy gasoline treating unit*) para redução do teor de dureno, pois causam problemas,

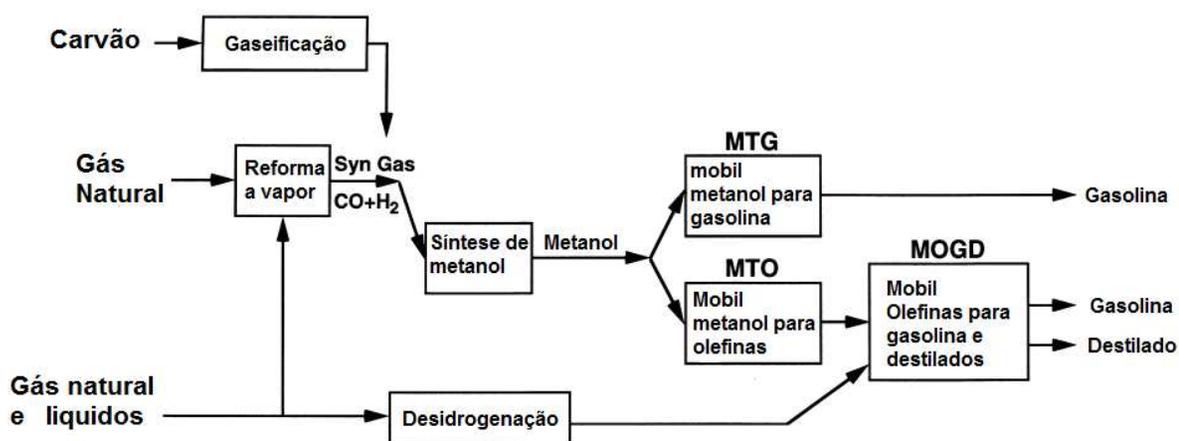
devido seu ponto de congelamento ser relativamente alto (352 K). Após o tratamento a gasolina é misturada com outros produtos para dar a especificação final da gasolina (KEIL, 1999).

O processo MTG em leito fixo apresentou a desvantagem da formação de coque na superfície do catalisador, causando a desativação que influenciava diretamente na seletividade dos produtos, portanto na qualidade final da gasolina, o que levou os pesquisadores a desenvolver reatores que minimizassem esses efeitos.



**Figura 8:** Diagrama de blocos do processo MTG de leito fixo (KEIL, 1999).

Como o processo MTG já estava em plena operação com tendência a desenvolver tecnologias para suprir a demanda, avançou-se um pouco a mais no processo de transformar olefinas em outros produtos baseado nos processos à base de ZSM-5. Conhecido como processo Mobil de olefinas para gasolina e destilados (MOGD, *Mobil's olefin-to-gasoline and distillate*), originalmente desenvolvido como um processo de refinação que trabalhava juntamente com o processo MTO, a HZSM-5 oligomeriza olefinas leves a partir de outros fluxos ou do processo MTO, e o maior peso molecular as olefinas resultantes as enquadram dentro da faixa de gasolina, destilados e lubrificantes, conforme esquematizado na Figura 9. (STÖCKER, 1999).



**Figura 9:** Produção de gasolina e destilado via metanol e tecnologia móbil HZSM-5 (STOCK, 1999).

A unidade de produção de gasolina nas plantas de MTG foi encerrada quando o preço do petróleo passou a ser mais atrativo que o metanol, inviabilizando dessa forma o processo MTG, porém a produção de metanol continuou para alimentar outras rotas (STÖCKER, 1999).

### **2.6.2 Processo de conversão de metanol para olefinas**

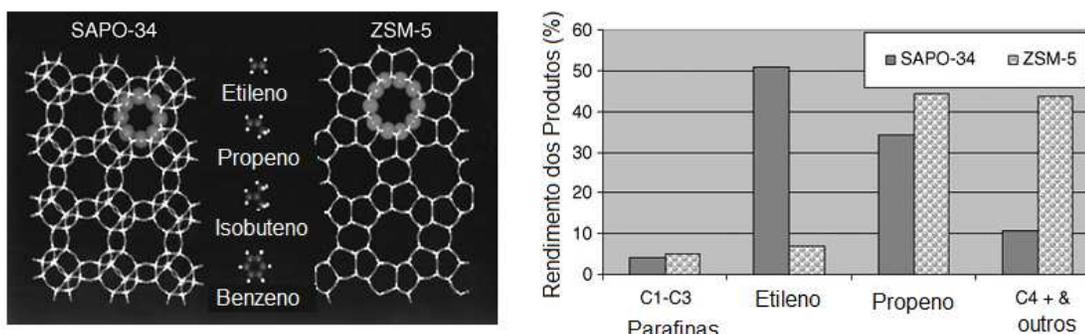
O processo MTO foi desenvolvido em 1970 usando a peneira molecular ZSM-5 que era usada no processo MTG. A ZSM-5 produzia menos olefinas e grandes quantidades de aromáticos e parafinas (WILSON; BARGER, 1999) devido à abertura do tamanho de poros (0,55 nm).

Outras peneiras moleculares microporosas foram testadas, porém quantidades grandes de parafinas eram formadas a elevadas conversões. As pesquisas foram direcionadas para peneiras moleculares com estruturas específicas visando o aumento da seletividade a olefinas. Várias dessas peneiras moleculares foram testadas (Tabela 3), porém ainda apresentavam baixa seletividade a olefinas leves para serem aplicadas no processo industrial.

**Tabela 3:** Peneiras moleculares testadas para o processo MTO.

Peneira molecular	Zeólito isomórfico	Fonte
SAPO-5	AFI	Jhung <i>et al.</i> (2003)
SAPO-11	CHA	Zhu <i>et al.</i> (2000)
SAPO-16	AST	Wilsom e Barger, (1999)
SAPO-17	ERI	Wilsom e Barger, (1999)
SAPO-18	CHA	Wendelbo <i>et al.</i> (1996)
SAPO-35	LEV	Zhu <i>et al.</i> (2000)
SAPO-44	CHA	Wilsom e Barger, (1999)
Modernite	MOR	Fougerit <i>et al.</i> (1998)
H-SSZ-13	CHA	Blekem <i>et al.</i> (2009)

No ano de 1982 cientistas da empresa Union Carbide Corporation sintetizaram SAPO-34 (LOK *et al.*, 1984), que baseado no peneiramento molecular e acidez média apresenta seletividade maior que 80% para olefinas (AGUAYO, *et al.*, 2005; LEE *et al.*, 2007; LIU *et al.*, 2008b). A estrutura microporosa da SAPO-34 juntamente com o diâmetro cinético das moléculas de olefinas foi o fator determinante do processo, pois o tamanho de poros restringia a formação e difusão de hidrocarbonetos pesados ou ramificados, o que proporcionou uma alta seletividade a olefinas leves. Em comparação a ZSM-5 usada em outros processos, que produzia menos olefinas leves devido ao maior tamanho dos poros, a SAPO-34 produz até 1,6 vezes mais olefinas leves (Figura 10).



**Figura 10:** Estrutura das peneiras moleculares SAPO-34 (CHA) e ZSM-5 (MFI) e seu desempenho comparativo no modo de produção máxima de etileno (CHEN *et al.*, 2005).

A desvantagem na utilização da SAPO-34 é sua rápida desativação causada principalmente pela deposição de coque na superfície do catalisador (CHEN *et al.*, 1999a), impedindo a chegada do reagente aos sítios ativos do catalisador, causando uma queda na conversão, o que levou a indústria a utilizar processos que adequem essa limitação do catalisador à demanda de produção desejada. Um grande avanço nos processos de MTO foi o processo desenvolvido pelas empresas UOP e Hydro (UOP/Hydro MTO) que fornece uma rota economicamente viável partindo do gás natural ou carvão para eteno e propeno (CHEN *et al.*, 2005). Esta tecnologia foi amplamente testada em uma planta de propriedade da Hydro na Noruega.

Este processo pode produzir olefinas com pureza de aproximadamente 97 %, sem necessidade de coluna de separação ou a inclusão de colunas de separação quando for desejada maior pureza de olefinas. O processo utiliza reator de leito de arraste que oferece uma série de vantagens, onde uma das principais são a manutenção constante a atividade do catalisador e a composição dos produtos através da constante regeneração contínua do catalisador e a queima do coque formado. Este tipo de reator está sendo utilizado na área de craqueamento catalítico fluído (FCC, *Fluid Catalytic Cracking*). A primeira etapa do processo MTO converte metanol ou DME para etileno ou propeno com cerca de 75 a 80% de seletividade em carbono. A razão de eteno para propeno pode variar entre 0,50 e 1,50 (CHEN *et al.*, 2005). O processo de reação em leito de arraste (Figura 11) possui as seguintes vantagens em relação ao de leito fixo (KEIL, 1999):

1º) Excelente propriedade de transferência de calor no leito fluidizado permitindo a geração direta de vapor nas serpentinas imersas no reator;

2º) Constante regeneração do catalisador (constante atividade catalítica) e uma temperatura uniforme no leito resultando na qualidade constante dos produtos;

3º) A transição nos perfis de temperatura durante o aquecimento e resfriamento são estáveis e uniformes;

4º) O rendimento específico no sistema de leito fluidizado é alto;

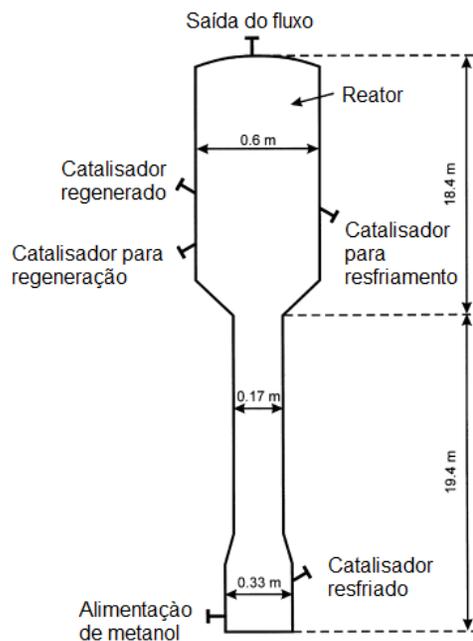
5º) Formação de maior número de octanos;

6º) O rendimento da gasolina inclui alquilação sendo aproximadamente 7,5% maior.

7º) O conteúdo de durenos é menor (5% m/m);

8º) A injeção de líquido, uma característica única do leito fluidizado, permite a flexibilidade para adaptar o fluxo ao balanço desejado;

9º) O custo do investimento específico é baixo.



**Figura 11:** Reator de leito de arraste (KEIL, 1999).

## 2.7 Síntese de zeólitos: influência dos principais fatores

Ao longo dos últimos 25 anos, grandes progressos foram realizados na síntese de peneiras moleculares microporosas e mesoporosas. Principalmente com aplicação de novas técnicas de síntese e a utilização de agentes orgânicos direcionadores da estrutura que permitem sintetizar numerosos zeólitos.

A natureza dos zeólitos é basicamente determinada por fatores cinéticos (GIANNETTO, 1990), sendo possível sintetizar zeólitos de diferentes estruturas e a mesma zeólita com diferentes composições químicas ajustando-se variáveis que participam do processo de síntese, como temperatura, pressão, concentração, tempo, pH fontes de alumínio e silício (BRAGA; MORGON, 2007).

De maneira geral peneiras moleculares são sintetizadas a partir de géis aquosos contendo fontes dos elementos estruturais (Al, Si, P, etc.), agente mineralizante ( $F^-$ ,  $OH^-$ ) e agente direcionador da estrutura desejada (uma amina orgânica ou um sal de amônio quaternário). Os géis são cristalizados em autoclave sob determinada temperatura, sob pressão autógena, por períodos que podem variar desde algumas horas a várias semanas. O sólido depois é lavado para eliminação dos resquícios de gel não cristalizado, deve ser calcinado a temperaturas entre 773 e 873 K para retirada do direcionador presente no interior dos poros (LUNA; SCHUCHARDT, 2001).

### ***2.7.1 Definição da composição química***

A composição da mistura reacional é um fator importante na síntese de zeólitos. A maioria dos zeólitos tem sua estrutura sintetizada dentro de uma faixa bastante ampla de razão Si/Al, sendo que as sínteses são geralmente realizadas sob condições hidrotérmicas em meios alcalinos. Os reagentes utilizados são direcionadores orgânicos como aminas, sal ou hidróxido de amônio quaternário (CORRÊA *et al.*, 1996), uma fonte de alumínio, uma fonte de silício e água. São misturados em proporções adequadas e formam um gel que é submetido a alta temperatura para cristalização hidrotérmica. Essas variáveis influenciam diretamente na formação e estrutura do zeólito, conforme pode ser verificado na Tabela 4.

**Tabela 4:** Variáveis da composição química na mistura reacional (GUIANETO, 1990).

Relação molar	Efeito principal
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Composição estrutural
H <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub>	Velocidade do mecanismo de cristalização
OH <sup>-</sup> /SiO <sub>2</sub>	Grau de oligomerização dos silicatos e concentração de OH <sup>-</sup>
R <sup>1</sup> /SiO <sub>2</sub>	Conteúdo de alumínio estrutural

<sup>1</sup>R=Direcionador estrutural orgânico.

### 2.7.2 Água

Água é um dos constituintes essenciais da mistura reacional, que está presente em todas as sínteses de zeólitos. É um mediador que proporciona a cristalização e permite a transformação da fase amorfa (gel) para fase cristalina (zeólito). O efeito mineralizador da água é bem conhecido, sendo a base da química hidrotermal, manifestando-se da seguinte maneira (GIANNETTO, 1990):

- A água pode incorporar-se por quimissorção a vidros, anidros, fundidos e sólidos, proporcionando a ruptura das ligações Si-O-Si e Al-O-Al os quais podem posteriormente reestruturar-se.
- A água é um bom solvente e ajuda na dissolução dos componentes sólidos facilitando o transporte e a mistura dos mesmos.
- Em altas pressões a água pode modificar as temperaturas dos equilíbrios de fase.

### 2.7.3 pH

Geralmente realiza-se a síntese de zeólitos com pH entre 9 e 13, sendo um fator determinante para a síntese. Como bons agentes complexantes, os íons OH<sup>-</sup> aumentam fortemente os efeitos mineralizadores da água, dissolvendo a alumina e a sílica formando ânions aluminatos

e silicatos. Jhung *et al.* (2003) observaram que durante a síntese da SAPO-34 as fases de CHA e AFI competiam, mas ocorria aumento da fase CHA com o aumento do pH da solução.

As razões de nucleação e cristalização são influenciadas pela alcalinidade média, tendo impacto direto na razão Si/Al do zeólito que influencia na formação da estrutura da malha do zeólito. O pH atua em diferentes estágios do processo de formação de zeólitos e pode provocar mudanças significativas durante o processo. Em geral, o aumento do pH acelera o crescimento do cristal e diminui o tempo de cristalização aumentando a concentração do precursor (ERTL, 1997).

#### **2.7.4 Agente direcionador estrutural**

O direcionador estrutural usado na síntese é um dos mais importantes parâmetros experimentais e é geralmente responsável pela identidade da estrutura, podem produzir diversas peneiras moleculares por várias condições de sínteses. A composição elementar, estrutura morfológica e morfologia específica, podem ser modificados usando diferentes agentes direcionadores (LIU *et al.*, 2008b). Geralmente o agente direcionador é uma amina ou cátion amônio quaternário (WILSON *et al.*, 1982; PASTORE *et al.*, 2007; WILSON, 2009). De maneira geral as monoaminas, diaminas ou triaminas são preferencialmente utilizadas.

O tipo de agente direcionador utilizado influencia na distribuição do silício na estrutura para a obtenção da peneira molecular, sendo essencial para a compensação da carga na estrutura associada com a sílica (VOMSCHEID *et al.*, 1994). Para o mecanismo de cristalização e incorporação de silício na SAPO-34 sintetizada com trietilamina houve uma contribuição significativa para o processo de cristalização (80 %) e incorporação de silício na estrutura (80 %) (LIU *et al.*, 2008a). Ocorre também uma competição de estruturas CHA e AFI, o teor de CHA pode ser aumentado com o aumento do pH e o aumento do direcionador TEA (JHUNG *et al.*, 2003). Na SAPO-34 o tamanho e a morfologia do direcionador determinam o número de moléculas nas cavidades (VOMSCHEID *et al.*, 1994).

Os agentes direcionadores contribuem de modo geral em termos cinéticos e termodinâmicos para a formação da estrutura do zeólito em dois processos, o primeiro na formação do gel, nucleação e crescimento do cristal, o segundo para o baixo potencial químico do zeólito para redução da energia interfacial. Os critérios para a escolha do agente direcionador são: o potencial para formação do zeólito, solubilidade na solução, estabilidade nas condições de síntese, compatibilidade estérica e possibilidade de estabilidade da estrutura (ERTL, 1997). A Tabela 5 apresenta os principais agentes direcionadores de estrutura para a SAPO-34 encontrados na literatura.

**Tabela 5:** Agentes direcionadores estruturais usados na síntese da peneira molecular SAPO-34.

Direcionador orgânico	Fonte
Ciclohexalamina (CHA)	Ashtekar <i>et al.</i> (1994); Lohse <i>et al.</i> (1995)
Morfolina (MOR)	Vomscheid <i>et al.</i> (1994); Prakash (1994)
Hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH)	Papova <i>et al.</i> (1998); Izadbakhsh <i>et al.</i> (2009)
Metil amina (MA)	Muñoz, <i>et al.</i> (2010)
Dietil amina (DEA)	Liu <i>et al.</i> (2008a); Muñoz, <i>et al.</i> (2010)
Dipropil amina (DPR)	Venna e Carreon (2008); Muñoz <i>et al.</i> (2010)
Trietil amina (TEA)	Jhung, <i>et al.</i> (2003); Jie <i>et al.</i> (2010)
Tetraetil etileno diamina (TEEDA)	Jhung, <i>et al.</i> (2003)
Isopropilamina (i-PrNH <sub>2</sub> )	Lok <i>et al.</i> (1984)

### 2.7.5 Fontes de alumínio, silício e fósforo

Freqüentemente são utilizados silicatos e aluminatos sólidos ou em soluções alcalinas que paralelamente são fontes de cátions de compensação, dependendo das várias fontes de alumínio e silício usadas na síntese. Com essa variação a SAPO-34 pode ser preparada com diferentes graus de cristalinidade e densidade de sítios ácidos (PAPOVA *et al.*, 1998), sendo que suas taxas de dissolução podem influenciar na nucleação e cristalização, afetando os produtos formados. A fonte de fósforo utilizada na síntese da SAPO-34 citada na literatura é o ácido fosfórico (85 %).

Vários autores propuseram a incorporação do átomo de silício na estrutura da AIPO-34 (aluminofosfatado) por três diferentes mecanismos de substituição. O primeiro é chamado SM1, é

a substituição do átomo de silício por fósforo (Si→P) formando Si(4Al), que dá origem a cargas negativas para formação dos sítios ácidos de Bronsted. O segundo mecanismo (Equação 1) chamado SM2 é a dupla substituição de fósforo e alumínio vizinhos por dois átomos de silício (P, Al → Si, Si) para formar a estrutura Si(*n*Al), com *n* variando de 3 a 0, o que leva à formação de sítios ácidos fortes de Bronsted. (TAN *et al.*, 2002). O terceiro mecanismo (Equação 2) é a dupla substituição de átomos de alumínio e fósforo vizinhos por dois átomos de silício (Al, P → Si, Si). As propriedades estruturais e químicas das SAPO's dependerão do mecanismo de incorporação do silício. A incorporação de silício via mecanismo SM2 origina a formação de centros ácidos de Bronsted para cada fósforo trocado. Ilhas de silício podem ser formadas nas SAPO's pela combinação dos mecanismos SM2 e SM3 (Equação 3). (SASTRE *et al.*, 1996).

Estrutura AlPO

Estrutura SAPO



Papova *et al.*, (1998) sintetizou a peneira molecular SAPO-34 para reação de MTO usando várias fontes de silício e alumínio e obteve em todas as sínteses a estrutura da SAPO-34, havendo apenas variação da densidade de sítios ácidos e conseqüentemente no desempenho da reação catalítica. As Tabelas 6 e 7 mostram as principais fontes de alumínio e silício usadas na síntese da SAPO-34.

**Tabela 6:** Fontes de alumínio usadas nas sínteses da SAPO-34.

Fontes de alumínio	Referências
Pseudoboemita	Tan <i>et al.</i> (2002); Asthekar <i>et al.</i> (1994)
Isopropóxido de alumínio	Papova <i>et al.</i> (1998)
Caulim (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> )	Jie <i>et al.</i> (2010)
Hidróxido de alumínio hidratado	Muñoz <i>et al.</i> (2010); Marchese <i>et al.</i> (1999)

**Tabela 7:** Fontes de silício usadas nas sínteses da SAPO-34.

Fontes de silício	Referências
solução de Silica	Tan <i>et al.</i> , (2002); Vistad <i>et al.</i> , (2003)
Sílica hidrofílica	Asthekar <i>et al.</i> , (1994); Anderson <i>et al.</i> , (1990)
Tetraetil ortosilicato (TEOS)	Asthekar <i>et al.</i> , (1994); Papova <i>et al.</i> , (1998)
Sílica precipitada	Asthekar <i>et al.</i> , (1994)
Caulim (Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> )	Jie <i>et al.</i> , (2010)
Ácido silícico	Papova <i>et al.</i> , (1998)

### 2.7.6 Aditivos

Em algumas sínteses a mistura reacional é completada adicionando minerais ou moléculas orgânicas, que complementam ou em alguns casos substituem os cátions de compensação atuando como agentes direcionadores (GIANNETTO, 1990). Estes aditivos são utilizados para influenciar em características estruturais como porosidade, afetando diretamente a área superficial para melhorar o desempenho catalítico do sólido (MUÑOZ, *et al.*, 2010).

Segundo resultados encontrados por Muñoz *et al.* (2010), pode-se usar aditivos para aumentar ou diminuir o volume de poros da peneira molecular SAPO-34, com a finalidade de alterar suas propriedades catalíticas para evitar a rápida desativação, modificando substancialmente as características do sólido original e tornando mais acessível ao reagente os centros ativos do catalisador. Podem ser utilizados também como inibidores de crescimento de cristais limitando a faixa de distribuição de tamanho que influencia na capacidade de adsorção (VENNA; CARREON, 2008). A Tabela 8 apresenta alguns aditivos usados na preparação da SAPO-34.

**Tabela 8:** Aditivos utilizados nas sínteses da SAPO-34.

Aditivo	Referências
Micro esferas de carbono	Muñoz <i>et al.</i> , (2010)
Quitosana	Muñoz <i>et al.</i> , (2010)
Polietileno glicol	Venna e Carreon, (2008)
Polioxietileno lauril éter	Venna e Carreon, (2008)
Metileno	Venna e Carreon, (2008)

### ***2.7.7 Composições da mistura reacional e modo de preparação***

A composição do gel não é um parâmetro isolado que influencia a formação do zeólito. Outros parâmetros indiretos, como a alcalinidade, natureza e quantidade dos precursores e direcionadores orgânicos são importantes. A composição química de uma síntese específica é usualmente expressada em termos de razão molar dos óxidos segundo a fórmula:



Onde, *a*, *b*, *c*, *d* e *e* são as razões molares, R o direcionador orgânico estrutural e M o íon metálico. A razão composicional molar influenciará na cinética de nucleação, cristalização, fase cristalina obtida, composição da estrutura, tamanho e morfologia do cristal (ERTL *et al.*, 1997).

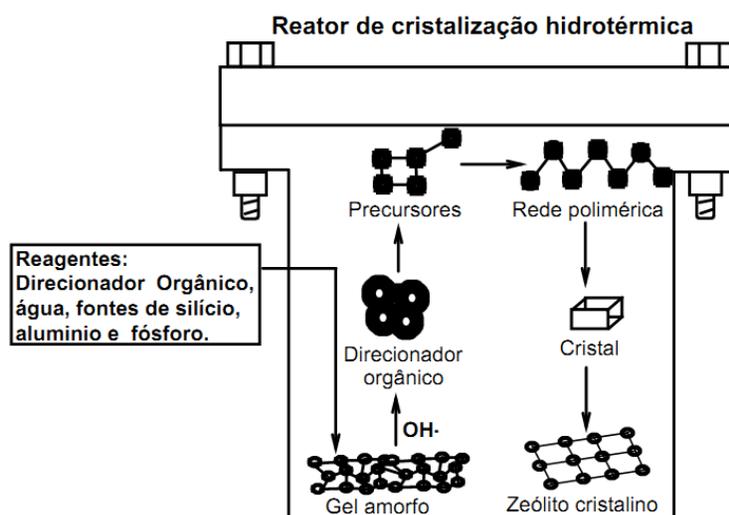
### ***2.7.8 Tempo de envelhecimento do gel***

Em alguns casos é necessário envelhecer a mistura reacional antes de iniciar o processo de cristalização. O envelhecimento consiste em repousar o gel durante determinado tempo e a uma determinada temperatura que deve ser abaixo da temperatura de cristalização. Durante esse

período procede-se à reorganização química e estrutural que envolve a parte sólida e líquida do gel. O período de envelhecimento é um dos fatores que influenciam na formação das fases dos zeólitos microporosos (PRAKASH, 1994).

### 2.7.9 Cristalização hidrotérmica

A cristalização hidrotérmica é um processo térmico realizado dentro de um reator fechado acima da temperatura de ebulição da água permitindo altas pressões de vapor, favorecendo uma transformação química complexa chamada zeolitização, conforme esquematizado na Figura 12, que corresponde à conversão de misturas de compostos de sílica e alumínio, metais de cátions alcalinos, moléculas orgânicas e água por meio de uma supersaturação alcalina (ERTL *et al.*, 1997) para formação de um zeólito cristalino. O processo de cristalização dos zeólitos pode ser dividido em três etapas que são supersaturação, nucleação e crescimento dos cristais.



**Figura 12:** Representação esquemática do processo de formação de zeólitos através dos reagentes precursores até o produto cristalino final (ERTL *et al.*, 1997).

O processo é ativado em determinados limites de temperatura e tem grande influência no processo de formação dos zeólitos e sua cristalização. Existe um limite de temperatura para formação de cada espécie de zeólito. Para evitar problemas de contaminação por várias sínteses ou corrosão do reator de cristalização (geralmente fabricado em aço-inox) pelos reagentes, utiliza-se geralmente paredes de politetrafluoretileno (teflon<sup>®</sup>), o que restringe as sínteses para temperaturas abaixo de seu ponto de fusão.

O processo de síntese por cristalização é complexo por ter a influência de fatores como reagentes, procedimento da mistura, pH e temperatura. Dois mecanismos podem ser propostos (FRANCIS; O'HARE, 1998) em relação ao processo de cristalização; no primeiro mecanismo a solução media o transporte que envolve a dissolução dos reagentes seguido do transporte para os sítios de nucleação onde o crescimento do cristal ocorre (SM2); o segundo mecanismo de transformação do hidrogel sólido, envolve a reorganização da fase sólida para cristalização dos componentes amorfos (SM3). A combinação de ambos os mecanismos também é possível (LIU *et al.*, 2008a).

O ponto principal para o controle da formação de materiais microporosos cristalinos está fundamentalmente no conhecimento dos processos que conduzem à nucleação e subsequente crescimento do cristal dentro de condições hidrotérmicas. As temperaturas de cristalização influenciam nos mecanismos de formação das fases (VISTAD *et al.*, 2003).

No trabalho de Izadbakhsh *et al.* (2009), foi verificado que o tamanho das partículas e área superficial das fontes de sílica tem papel fundamental na cristalização hidrotérmica da SAPO-34. Liu *et al.* (2008a), usando temperatura de cristalização de 473 K, observaram o aparecimento da fase CHA a partir de 0,5 h e aumento o rendimento com o aumento do tempo de cristalização.

Jhung *et al.* (2003) ao sintetizarem as peneiras moleculares SAPO-5 (AFI) e SAPO-34 (CHA) por meio de micro ondas, observaram que durante o processo de cristalização ocorria competição entre a fase CHA e AFI, porém a SAPO-5 pode se transformar em SAPO-34 com o prolongamento do tempo de cristalização.

## 2.8 Caracterizações

### 2.8.1 Difratometria de raios-X

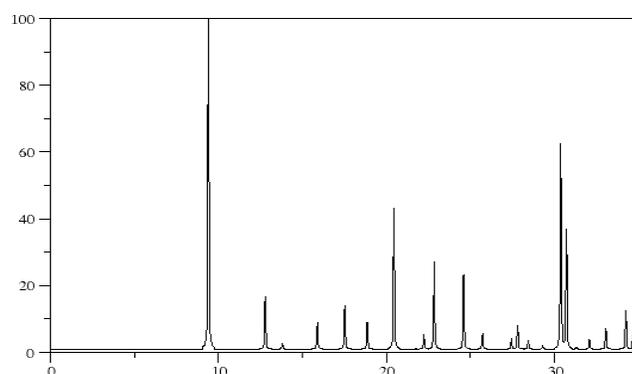
A difração de raios X (DRX) é uma ferramenta importante para a investigação e determinação da estrutura de cristais (CULLITY, 1956). A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, os planos cristalinos e suas distâncias interplanares juntamente com as densidades atômicas ao longo do plano cristalino geram características individuais de cada fase da estrutura cristalina.

Os raios X são produzidos quando elétrons acelerados colidem com um elemento metálico (Co, Cr, Fe, Mo etc.), são produzidos dentro de um tubo que contém; fonte de elétrons, amplificador de voltagem e um metal. A técnica de difração de raios X parte do princípio de que os cristais são compostos de átomos regularmente espaçados, que podem atuar como centros de difração, e que os raios X são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza da distância interatômica dos cristais (GUIMARÃES, 1991).

A DRX permite obter informações sobre a estrutura dos cristais, grau de cristalinidade e tamanho dos cristais (BEKKUM; FLANIGEM; JANSEN, 1991). A peneira molecular SAPO-34 possui estrutura isomórfica da zeólita CHA, que possui sinais (picos) característicos padrões de sua estrutura (Tabela 9 e Figura 13).

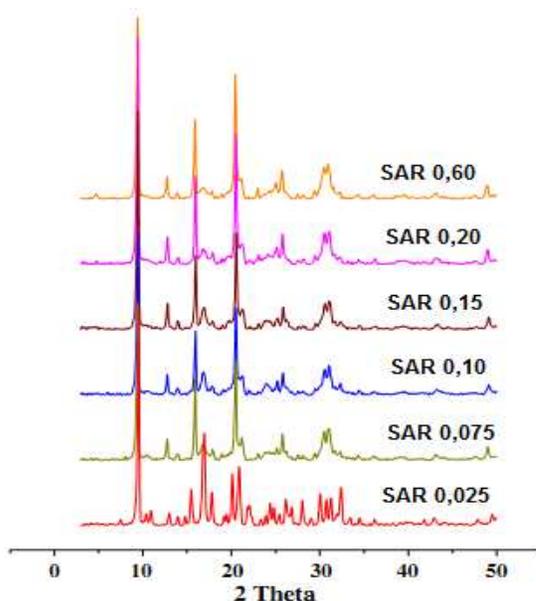
**Tabela 9:** Valores dos ângulos de Bragg com os sinais de difração de raios-X e intensidades relativas do zeólito CHA (IZA)

Ângulo $2\theta$	Distância interplanar	Intensidade relativa
9,393	9,4076	100
12,779	6,9218	15,33
13,8	6,4117	1,66
15,883	5,5753	7,87
17,517	5,0587	12,71
18,85	4,7038	8,2
20,437	4,342	41,47
21,742	4,0842	0,1
22,226	3,9963	4,3
22,839	3,8905	25,57
24,59	3,6172	23,12
25,72	3,4609	4,62
27,437	3,2481	3,04
27,805	3,2059	7,12
28,439	3,1359	1,91
28,439	3,1359	0,56
29,301	3,0456	1,08
30,352	2,9424	4,47
30,373	2,9404	59,18
30,709	2,909	36,7
31,289	2,8564	0,65
32,081	2,7876	2,7
33,053	2,7079	4,92
33,072	2,7064	1,36
34,246	2,6162	11,48
34,661	2,5858	4,29



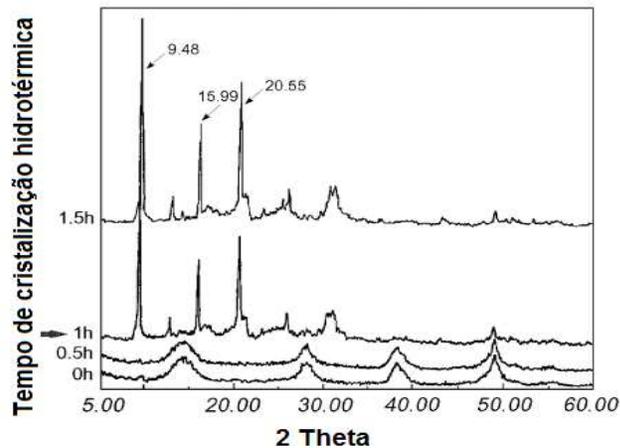
**Figura 13:** Difratograma padrão de raios-X do zeólito CHA (IZA).

Xu *et al.* (2008) sintetizaram a peneira molecular SAPO-34 com diferentes razões  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (SAR); 0,025, 0,075, 0,10, 0,15, 0,20 e 0,60, usando como direcionador orgânico trietilamina (TEA) e pseudoboemita, ácido fosfórico e sílica solúvel como fontes de alumínio, fósforo e silício respectivamente. As misturas formaram um gel que foi cristalizado a 473 K por 24 h. Foi observado (Figura 14) que a peneira molecular SAPO-18 (AEI) é formada com SAR de 0,025 e a partir de 0,075 a peneira molecular SAPO-34 é formada.



**Figura 14:** Difratometria de raios-X da SAPO-34 sintetizadas com diferentes valores de SAR no gel de partida (XU *et al.*, 2008).

No trabalho de Jung *et al.* (2003) que sintetizou a SAPO-34 por cristalização hidrotérmica usando trietilamina (TEA) e tetraetilenodiamina (TEEDA) como agentes direcionadores, pseudoboemita, ácido fosfórico e sílica solúvel como precursores. Em um dos experimentos cristalizou o gel contendo TEEDA à temperatura de 463 K e 48 h e em outro o gel contendo TEA a 453 K e 24 h. Foi observado em ambos os experimentos que a fase correspondente a peneira molecular SAPO-34 foi formada. Tan *et al.* (2002) que utilizaram TEA como agente direcionador, sintetizaram a SAPO-34 variando o tempo de cristalização e observaram que a partir de 1 hora a cristalização pode ser evidenciada e aumenta rapidamente com o tempo (Figura 15).



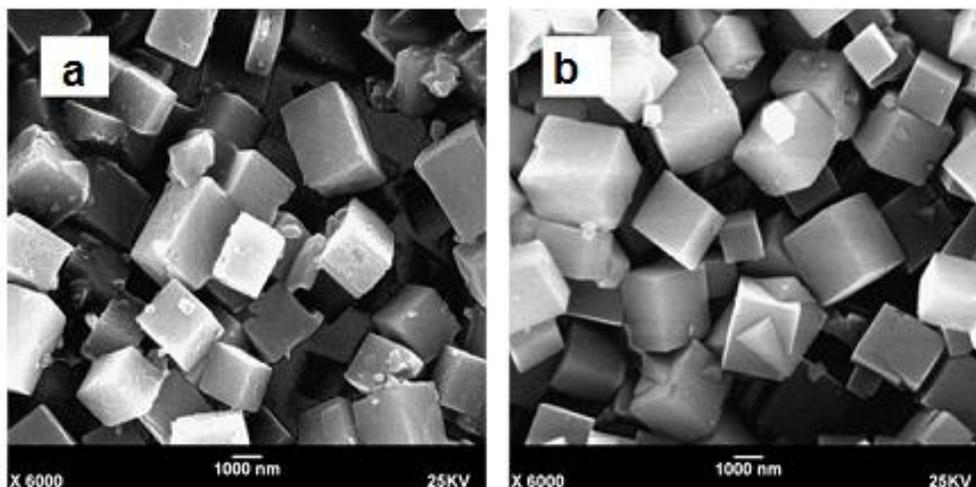
**Figura 15:** Difractometria de raios-X da SAPO-34 com variação no tempo de cristalização hidrotérmica (TAN *et al.*, 2002).

### 2.8.2 Microscopia eletrônica de varredura

A análise de MEV permite a avaliação de superfície e a topologia com alta resolução e microanálise elemental semi-quantitativa. Os componentes principais são o sistema de geração de feixes de elétrons, o sistema de lentes, os detectores dos sinais secundários, sistema eletrônico de controle e processamento de imagens.

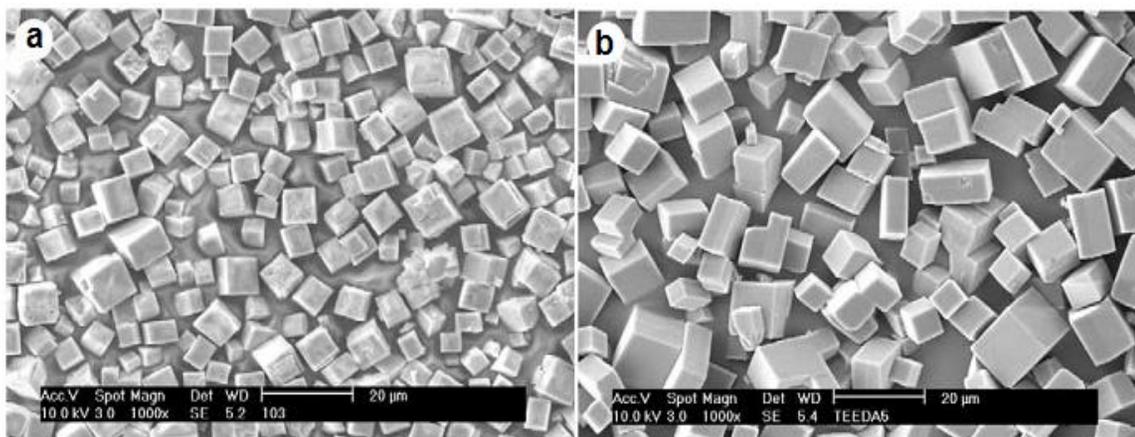
Os raios atravessam a amostra, passam por lentes e formam uma imagem real em uma tela. A imagem no MEV é o mapeamento das interações que ocorrem entre os elétrons e a superfície da amostra (MANNHEIMER, 2002).

Nas fotomicrografias de varredura eletrônica da SAPO-34 obtidas por Xu *et al.* (2008) foi observada a formação de cristais tipo cúbico nos cristais com SAR 0,6 (Figura 16b) e com SAR 0,075 (Figura 16a) o intercrescimento de cristais de SAPO-18 (AEI) e SAPO-34 (CHA).



**Figura 16:** Fotomicrografias de MEV de SAPO-34 (XU *et al.*, 2008): a) SAR 0,075, b) SAR 0,60 (Ampliação 6000x).

Jhung *et al.* (2003) sintetizaram a SAPO-34 utilizando como agentes direcionadores a trietilamina (Figura 17a) e tetraetilenodiamina (Figura 17b) e obtiveram cristais com morfologia cúbicos independente do agente direcionador utilizado.



**Figura 17:** Fotomicrografia de MEV de SAPO-34 (JHUNG *et al.*, 2003): a) amostra sintetizada com TEA, b) amostra sintetizada com TEEDA. (Ampliação 1.000x).

### 2.8.3 Área superficial

A adsorção física de nitrogênio é uma técnica importante para determinar e caracterizar propriedades específicas de vários sólidos porosos. Possui importância particular para determinação da área superficial, área de microporos e volume de poros.

Adsorção ocorre quando uma substância (adsorvato, como adsorvente gasoso) acumula na interface ou na região interfacial. O processo de adsorção envolve somente forças intermoleculares fracas resultando na interação de Van der Waals ou ligações de hidrogênio, sem que ocorra mudança significativa no estado eletrônico do orbital na interação das espécies envolvidas (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1932, KLOBES; MEYER; MUNRO, 2006).

A área superficial (B.E.T) da peneira molecular SAPO-34 encontrada no trabalho de Alamaraz *et al.* (2010) foi de  $589 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , utilizando SAPO-34 comercial (Tianjin Chemist Scientific LTD). Papova *et al.* (1998) sintetizaram a peneira molecular SAPO-34 para a conversão de metanol em olefinas, variando as fontes de alumínio e silício, o que apresentou também variação nas áreas superficiais. A composição do gel utilizada para cristalização hidrotérmica foi: 2.0 TEOH:0,2 ou 0,4  $\text{SiO}_2$ :1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :1  $\text{P}_2\text{O}_5$ :50  $\text{H}_2\text{O}$ , os outros reagentes usados foram 85% de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , pseudoboemita (PB), alumínio isopropóxido (AIP), ácido silícico (AS) e tetraetil ortosilicato (TEOS) como fontes de P, Al e Si respectivamente. Foi observada a variação da área superficial (B.E.T) somente no teor de silício (Tabela 10). Utilizando PB e AS a variação foi de 2% (Amostras 1 e 5), 3% utilizando AIP e TEOS (Amostras 4 e 6) e a maior variação de área superficial foi de 12% (Amostras 1 e 6).

**Tabela 10:** Área superficial (B.E.T) das amostras de SAPO-34 sintetizadas com diversas fontes de alumínio e silício (PAPOVA *et al.*, 1998)

Amostra	Fontes		$\text{SiO}_2$ no gel	Área superficial B.E.T ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )
	Al	Si		
1	PB	SA	0,4	560
2	AIP	SA	0,4	510
3	PB	TEOS	0,4	540
4	AIP	TEOS	0,4	504
5	PB	SA	0,2	550
6	AIP	TEOS	0,2	490

Muñoz *et al.* (2010) sintetizou a SAPO-34 variando os agentes direcionadores, a formulação molar, temperatura e o tempo de cristalização, os agentes direcionadores utilizados foram metilamina (MA), dietilamina (DEA), dipropilamina (DPR), trietilamina (TEA) e hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH), a fonte de fósforo utilizada foi ácido fosfórico, pseudoboemita e hidróxido de alumínio hidratado foram usados como fonte de alumínio, aerosil 200 e ludox SM30 foram as fontes de silício. Os resultados são mostrados na Tabela 11, onde foi observado que a amostra 2 obteve a maior área superficial, atribuída ao menor tamanho de cristais em relação às outras amostras.

**Tabela 11:** Condições de síntese e área superficial da SAPO-34 obtidos por Muñoz *et al.* (2010).

Amostra	Formulação molar	Temp. (K)	Tempo (h)	Área superficial B.E.T (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
1	1TEA:0,6SiO <sub>2</sub> :1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,8P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :50H <sub>2</sub> O	473	120	569
2	1TEAOH:0,6SiO <sub>2</sub> :1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :30H <sub>2</sub> O	423	120	652
3	1TEAOH:MA:0,6SiO <sub>2</sub> :1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :40H <sub>2</sub> O	443	48	583
4	2DEA:0,6SiO <sub>2</sub> :1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :0,8P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :50H <sub>2</sub> O	473	120	555
5	2DPR:0,6SiO <sub>2</sub> :1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :20H <sub>2</sub> O	473	120	540

Liu *et al.* (2008b) sintetizaram a SAPO-34 com a formulação molar 2R:0,6 SiO<sub>2</sub>:1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0,8P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:50H<sub>2</sub>O, onde R é dietilamina e pseudoboemita, ácido fosfórico e sílica solúvel como fontes de Al, P e Si, o gel resultante foi cristalizado a 473 K por 48 h, seco a 393 K por 4h e calcinado a 823 K por 5h. A amostra 1 apresentou área superficial (B.E.T) de 510 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> (Tabela 12). Após tratamento com vapor d'água a área superficial aumentou cerca de 10%. O tratamento resultou no aparecimento de mesoporos na estrutura, que resultou no aumento da área superficial e também na diminuição da cristalinidade. Sendo este fenômeno comum em zeólitos, no caso da SAPO-34 ocorre perda de sílica na estrutura durante o tratamento com vapor.

**Tabela 12:** Propriedades texturais da SAPO-34 com tratamento térmico (LIU *et al.*, 2008b)

Amostra	Cristalinidade relativa (%)	Área superficial B.E.T ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )			Volume de poros ( $\text{mLg}^{-1}$ )	
		S <sub>micro</sub>	S <sub>ext</sub>	S <sub>total</sub>	V <sub>micro</sub>	V <sub>total</sub>
1	100	461	49	510	0,23	0,28
1 TH <sup>a</sup>	94	487	73	560	0,24	0,31

<sup>a</sup> Tratamento hidrotérmico: 1073 K, 100 % vapor, 24 h.

### 3.8.4 Análise de distribuição do tamanho de partículas por difração a laser

A técnica de análise de tamanho de partículas por difração a laser é designada para pós, emulsões e spray, sendo muito utilizada em diversos ramos industriais devido à sua facilidade de operação, rapidez e amplitude de leitura. As partículas são dispersas num fluido (água ou solvente orgânico) em movimento causando descontinuidade no fluxo do fluido, são detectadas por uma luz incidente e correlacionada com o tamanho da partícula (JAPINI; LEAL, 2006). Ao atingir uma quantidade de partículas a luz incidente sofre uma inteiração de quatro fenômenos diferentes (difração, refração, reflexão e absorção). Detectores medem a intensidade e o ângulo da luz espalhada. O sinal dos detectores é então convertido para a distribuição do tamanho de partículas através de algoritmos matemáticos (ALLEN, 1997).

No trabalho de Iwase *et al.* (2009) foi observada (Tabela 13) a variação no tamanho de partículas (0,2 – 26  $\mu\text{m}$ ), alterando as condições de síntese, o direcionador orgânico e o conteúdo de Alumínio, silício e fósforo. As amostras sintetizadas com o direcionador TEAOH apresentaram tamanho entre 0,2 e 2,6  $\mu\text{m}$ , enquanto as amostras sintetizadas com morfolina apresentaram tamanhos entre 2,5 a 26  $\mu\text{m}$ . O tamanho da partícula dependeu não somente do teor de silício, mas também, do agente direcionador de estrutura utilizado na síntese.

**Tabela 13:** Tamanho de partículas, composição química ( $Al_x P_y Si_z$ ) e condições de síntese da peneira molecular SAPO-34 (Iwase *et al.*, 2009).

Amostra	Tamanho partícula ( $\mu m$ )	Al $x$	P $y$	Si		XPS <sup>a</sup> Si (Si + Al + P)	Condições de síntese		
				$(x - y)$			R <sup>b</sup>	Temperatura (K)	Tempo (h)
1	0,2 ± 0,1	0,499	0,400	0,101	0,099	0,108	TEAOH <sup>c</sup>	473	84
2	0,8 ± 0,3	0,506	0,420	0,074	0,046	0,046	TEAOH	468	96
3	0,8 ± 0,5	0,508	0,456	0,036	0,052	0,080	TEAOH	468	120
4	0,9 ± 0,6	0,499	0,421	0,080	0,078	-	TEAOH	463	120
5	1,0 ± 0,4	0,504	0,419	0,077	0,085	-	TEAOH	463	120
6	2,1 ± 0,8	0,500	0,432	0,068	0,068	0,041	TEAOH+ Morfolina	468	120
7	2,5 ± 1,2	0,494	0,420	0,086	0,074	0,100	Morfolina	468	120
8	2,5 ± 1,0	0,524	0,381	0,095	0,143	0,100	Morfolina	463	120
9	2,6 ± 0,6	0,499	0,417	0,084	0,082	0,083	TEAOH	468	120
10	2,6 ± 0,9	0,487	0,343	0,170	0,144	0,184	Morfolina	433	120
11	3,1 ± 1,2	0,499	0,422	0,079	0,077	-	Morfolina	463	120
12	3,4 ± 1,1	0,501	0,371	0,128	0,130	0,136	Morfolina	463	120
13	3,6 ± 1,8	0,496	0,347	0,157	0,149	0,145	Morfolina	448	120
14	6,2 ± 2,0	0,496	0,351	0,153	0,145	0,138	Morfolina	448	120
15	9,0 ± 3,2	0,502	0,421	0,077	0,081	0,059	Morfolina	463	240
16	9,4 ± 4,1	0,490	0,348	0,162	0,142	0,180	Morfolina	448	120
17	17 ± 5	0,492	0,362	0,146	0,130	0,172	Morfolina	463	120
18	26 ± 3	0,472	0,364	0,164	0,108	0,314	Morfolina	468	120

<sup>a</sup>Si/(Si+Al+P) determinada por medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*).

<sup>b</sup>Direcionador orgânico estrutural.

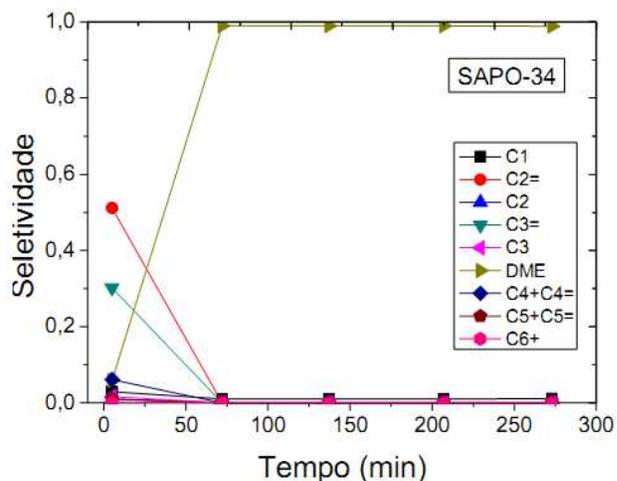
<sup>c</sup>Hidróxido de tetraetilamônio.

## 2.9 Conversões, seletividades e Rendimentos nas reações do processo MTO

Almaraz *et al.* (2010) utilizaram amostra de SAPO-34 comercial (Tianjin Chemist Scientific LTD) e realizaram a conversão catalítica de metanol em micro-reator operando a pressão atmosférica com temperatura de 773 K, com alimentação de metanol via saturador a 285 K e pressão parcial de 0,08 atm.

Com conversão inicial de 73% e seletividade aos produtos mostrada na Figura 18. O rendimento total a olefinas foi de 63,78 %, sendo 37 % a eteno, 22 % a propeno e 4,48 a butenos.

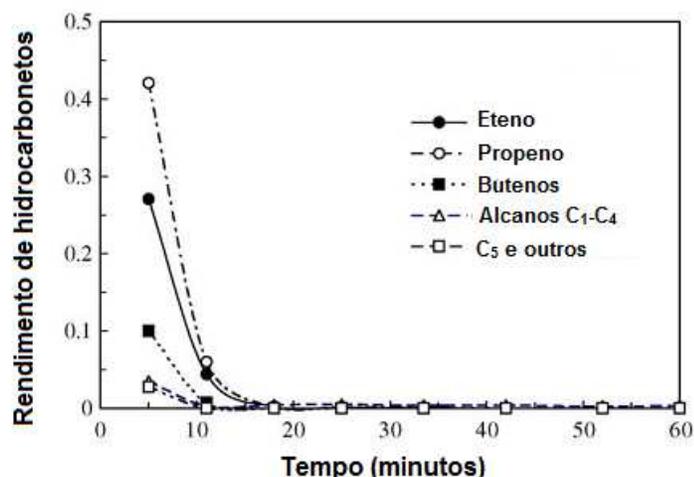
A rápida desativação foi atribuída à formação de coque devido à alta concentração de sítios ácidos.



**Figura 18:** Seletividade ao longo da reação na SAPO-34 a 773K (ALMARAZ *et al.*, 2010).

Aguayo *et al.* (2005) sintetizaram a SAPO-34 para conversão catalítica de metanol a olefinas leves, utilizando Autoclave Engineers BTRS Jr., em regime de leito fixo com injeção líquida para dentro do reator por uma bomba com fluxo constante de  $0,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , temperatura de 673 K utilizando hélio como gás de arraste.

A conversão inicial foi de 85 % e rendimento total a olefinas de 80 %, sendo 43 % a propeno, 27% a eteno e 10% butenos (Figura 19). A rápida desativação foi atribuída à formação de coque nos poros do catalisador.



**Figura 19:** Variação do rendimento ao longo da reação na SAPO-34 com temperatura de 673K (AGUAYO *et al.*, 2005).

Liu *et al.* (2008b) sintetizaram a SAPO-34 com SAR de 0,6 usando como agente direcionador a TEA, em reator de leito fixo, pressão atmosférica, temperatura de reação de 723 K. Uma mistura contendo solução de 40% metanol foi injetada dentro do reator, o WHSV (*weight hourly space velocity*) foi de 4 h<sup>-1</sup>. Obtendo conversão de 100% e rendimento total de olefinas de 92,70 %, sendo 41,10 % a eteno, 39,9 % em propeno e 11,80 % em butenos. A desativação ocorreu em 82 minutos.

## 2.10 Mecanismos de transformação de metanol em hidrocarbonetos

A reação de metanol para hidrocarbonetos (MTH) pode ser feita em uma variedade de catalisadores ácidos, zeólitos, e atualmente muito utilizadas às peneiras moleculares SAPO's. A SAPO-34 proporciona maior eficiência da reação, principalmente por sua estrutura, composta por canais com celas unitárias, que possuem anéis formados por oito átomos de oxigênio, facilitando a entrada do reagente, formação e difusão dos produtos.

A reação de transformação de metanol em hidrocarbonetos (Figura 20) inicia com a desidratação do metanol e formação do dimetiléter (etapa 1). A mistura metanol, DME e água estabelecem um equilíbrio. Esta mistura então é convertida em olefinas (etapa 2), que

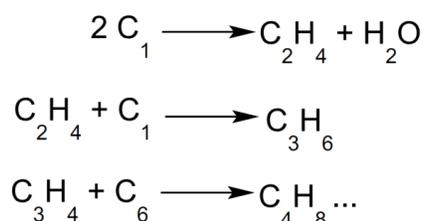


c) Mecanismo de carbocátions

d) Mecanismo de radicais livres

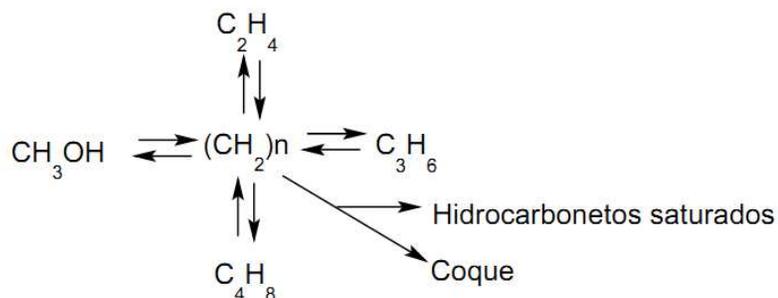
Porém, esses mecanismos propostos podem ser classificados de forma ampla e resumidos em dois grupos:

- 1) Mecanismo do tipo consecutivo: Um carbono proveniente do metanol é adicionado consecutivamente durante cada etapa, adição e quebra das reações nas moléculas de alcenos pode ocorrer da seguinte forma (Figura 21).



**Figura 21:** Mecanismo consecutivo de formação de hidrocarbonetos.

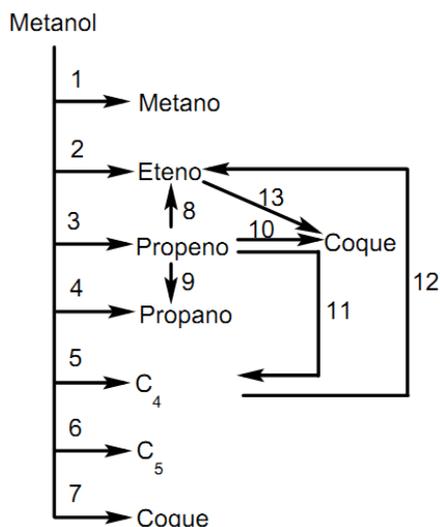
- 2) *Carbon pool mechanism* ou Mecanismo do tipo paralelo: Dahl e Kolboe (1993, 1994) demonstraram que o mecanismo consecutivo não é apropriado e então propuseram um mecanismo chamado “*Carbon pool*” que é um tipo de mecanismo paralelo modificado (Figura 22). Este mecanismo mostra que o metanol é mais reativo que o eteno na reação, onde os átomos de carbono do metanol são incorporados no fluxo dos produtos duas ordens de magnitude que o eteno (DAHL; KOLBOE, 1996)



**Figura 22:** Mecanismo “*Carbon pool*” ou paralelo de formação para hidrocarbonetos.

Este modelo simula uma situação dinâmica na qual as espécies carbônicas grandes são construídas dentro das “gaiolas” da estrutura. Estes componentes carbônicos são continuamente adicionados ao reagente e divididos para formação dos produtos .

Baseado na SAPO-34, Bos e Tromp (1995) desenvolveram um modelo cinético do processo MTO. O modelo baseado em experimentos com injeção de fluxos por pulsos em reator de leito fixo. A quantidade de coque é o principal fator que influencia na seletividade e atividade do catalisador, as reações consecutivas neste caso foram negligenciadas. Os efeitos são o aumento da seletividade a eteno e propano e a diminuição seletiva principalmente ao propeno. A rede cinética final onde as 10 reações são de primeira ordem e 2 são de segunda ordem, descrevem experimentalmente resultados satisfatórios, conforme apresentado na Figura 23.



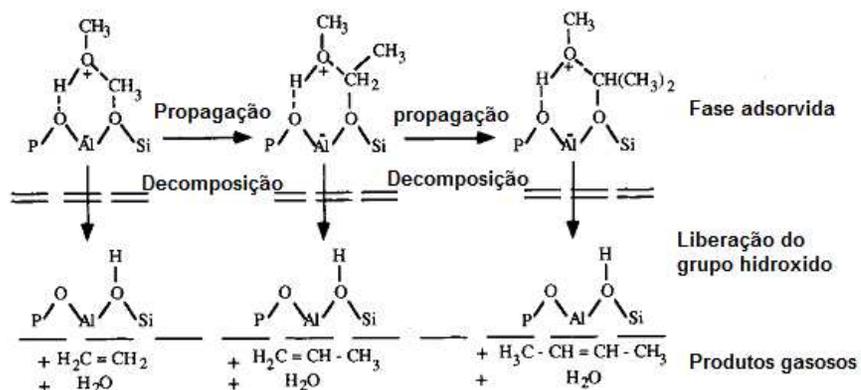
**Figura 23:** Modelo cinético para as reações de MTO na SAPO-34 (BOS; TROMP, 1995).

As equações (8) e (12) são de segunda ordem, a formação de eteno a partir de propeno é de primeira ordem em relação ao metanol e propeno, a taxa de formação de eteno a partir de buteno depende dos butenos e metanol.

Além dos modelos fixos, alguns modelos cinéticos muito mais detalhados foram desenvolvidos. Mihail *et al.* (1983) incluiu 53 reações que foram agrupadas em subgrupos de 12, os principais passos são:

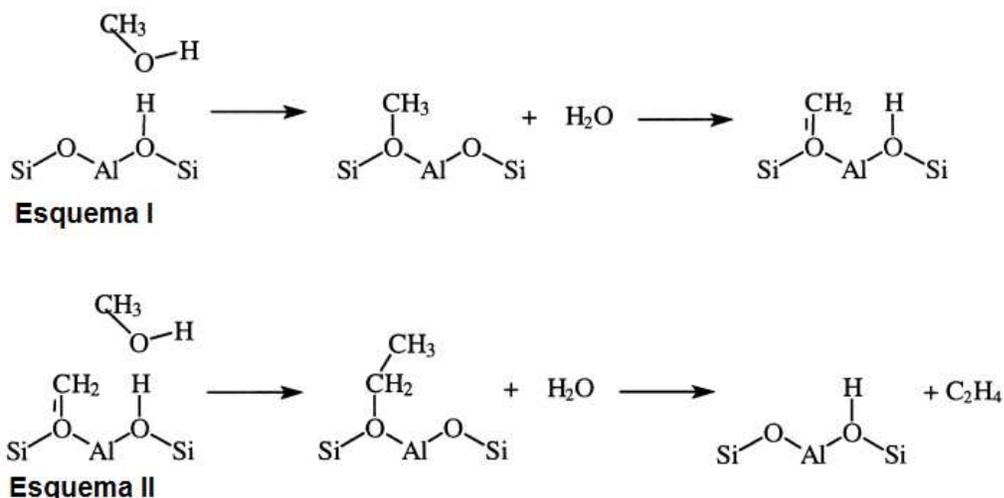
- 1) A reação de esterificação ocorre simultaneamente com a decomposição térmica do metanol em hidrogênio e monóxido de carbono, o éter gera carbeno.
- 2) O carbeno ataca o éter e o álcool, formando olefinas leves.
- 3) O carbeno ataca as olefinas, formando olefinas leves.
- 4) O carbeno ataca o hidrogênio, formando metano.
- 5) As olefinas leves geram íons carbênio.
- 6) Os íons carbênio atacam as olefinas leves formando olefinas pesadas (oligomerização).
- 7) Os íons carbênios atacam as olefinas pesadas formando parafinas e dienos.
- 8) Os íons carbênio atacam os dienos formando parafinas e ciclo-dienos.
- 9) Os íons carbênio atacam os ciclo-dienos formando parafinas e aromáticos.
- 10) Os aromáticos sofrem condensação.
- 11) Os aromáticos sofrem alquilação com o metanol.
- 12) As parafinas sofrem desmetanização formando olefinas e metano.

Os antecedentes da literatura sobre a formação de olefinas leves como produto principal na transformação de metanol no zeólito HZSM-5, fizeram Campo *et al.* (1998) propor o seguinte mecanismo com íons oxônio sendo intermediário da reação. O íon oxônio é sucessivamente metilizado por reações de propagação na fase sólida e etil-oxônio, propil-oxônio e assim por diante são formados. Os íons oxônio são formados e decompostos em eteno, propeno, butenos e outros (Figura 24).



**Figura 24:** Mecanismo proposto para formação de olefinas na SAPO-34 (CAMPO *et al.*, 1998).

Foi também proposto um mecanismo para a formação da primeira ligação carbono-carbono em zeólitos por Hutchings *et al.* (1999) o qual ocorre uma reação de maneira simples entre a molécula do metanol (ou DME) e a superfície do íleto (Figura 25, Esquema II) o que levaria à formação de um grupo etoxi na superfície. O eteno pode ser formado por  $\beta$ -eliminação para reforma dos sítios ácidos de Bronsted. Alternativamente, a superfície da espécie etóxi pode reagir com outras moléculas de metanol para formar a superfície do grupo isopropóxido, e subseqüentemente um grupo terciário butóxi. A  $\beta$ -eliminação destas espécies superficiais levaria à formação propeno e iso-butenos, respectivamente.



**Figura 25:** Esquema de reações propostas levando à primeira formação da ligação carbono-carbono na conversão de metanol para olefinas em catalisadores zeolíticos; Esquema I, produção na superfície de espécies íletos ligados, Esquema II, reação na superfície do íleto com a segunda molécula de metanol para produção de eteno (HUTCHINGS *et al.*, 1999).

## 2.11 Estudo da desativação catalítica

A desativação do catalisador, perda da atividade catalítica ao longo do tempo, é um grande problema e uma preocupação constante na prática de processos catalíticos industriais. Os custos industriais para troca do catalisador e desligamento de reatores totaliza bilhões de dólares por ano. Escalas de tempo para desativação catalítica variam consideravelmente, por exemplo, no caso do craqueamento catalítico, os catalisadores podem desativar em ordem de segundos, enquanto na síntese de amônia o catalisador dopado com ferro pode permanecer ativo de 5 a 10 anos (BARTHOLOMEW, 2001). A grande maioria das reações catalíticas industrialmente importantes é afetada pela desativação (FOGLER, 2008).

A desativação catalítica durante a operação pode ocorrer devido a fatores como a formação de coque, o envenenamento e a transformação da estrutura devido a condições de operação (FROMENT, 2001). A desativação por formação de coque na estrutura das SAPO's é um fenômeno físico (mecânico), causado pela deposição de espécies formadas a partir de oligomerizações durante a reação na superfície dos catalisadores, resultando na perda de atividade catalítica devido ao bloqueio dos poros, impedindo o acesso do reagente aos centros ativos responsáveis pela reação (CAMPELO *et al.*, 2000).

As definições de coque e carbono são arbitrárias e por convenções relacionadas à sua origem, carbono é um típico produto do desproporcionamento do CO (monóxido de carbono), enquanto o coque é um produto da decomposição ou condensação de hidrocarbonetos na superfície do catalisador e tipicamente consiste da polimerização de hidrocarbonetos pesados, incluindo espécies com alta taxa de condensação e estruturas pseudo-grafíticas (BARTHOLOMEW, 2001; GARCÍA-DOPICO *et al.*, 2006).

A desativação por formação de coque é comum em reações que envolvem hidrocarbonetos. O estudo realizado por Voorhies (1945) foi o pioneiro na modelagem por desativação por formação de coque (FURIMSKI; MASSOTH, 1999). Nesse estudo foi proposto um modelo empírico simplificado para representar o teor de coque formado sobre a superfície do catalisador, como sendo uma função exponencial do tempo, conforme Equação 1. Essa equação

possui um valor histórico e pode ser utilizada em outros processos por apresentar bons ajustes para desativação catalítica provocada por formação de coque.

$$C_C = At^b \quad (1)$$

Onde,  $C_C$  é a quantidade em massa de coque no catalisador (%),  $t$  é o tempo de reação,  $A$  é uma constante que depende do catalisador, alimentação e temperatura,  $b$  é uma constante com menor dependência do catalisador, alimentação e temperatura, ambas constantes  $A$  e  $b$  são dependentes de cada sistema. A correlação para formação de coque proposta por Voorhies foi modificada por Mahoney (1974) e apresentada na Equação 2.

$$X_t = X_0 \times \exp(-bt^n) \quad (2)$$

Onde,  $X_t$  é a conversão no tempo  $t$ ,  $b$  é a constante de desativação e  $n$  é a ordem de desativação.

## OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho será sintetizar e caracterizar a peneira molecular SAPO-34 para ser utilizada na reação catalítica de conversão de metanol, para obtenção de olefinas leves, será realizado também o estudo de desativação catalítica para os catalisadores nas temperaturas de reação.

A SAPO-34 será sintetizada pelo método de cristalização hidrotérmica, serão sintetizadas três amostras com SAR de 0,3, 0,5 e 0,7. A pressão de vapor do metanol será de 0,04 bar, com fluxo de 160 ml min<sup>-1</sup>. As temperaturas de reação utilizadas serão de 600, 625, 650, 675, 700, 725 e 750 K.

Na literatura a faixa de SAR normalmente utilizada vai de 0,075 a 0,2. Como o aumento do SAR resulta no aumento da acidez dos sólidos, nesse trabalho pretende-se explorar o aumento do SAR e, portanto, da acidez na reação de obtenção de olefinas leves sobre a SAPO-34.



## CAPÍTULO III

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Síntese da peneira molecular SAPO-34

##### 3.1.1 *Formulação molar e mistura*

Os sólidos foram preparados no Laboratório para estudos de adsorção e catálise (LEPAC) da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP segundo Costa *et al.* (2007). Todos os reagentes utilizados na síntese são de pureza analítica.

O direcionador estrutural orgânico utilizado foi a trietilamina (TEA) (99,98% m/m, Merck, Alemanha); como fonte de alumínio, fósforo e silício empregou-se a Alumina Powder (pseudoboemita, 99,2% m/m, Grace, USA), ácido ortofósforico (85% m/m, Merck, Alemanha) e sílica aerosil 200 (99,98% m/m, Degussa Huls, USA).

Na preparação inicial do gel de partida foi montado um sistema de agitação com agitador magnético (Fisatom, 7532, Brasil) e um balão de fundo redondo de 250 mL. Os reagentes líquidos foram medidos em pipeta graduada e os sólidos pesados em balança analítica (Master, Al 500, Brasil), todas as sínteses foram realizadas a temperatura ambiente.

O processo inicial de síntese foi a mistura dos reagentes para a formação do gel molar de partida, neste trabalho foram feitas três formulações molares do gel de partida (Tabela 14) com as razões molares  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (SAR) de 0,3, 0,5 e 0,7.

**Tabela 14:** Formulação molar e codificação dos sólidos sintetizados

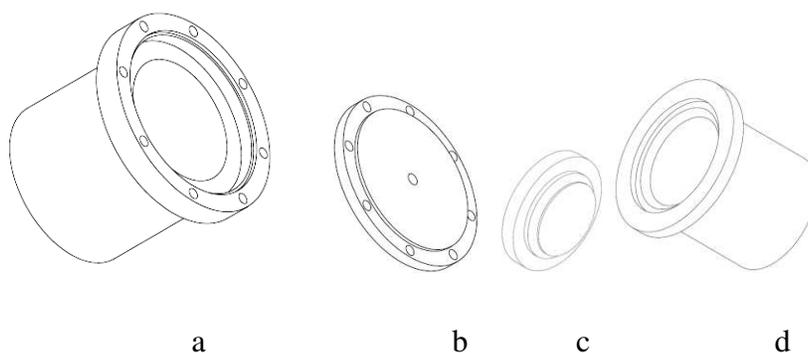
Sólidos			Código
Peneira Molecular	Formulação molar da síntese	SAR	
SAPO-34	3TEA:0,3SiO <sub>2</sub> :1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :50H <sub>2</sub> O	0,3	SP-0,3
SAPO-34	3TEA:0,5SiO <sub>2</sub> :1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :50H <sub>2</sub> O	0,5	SP-0,5
SAPO-34	3TEA:0,7SiO <sub>2</sub> :1Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :1P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :50H <sub>2</sub> O	0,7	SP-0,7

Inicialmente foram adicionados 35,0 mL de TEA, em seguida, sob agitação branda, adicionou-se lentamente 8,56 g de pseudoboemita. O balão foi fechado e mantido sob agitação constante por um período de 1 hora. Após este tempo adicionou-se lentamente em seqüência sílica, proporcional a cada formulação molar conforme a Tabela 14 (1,5, 2,5 e 3,5 g), 11,20 mL de ácido fosfórico e 73,6 mL de água deionizada. O balão volumétrico foi fechado novamente e a solução permaneceu sob agitação constante por 2 horas.

### ***3.1.2 Cristalização hidrotérmica***

O gel resultante da mistura foi retirado e transferido para um reator de cristalização hidrotérmica (Figura 26) de aço-inox com revestimento interno de politetrafluoretileno (teflon<sup>®</sup>), colocado em uma mufla (Quimis, 318A24, Brasil) e mantido sobre aquecimento a 473 K por 24 h.

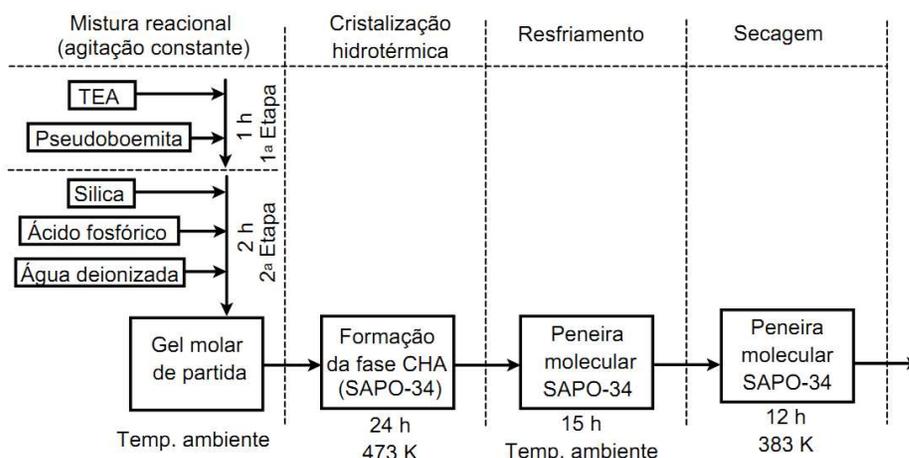
O reator de cristalização hidrotérmica é formado pelas seguintes partes e medidas: a) Corpo do reator em aço-inox (Figura 26a) com espessura de 1,0 cm, altura interna de 9,6 cm e circunferência interna 31,10 cm, b) tampa do reator em aço-inox (Figura 26b) com circunferência de 37,07 cm, c) tampa do revestimento interno de politetrafluoretileno (Figura 26c) com circunferência de 36,44 cm, d) corpo do revestimento interno de politetrafluoretileno (Figura 26d) com espessura de 1,0 cm, altura interna 8,6 cm e circunferência interna 30,15 cm.



**Figura 26:** Reator de cristalização hidrotérmica.

### 3.1.3 Lavagem, filtração e secagem dos sólidos

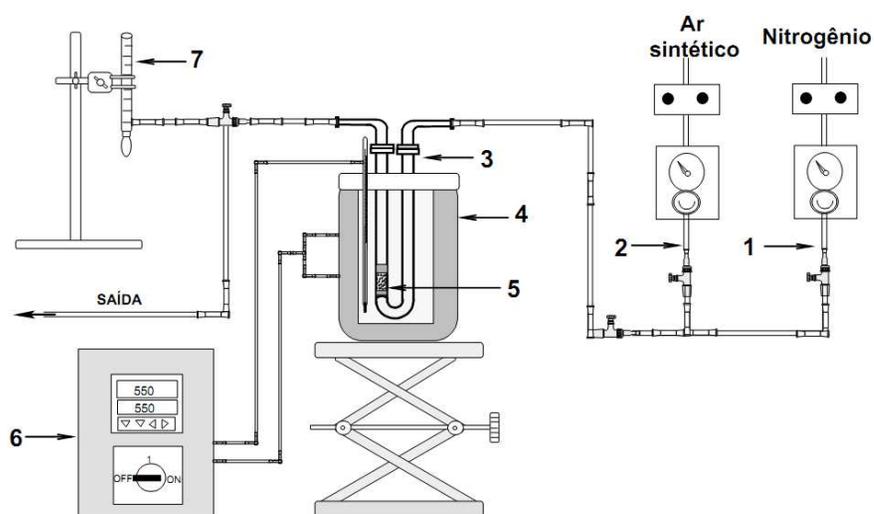
Após a cristalização hidrotérmica, a mufla foi desligada, e o reator permaneceu na mufla por 15 h para resfriamento, em seguida foi colocado sob fluxo de água corrente por 0,5 h para o resfriamento. O sólido resultante da cristalização foi filtrado em um funil de vidro com papel filtro, lavado com água deionizada, o pH da solução proveniente da lavagem foi medido com pHmêtro (Denver, UB-10, USA) até atingir pH 7 e seco a temperatura ambiente no próprio funil por 12 horas, em seguida foi transferido para um vidro de relógio e colocado em estufa (Orion, modelo 515, Brasil) a temperatura de 383 K por 12 horas, um esquema resumido da síntese é apresentado na Figura 27.



**Figura 27:** Esquema resumido de síntese dos sólidos.

### 3.2 Calcinação dos sólidos

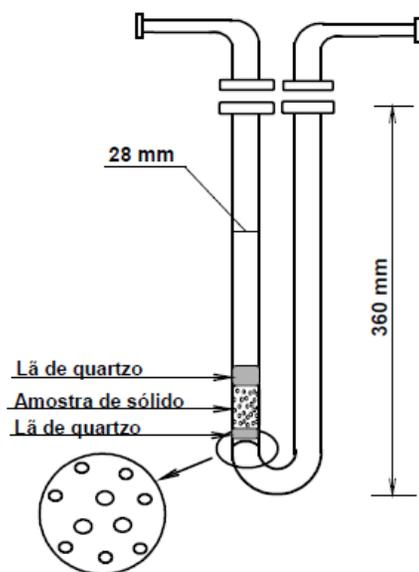
A calcinação dos sólidos foi realizada em um sistema (Figura 28) construído em tubo de cobre de 1/4", com válvulas tipo esfera para permitir a entrada do gás selecionado e válvulas tipo agulha para o controle da vazão. Válvulas tipo esfera também foram colocadas de forma que o fluxo volumétrico pudesse ser medido antes e depois da entrada do reator.



**Figura 28:** Representação esquemática do sistema de calcinação da SAPO-34: 1- fluxímetro de bolhas; 2- Controlador de temperatura; 3-Reator de quartzo; 4- Forno; 5-Linha de ar sintético; 6- Linha de nitrogênio.

O reator de calcinação foi construído em quartzo (Figura 29) com um suporte com orifícios na parte inferior. O sólido foi colocado neste suporte sobre uma camada de lã de quartzo e para manter o sólido isolado, uma camada de lã também foi colocada na parte superior do reator.

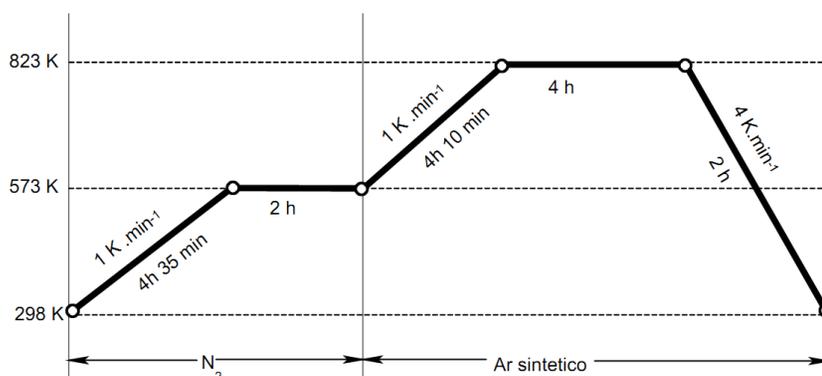
O reator foi colocado em um forno com controlador de temperatura (Novus, N-1100, Brasil) e um termopar do tipo K. Os gases utilizados na calcinação foram o nitrogênio (99,999%, White Martins, Brasil) e ar sintético (99,999%, White Martins, Brasil).



**Figura 29:** Reator de calcinação fabricado em quartzo.

As rampas de temperaturas de calcinação foram definidas com base na metodologia dos trabalhos de Pastore *et al.* (2007), e em pré-testes com diversas temperaturas de calcinação. Com base nestes testes foi determinada a melhor condição a ser utilizada para a calcinação dos sólidos.

Iniciou na temperatura de 298 K, utilizando taxa de  $1\text{ K min}^{-1}$ , elevou-se a temperatura até 573 K por 2 h. Em seguida com uma taxa de  $1\text{ K min}^{-1}$ , elevou-se a temperatura até 823 K por 4 horas, uma taxa de resfriamento de  $4\text{ K min}^{-1}$  foi usada até a temperatura de 298 K, segundo a Figura 30.



**Figura 30:** Gráfico de temperatura utilizada para calcinação dos sólidos, fluxo de  $60\text{ mL min}^{-1}$  e tempo total de calcinação 16h e 45 min.

A metodologia de calcinação foi definida da seguinte forma, 5 g da amostra foram colocadas no reator, o reator foi posicionado no sistema de forma que o fluxo através da amostra passa de forma ascendente. Foi ajustada uma vazão de  $60 \text{ ml min}^{-1}$  de nitrogênio através da válvula agulha com auxílio de fluxímetro de bolhas e um cronometro. O forno foi ligado com a programação de temperatura determinada (Figura 31) e o fluxo de nitrogênio foi mantido constante até atingir de 823 K. Em seguida, iniciou-se o tratamento do sólido com ar sintético em uma vazão de  $60 \text{ mL min}^{-1}$  até o final do processo.

### **3.3 Caracterização**

#### ***3.3.1 Difração de raios X***

A fase cristalina do zeólito foi analisada em um difratômetro de raios X (X'Pert, Philips, USA) com radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda$  de  $1,54060 \text{ \AA}$ , 40 Kv, 40 mA, a região analisada foi de  $5,0^\circ$  a  $35,0^\circ$ , velocidade de scaneamento de  $0,05^\circ \text{ min}^{-1}$ , passo de  $0,02^\circ$  e modo spinning. As análises foram realizadas no Laboratório de Recursos Analíticos e Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

#### ***3.3.2 Análise de Adsorção de Nitrogênio***

As análises foram realizadas em analisador de adsorção física de nitrogênio (Micromeritics, ASAP 2010, USA) localizado no LRAC da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Os materiais foram tratados a temperatura de 573 K sob vácuo no equipamento, antes de iniciar a análise de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  a 77,3 K utilizando pressões relativas ( $P/P_0$ ) entre 0,01 e 0,96. A massa utilizada para as três amostras variou de 0,24 a 0,31 g.

a) Área superficial (BET)

A área superficial ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) foi calculada pelo método de Brunauer-Emmett-Telle (BET), conforme equação 3 (BRUNAUER; EMMETT; TELLER, 1938).

$$\frac{p}{V_a(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(c-1)}{V_m C} \times \frac{p}{p_0} \quad (3)$$

Onde,  $V_a$  é a quantidade de gás adsorvida ( $\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ),  $p/p_0$  é a pressão relativa,  $V_m$  é a capacidade monomolecular ou a quantidade de gás adsorvido quando a superfície está completamente coberta com uma camada monomolecular ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) e  $C$  é uma constante que depende do tipo de isoterma (Equação 4). A equação 3 demonstra uma relação linear quando é plotado um gráfico  $p/V_a(p_0 - p)$  vs  $p/p_0$  obtendo desta forma o valor de  $V_m$ . Então a área BET é calculada conforme a equação 5.

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (4)$$

$E_1$  é o calor de adsorção da primeira camada,  $E_2$  é a segunda camada igual ao calor de liquefação. Então a área superficial B.E.T é calculada segundo a equação 5.

$$A_{\text{BET}} = \frac{V_m N_a a_m}{V_{\text{CNTP}}} \quad (5)$$

Onde,  $N_a$  é o número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  moléculas mol<sup>-1</sup>),  $a_m$  é a área da seção transversal da molécula adsorvida (m<sup>2</sup> moléculas<sup>-1</sup>) e  $V_{\text{CNTP}}$  é o volume molar do gás em condições normais de temperatura e pressão ( $2,24 \times 10^{-2}$  m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>). O valor da seção transversal ( $a_m$ ) da monocamada, tendo como adsorvato a molécula de nitrogênio a 77 K é de  $1,62 \times 10^{-19}$  m<sup>2</sup> molécula<sup>-1</sup>.

#### b) Microporos (t-plot)

A área de microporos (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>), área superficial externa (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) e volume de microporos (m<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>) foram obtidos a partir do método t-plot. O método considera a fase adsorvida como um filme aderido à superfície do sólido formado por multicamadas do adsorvato e de espessura uniforme  $t$  (Å), com densidade igual ao adsorvato líquido. Quando o nitrogênio é utilizado como adsorvato a espessura da multicamada pode ser calculada a partir da equação 6.

$$t = 3,54 \left( \frac{V_a}{V_m} \right) \quad (6)$$

Onde,  $t$  é a espessura da multicamada (Å). O valor de  $t$  pode ser determinado também através da equação de Harkins e Jura (Equação 7).

$$t = \left[ \frac{13,9900}{0,0340 - \log_{10} \left( \frac{p}{p_0} \right)} \right]^{1/2} \quad (7)$$

A partir dos dados experimentais de adsorção de N<sub>2</sub> (V<sub>a</sub> x p/p<sub>0</sub>) o valor de t pode ser estimado pelas equações 6 e 7. O volume e a área de microporos podem ser calculados através da correlação t vs V<sub>a</sub> e a área superficial externa através da equação 8.

$$\text{Área superficial externa} = \text{Área BET} - \text{Área de microporos} \quad (8)$$

### ***3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

As caracterizações da superfície dos sólidos foram realizadas no LRAC da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. As análises foram feitas no microscópio eletrônico de varredura (LEICA, Leo440i, Inglaterra). Para o recobrimento metálico foi utilizado um depositador *Sputter Coater POLARON* (VG Microtech, SC7620, Inglaterra).

### ***3.3.4 Análise de distribuição do tamanho de partículas por difração a laser***

O equipamento utilizado foi um Mastersizer S (Marca Malvern, modelo Long Bench – mam 5005, USA) e o método utilizado foi dispersão por via úmida, usando como dispersante água deionizada. As análises foram realizadas no LRAC da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

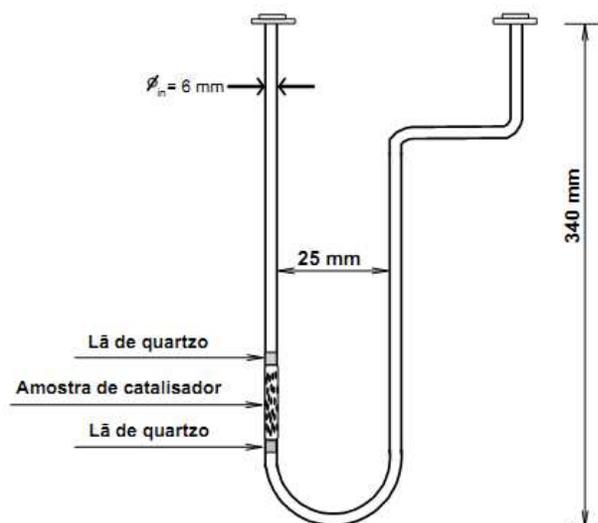
## **3.4 Testes catalíticos**

### 3.4.1 Instalações experimentais

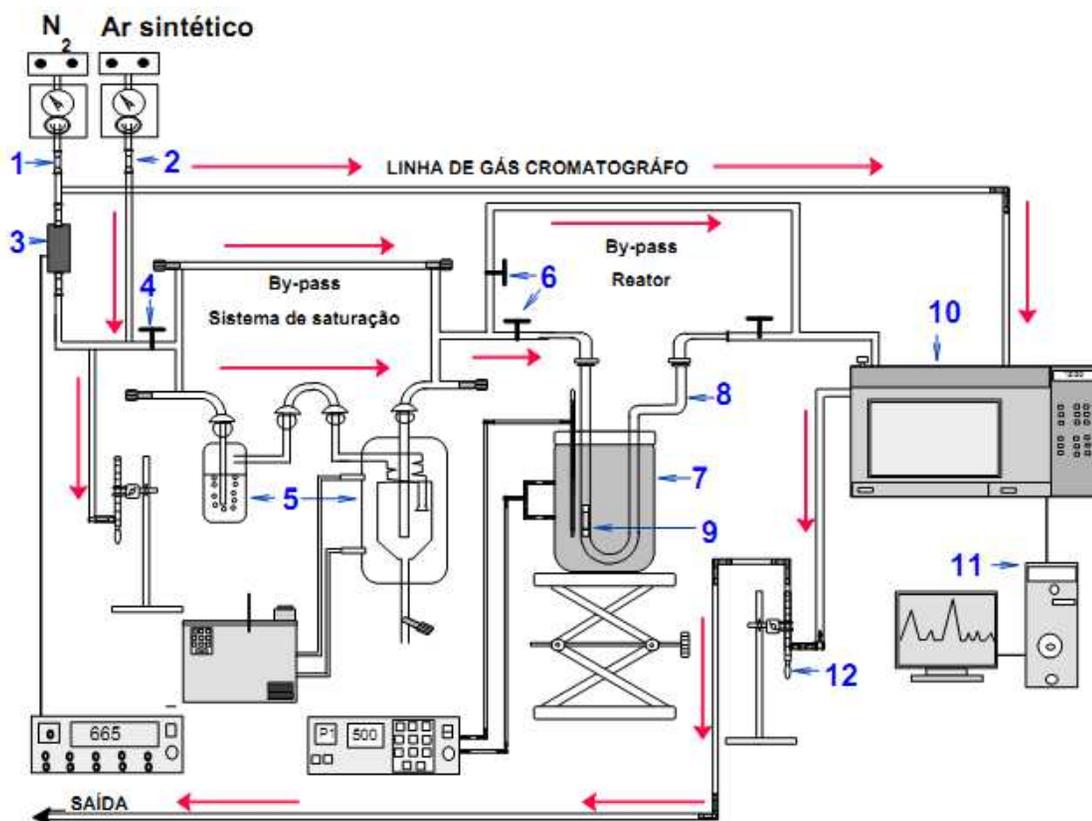
A instalação experimental para os testes catalíticos consiste em uma linha reacional (Figura 31) composta por sistema de alimentação de gases, controladores de fluxos mássicos de vazão, conjunto de conexões e válvulas para alimentação e controle de gás de arraste, sistema de saturação de gases, forno, reator, cromatógrafo a gás e microcomputador para registro e análise dos dados.

Os testes catalíticos foram realizados utilizando um reator tubular em “U” construído em quartzo (Figura 32), contendo 0,020 g de amostra calcinada em leito fixo, empacotado com lã de quartzo para sustentação da mesma.

A vazão total dos gases e dos produtos de reação foi observada por um fluxímetro de bolhas localizado na saída do cromatógrafo. A temperatura de reação foi controlada utilizando um forno (marca EDG, modelo IT-20 5P, Brasil).

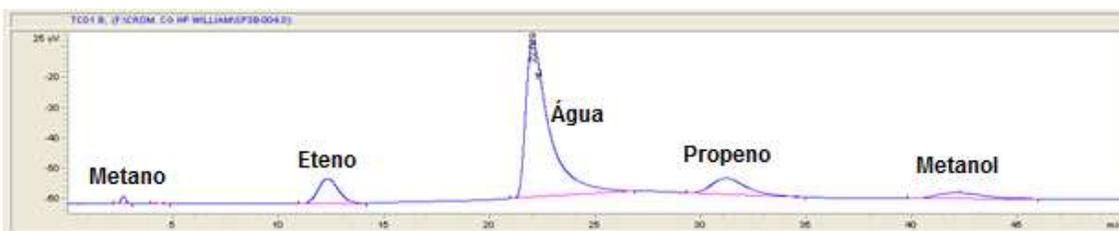


**Figura 31:** Reator de quartzo com leito fixo empacotado com lã de quartzo para testes catalíticos.



**Figura 32:** Linha reacional; 1 - Alimentação gás N<sub>2</sub>; 2 - Alimentação ar sintético; 3 –Controlador de fluxo mássico de vazão; 4 – Conjunto de válvulas para controle de vazão e pressão do gás de arraste ; 5 – Sistema de saturação dos gases (borbulhador e condensador); 6 –Válvulas para desvio de fluxo dos gases; 7 –Forno; 8 –Reator em quartzo; 9 –Leito catalítico empacotado; 10 –cromatógrafo a gás; 11 – Microcomputador; 12 –Fluxímetro de bolhas.

Os produtos da reação foram analisados por um cromatógrafo a gás (HP, 6890, US) a separação dos produtos foi feita com um coluna analítica empacotada Porapak Q (Supelco, 04132010, USA) com 2 m de comprimento, 2 mm de diâmetro interno e 1/8" de diâmetro externo com granulometria de 80/100 mesh. O detector utilizado foi o de condutividade térmica (TCD) com os parâmetros de operação descritos na tabela 15. A temperatura utilizada para separação dos produtos foi de 303 K por 3 minutos sendo em seguida elevada para 373 K com uma rampa de aquecimento de 30 K min<sup>-1</sup>, o tempo total do cromatograma foi de 35 minutos. Um cromatograma típico da reação, obtido depois de 1 minuto de reação, é apresentado na Figura 33 para mostrar a separação dos produtos.



**Figura 33:** Cromatograma típico depois de 1 minuto de reação.

**Tabela 15:** Parâmetros de operação do Cromatografo HP 6890.

Parâmetro	Valor
Gás de arraste	N2
Fluxo da coluna	20 mL min <sup>-1</sup>
Pressão da coluna	0,383 bar
Temperatura TCD	523 K
Temperatura Válvula de injeção	423 K

### 3.4.2 Pré-tratamento dos sólidos

Primeiramente, a linha reacional foi purgada com nitrogênio por 2 h com fluxo de 160 mL min<sup>-1</sup> para a retirada de produtos contaminantes (metanol, água e hidrocarbonetos presentes na atmosfera) adsorvidos na linha reacional, para evitar a contaminação dos sólidos durante o processo de pré-tratamento.

Os sólidos foram pré-tratados termicamente para eliminação da água e outras espécies adsorvidas na superfície. O reator foi carregado com 0,020 g de sólido e colocado na linha reacional (Figura 32). O fluxo foi desviado para o *by-pass* do sistema de saturação para não entrar em contato com o reagente.

Inicialmente o sólido foi exposto a um fluxo de ar sintético (pureza 99,999%, White Martins, Brasil) com vazão de 60 mL min<sup>-1</sup> a 773 K com rampa de aquecimento de 25 K min<sup>-1</sup> permanecendo nesta temperatura por 30 minutos, em seguida o gás foi trocado por nitrogênio (pureza 99,999%, White Martins, Brasil) com vazão de 160 mL min<sup>-1</sup> por um período de 1h, sendo em seguida, feito um resfriamento à temperatura de reação. Após o período de pré-

tratamento foram realizadas injeções para assegurar que não havia produtos contaminantes no sólido ou aderido na linha reacional.

### **3.4.3 Testes em branco**

Os testes em branco foram realizados injetando somente o reagente no cromatógrafo, nas mesmas condições de pressão de vapor e fluxo volumétrico do gás de arraste usado da reação, com a finalidade de determinar o número de mols de reagente que entram no reator para os cálculos de conversão do reagente, seletividade e rendimento dos produtos.

Após o pré-tratamento, o reator foi fechado e o fluxo de nitrogênio (pureza 99,999%, White Martins, Brasil) desviado para o *by-pass* do reator com a finalidade de realizar os testes em branco. No sistema de saturação o fluxo de gás de arraste foi desviado para o borbulhador e condensador, o gás saturado com o reagente é injetado diretamente no cromatógrafo para análise.

### **3.4.4 Reações catalíticas**

Para iniciar a reação, o fluxo com gás de arraste saturado foi desviado para o reator, onde entrou em contato com o catalisador. O tempo de reação para a primeira injeção no cromatógrafo foi de 1 minuto.

A pressão de vapor do metanol foi controlada utilizando um banho ultra-termostatizado (Químis, 214M2, Brasil) que manteve a temperatura do condensador em 274 K, o líquido refrigerante utilizado foi água deionizada.

A massa de catalisador (0,020 g) e o fluxo ( $160 \text{ mL min}^{-1}$ ) foram mantidos constantes para todas as reações, fornecendo os valores para WHSV (*Weight Hourly Space Velocity*) de

$1,47 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$  e tempo de contato (razão W/F) de  $0,05 \text{ g h mol}^{-1}$ . A pressão de vapor parcial de metanol calculada foi de  $0,04 \text{ bar}$  que resultou em um fluxo molar de reagente de  $4,51 \times 10^{-6} \text{ mol s}^{-1}$ . O tempo de reação utilizado nos testes catalíticos foi de  $7,5 \text{ h}$ .

A pressão de vapor do metanol foi calculada pela equação de Antoine (NIST) (Equação 9) onde, T é dado em °C e P em bar. Para os cálculos foram utilizados os parâmetros da Tabela 16.

$$\log_{10}(P) = A - \left( \frac{B}{T+C} \right) \quad (9)$$

**Tabela 16:** Parâmetros da equação de Antoine para determinação da pressão de vapor de metanol (NIST).

Faixa de temperatura	Constantes		
	A	B	C
288 – 356,83 K	5, 20409	1581, 341	-33,50

A conversão foi expressa em % de mols de carbono. A conversão de metanol ( $X_{\text{metanol}}$ ) foi definida como a razão entre o número de mols de metanol reagidos e o total de mols de metanol alimentados ao sistema (FOGLER, 2008), conforme equação 10.

$$X_{\text{metanol}} = \frac{\text{mols de metanol reagidos}}{\text{mols de metanol alimentados}} \times 100 \quad (10)$$

A seletividade aos produtos de reação foi expressa através do número de mols de carbono de um produto ( $n_i$ ) em relação ao número de mols de carbono do somatório de todos os produtos ( $\sum_n^0 n_m$ ), conforme equação 11.

$$S_{Produtos} = \frac{n_i}{\sum_n n_m} \times 100 \quad (11)$$

O rendimento dos produtos da reação foi expresso em função de mols de carbono (Equação 12), através da multiplicação da seletividade de um produto ( $S_{produto\ i}$ ) pela conversão do metanol ( $X_{metanol}$ ).

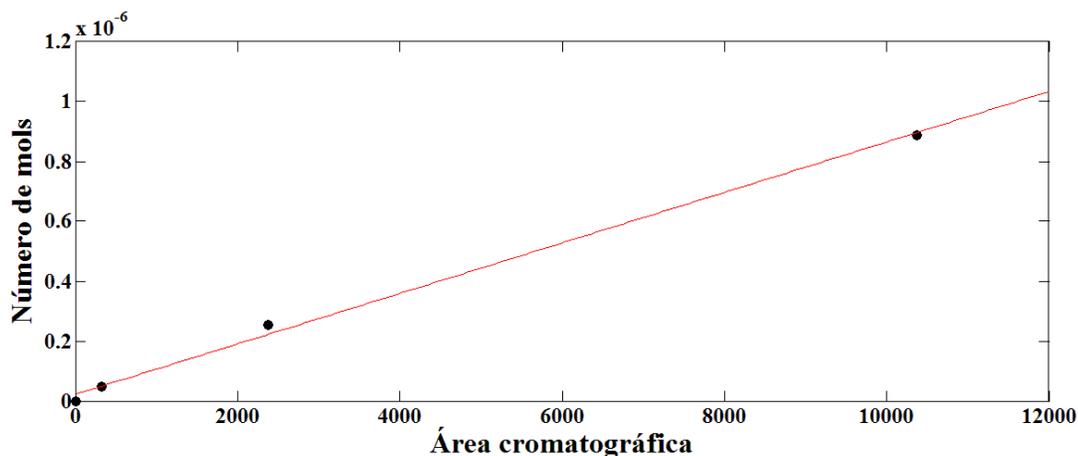
$$R_{produto\ i} = S_{produto\ i} \times X_{metanol} \quad (12)$$

### ***3.4.5 Identificação e quantificação dos reagentes e produtos de reação***

A identificação do reagente (metanol) e dos produtos de reação (água, propeno, metano e eteno) foi realizada injetando padrões no cromatógrafo e comparando com os tempos de retenção de cada produto, utilizando o mesmo método cromatográfico empregado nas reações. A quantificação do dimetiléter foi realizada através do balanço de massa baseado na estequiometria da reação.

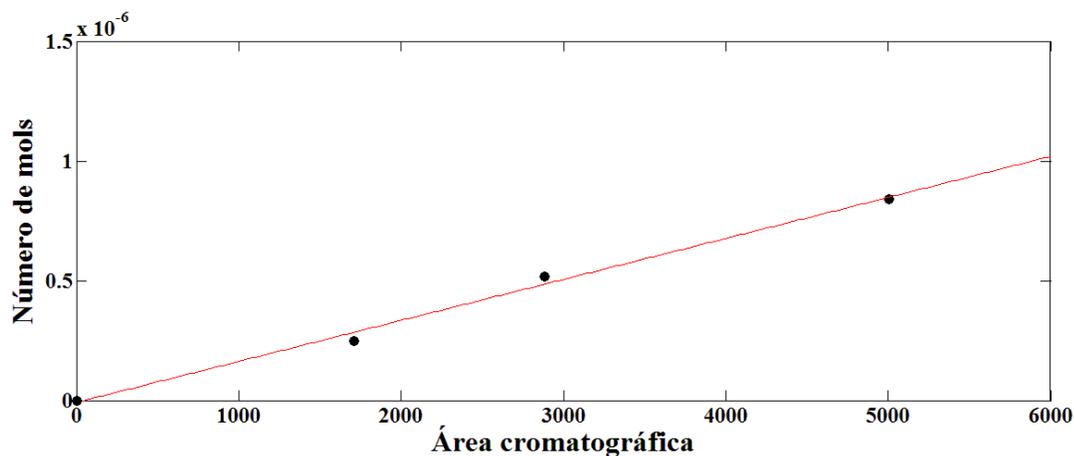
A quantificação dos produtos foi feita por meio de curvas de calibração que relacionam o número de mols com a área cromatográfica de cada produto. Foram realizadas injeções com amostras padrões em várias concentrações para alcançar uma faixa próxima às áreas cromatográficas dos produtos.

A quantificação do metanol (Figura 34) foi realizada injetando soluções com concentrações conhecidas de metanol (99,0 % m/m, Merck, Alemanha). As concentrações foram preparadas por pesagem da massa de metanol e água deionizada.



**Figura 34:** Curva calibração Metanol ( $z=8,6868 \times 10^{-11}$ ,  $R^2=0,9932$ ).

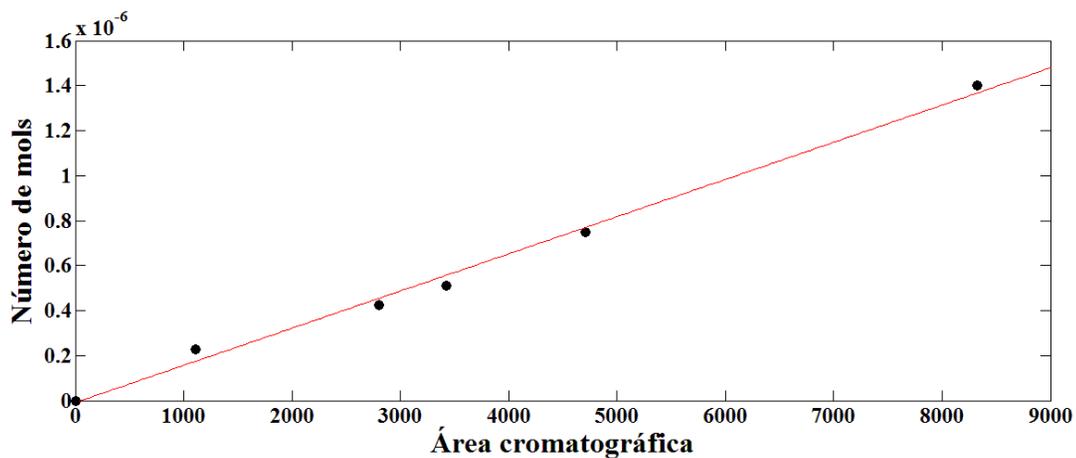
A quantificação da água também foi realizada com a injeção de soluções com concentrações conhecidas preparadas por pesagem de massa de água deionizada e etanol (99.5 % m/m, Merck, Alemanha), conforme figura 35.



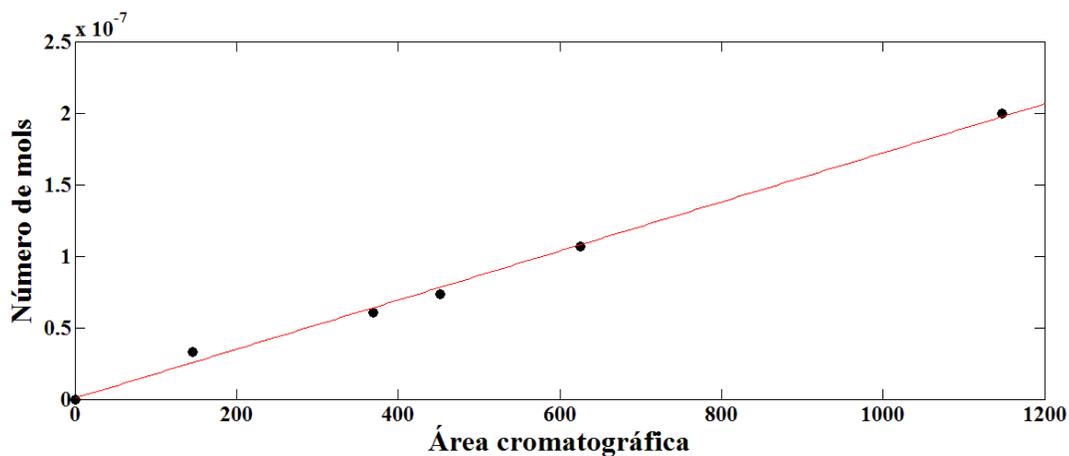
**Figura 35:** Curva calibração água ( $z=1,6900 \times 10^{-10}$ ,  $R^2=0,9856$ ).

A calibração de propeno (Figura 36) e metano (Figura 37) foi feita utilizando um cilindro de amostra padrão (pureza 99,999%, White Martins, Brasil) contendo propeno (69,94%  $\pm 0,31\%$ ), acetileno (20,04%  $\pm 0,74\%$ ) e metano (10,02%  $\pm 1,58\%$ ). A vazão da amostra padrão foi variada e diluída em uma vazão fixa de nitrogênio (pureza 99,999%, White Martins, Brasil),

sendo todas as amostras controladas por controlador de fluxo mássico de vazão (MKS, 1179A22C51AV, USA).

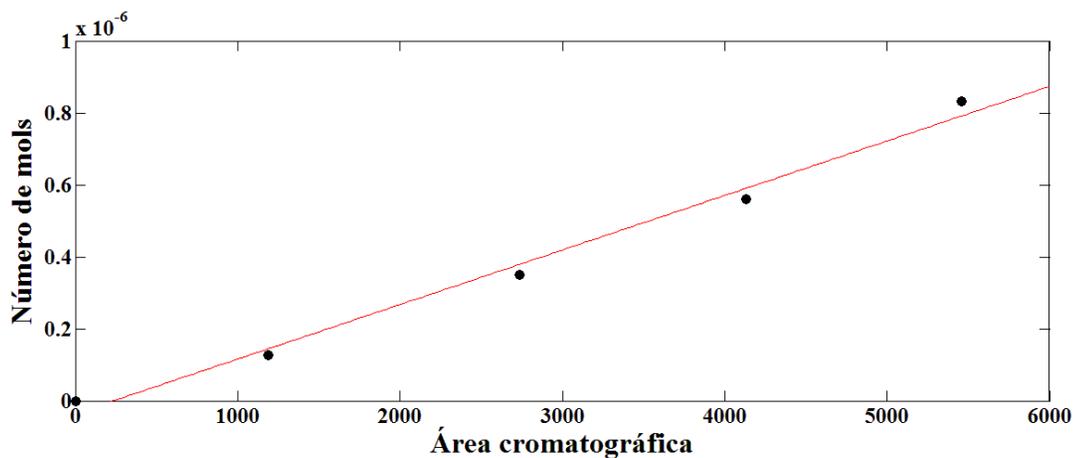


**Figura 36:** Curva calibração propeno ( $z=1,6355 \times 10^{-10}$ ,  $R^2=0,9908$ ).



**Figura 37:** Curva calibração metano ( $z=1,7259 \times 10^{-10}$ ,  $R^2=0,9944$ ).

A quantificação de eteno (Figura 38) foi realizada de maneira análoga à do propeno e metano, utilizando um cilindro de amostra padrão de eteno (pureza 99,999%, White Martins, Brasil).



**Figura 38:** Curva calibração Eteno ( $z=1,5209 \times 10^{-10}$ ,  $R^2=0,9696$ ).

O dimetiléter não foi separado pela coluna cromatográfica, sendo necessária sua quantificação através do balanço de massa baseado na estequiometria da reação, usando como base de calculo a formação de água, segundo a reação de conversão de metanol para dimetiléter e dimetiléter para hidrocarbonetos conforme a Figura 20 mostrada anteriormente.

### 3.5 Atividade catalítica e ordem de desativação

A atividade catalítica foi definida como a atividade do catalisador ( $a$ ) em função de um tempo ( $t$ ),  $a(t)$ , como a razão entre a velocidade de reação sobre um catalisador que já foi usado ( $-r_A$ ) por um tempo  $t$  e a velocidade inicial de reação ( $-r_{A0}$ ) (FOGLER, 2008), conforme equação 13.

$$a(t) = \frac{-r_A}{-r_{A0}} \quad (13)$$

A velocidade de reação foi expressa pelo número de mols consumidos pela unidade de tempo e massa de catalisador ( $\text{mol s}^{-1} \text{kg}^{-1}$ ) conforme Equação 14.

$$r_A = \frac{P_A^{vap} \vartheta_0}{R T_{amb} W} \times X_A \quad (14)$$

Onde,  $P_A^{vap}$  é a pressão de vapor do reagente na entrada do reator (Pa),  $\vartheta_0$  é o fluxo volumétrico total na entrada do reator ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ),  $R$  a constante universal dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ),  $T_{amb}$  é a temperatura ambiente (K),  $W$  é a massa de catalisador (kg) e  $X_A$  é a conversão do reagente.

Para calcular o valor da conversão inicial do catalisador, ( $X_0$ ), foi feito o ajuste de  $a \times t$ , para os três primeiros pontos, através de um polinômio de segundo grau (Equação 15). Todos os pontos apresentaram valores de grau de proximidade ao ajuste ( $R^2$ ) igual a 1.

$$X_A(t) = X_0 + ct + dt^2 \quad (15)$$

A quantidade de coque formado na superfície depois de um tempo  $t$  obedece à seguinte relação empírica proposta por Voorhies (1945) que relaciona a massa de carbono formado no catalisador em função do tempo conforme Equação 1.

$$C_C = At^b \quad (16)$$

Onde,  $C_C$  é a quantidade em massa de coque no catalisador (%),  $t$  é o tempo de reação (h),  $A$  é uma constante que depende do catalisador, alimentação e temperatura,  $b$  é uma constante com menor dependência do catalisador, alimentação e temperatura. A Equação 16 pode ser escrita em termos de tempo (FOGLER, 2008) como:

$$a = \frac{1}{At^b + 1} \quad (17)$$

Para calcular os valores de A e b, foi realizada uma linearização. O valor de A é dado pelo coeficiente linear  $\ln(A)$  e o valor de  $n$  é dado pelo coeficiente angular da reta, conforme Equações 17 e 18. Foram utilizados os três primeiros pontos de cada reação, que correspondem ao período de desativação mais acentuada da reação, para a obtenção dos valores das constantes.

$$At^b = \frac{1}{a} - 1 \quad (18)$$

$$\ln\left(\frac{1}{a} - 1\right) = \ln(A) + b \times \ln(t) \quad (19)$$

Para o cálculo da ordem de desativação causada por formação de coque durante a reação foi utilizado a equação de Voorhies modificada (MAHONEY, 1974), representada pela Equação 2.

$$X_t = X_0 \times \exp(-bt^n) \quad (20)$$

Onde,  $X_t$  é a conversão no tempo  $t$ ,  $b$  é a constante de desativação e  $n$  é a ordem de desativação. Reescrevendo a Equação 19, obtêm-se as Equações 19 e 20.

$$\frac{X_t}{X_0} = \exp(-bt^n) \quad (21)$$

$$-\ln\left(\frac{X_t}{X_0}\right) = bt^n \quad (22)$$

Os valores de  $b$  e  $t$  são calculados com ajuste de curva do tipo potência ( $y = b \times t^b$ ), plotando-se o gráfico  $-\ln\left(\frac{X_t}{X_0}\right) \times t$ . Foi utilizado para estes ajustes os três primeiros pontos de cada reação.



## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

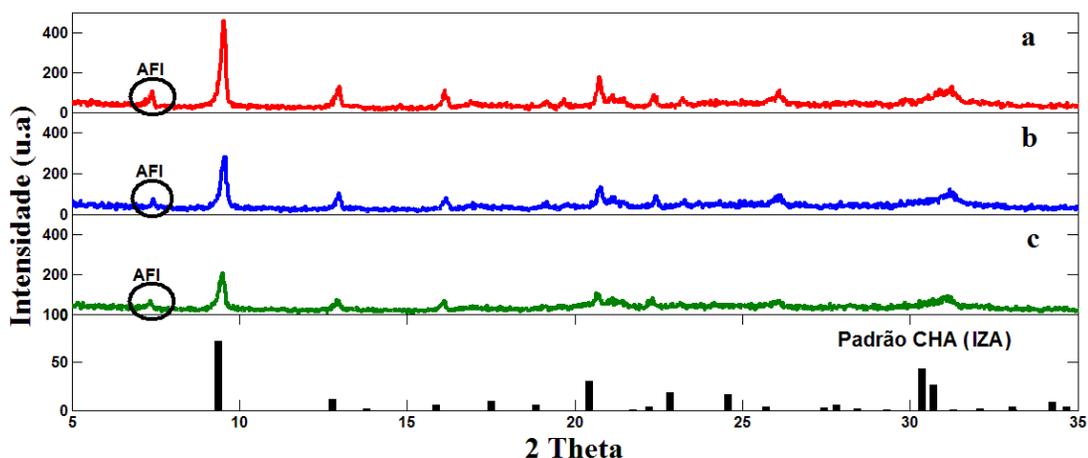
Neste capítulo serão discutidos os resultados das caracterizações dos sólidos usados como catalisadores através das técnicas de difração de raios X, Microscopia eletrônica de varredura, distribuição de tamanhos de partículas e adsorção de nitrogênio. Em seguida, serão apresentados e discutidos os resultados dos testes catalíticos e atividade catalítica.

#### 4.1 Caracterizações dos sólidos

##### *4.1.1 Difração de raios X*

Nos difratogramas de raios X (Figura 39) foram obtidos picos típicos da fase cristalina do zeólito CHA, que corresponde à peneira molecular SAPO-34, conforme o padrão CHA (IZA) com diferenças na intensidade dos picos. Observa-se, porém, a presença de picos adicionais, indicando a presença de uma fase contaminante, pertencente à fase cristalina do zeólito AIPO-5 (AFI) que corresponde à peneira molecular SAPO-5.

Foi observado que a amostra SP-0,3 apresentou maior intensidade cristalina em relação às outras amostras, sugerindo a formação de maior quantidade de material cristalino pertencente à peneira molecular SAPO-34. Enquanto as outras duas amostras apresentaram intensidade menor, devido à maior formação de material amorfo.



**Figura 39:** Difratomogramas de raios X das amostras de SAPO-34: a) SP-0,3, b) SP-0,5 e c) SP-0,7.

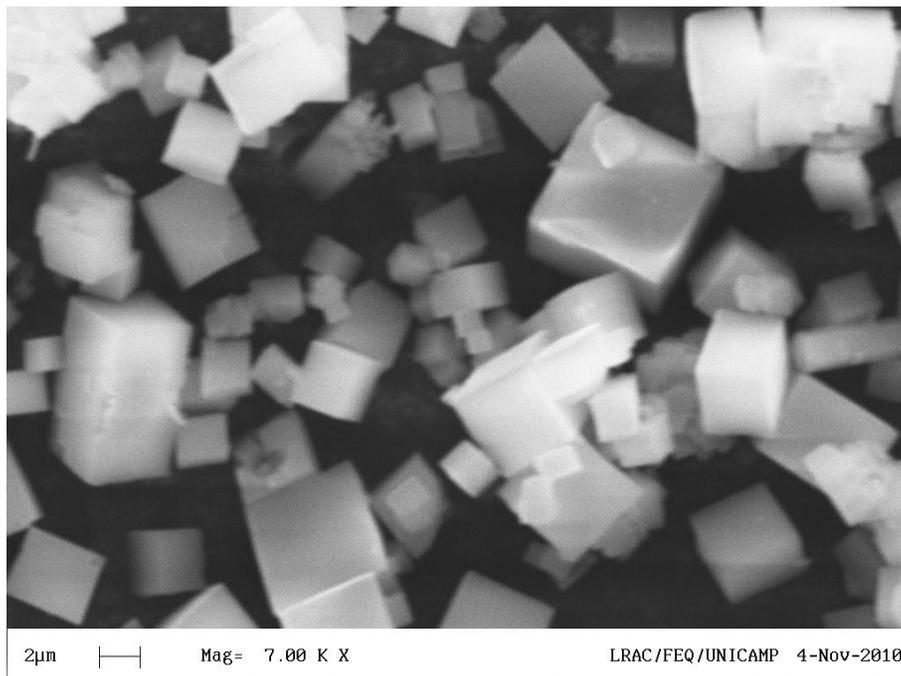
A formação da fase contaminante AFI (Figura 39), segundo Inoue *et al.* (1999) pode ser favorecida pelo decréscimo do pH no gel de partida. A presença do direcionador orgânico TEA pode ter contribuído para a formação da mistura SAPO-34 e SAPO-5. Resultados semelhantes foram encontrados nos trabalhos de Xu *et al.* (2008) ao utilizar o mesmo direcionador orgânico (Figura 14).

#### 4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

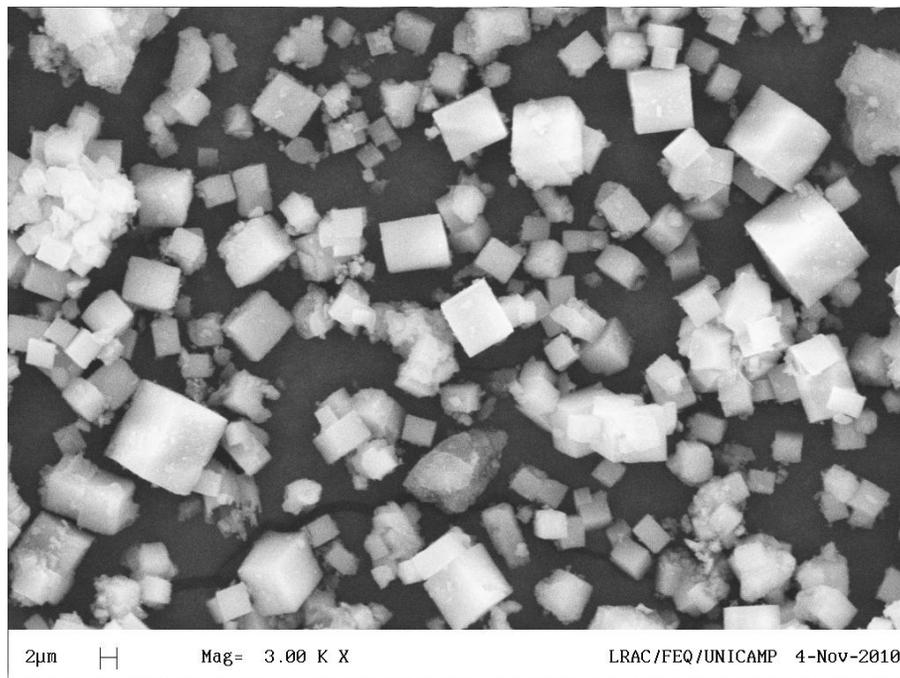
Foi observado claramente nas fotomicrografias de MEV (Figuras 40-45) que os cristais dos sólidos sintetizados formaram estruturas uniformes cúbicas e romboédricas, que são típicas da morfologia da peneira molecular SAPO-34 (JHUNG *et al.*, 2003; LIU *et al.*, 2008a). A mesma observação foi feita no trabalho de Xu *et al.* (2008) que utilizaram SAR de 0,6 e o mesmo processo utilizado neste trabalho. É possível observar também a presença de cristais de tamanho menor, que segundo COSTA *et al.* (2007) são cristais em formação e material amorfo. Essas características aumentam com o aumento do SAR e estão de acordo com os resultados de DRX, onde é possível observar a diminuição da intensidade cristalina com o aumento do SAR, indicando a formação de material amorfo.



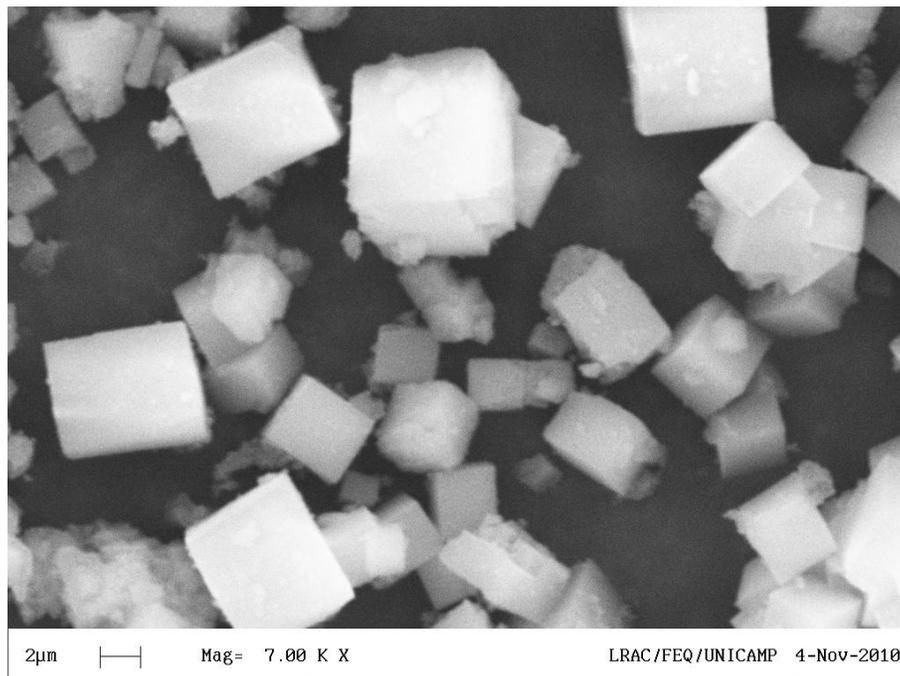
**Figura 40:** Fotomicrografia MEV- Ampliação 3.000x, amostra SP-0,3.



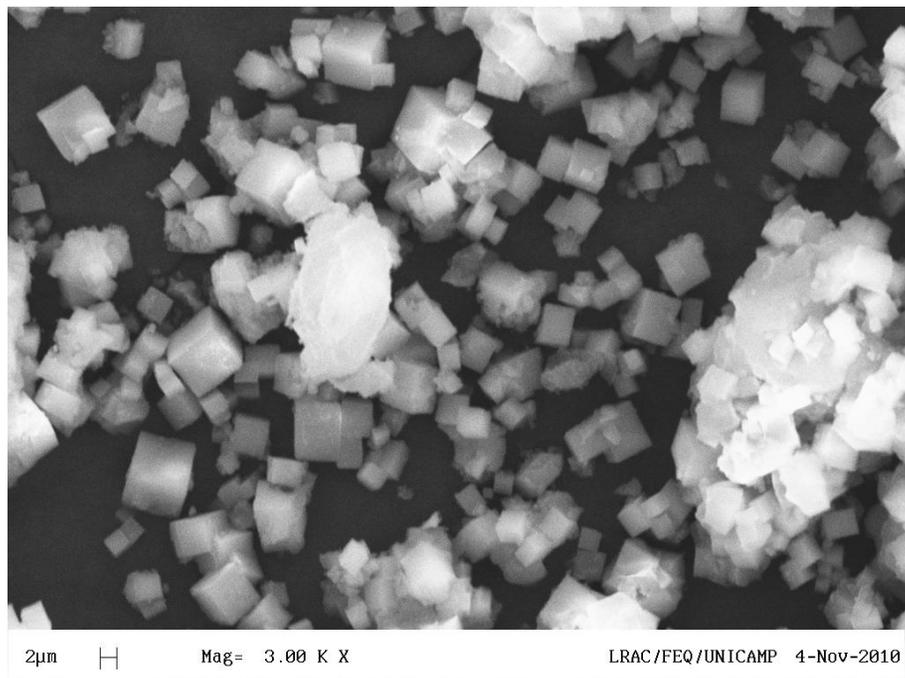
**Figura 41:** Fotomicrografia MEV- Ampliação 7.000x, amostra SP-0,3.



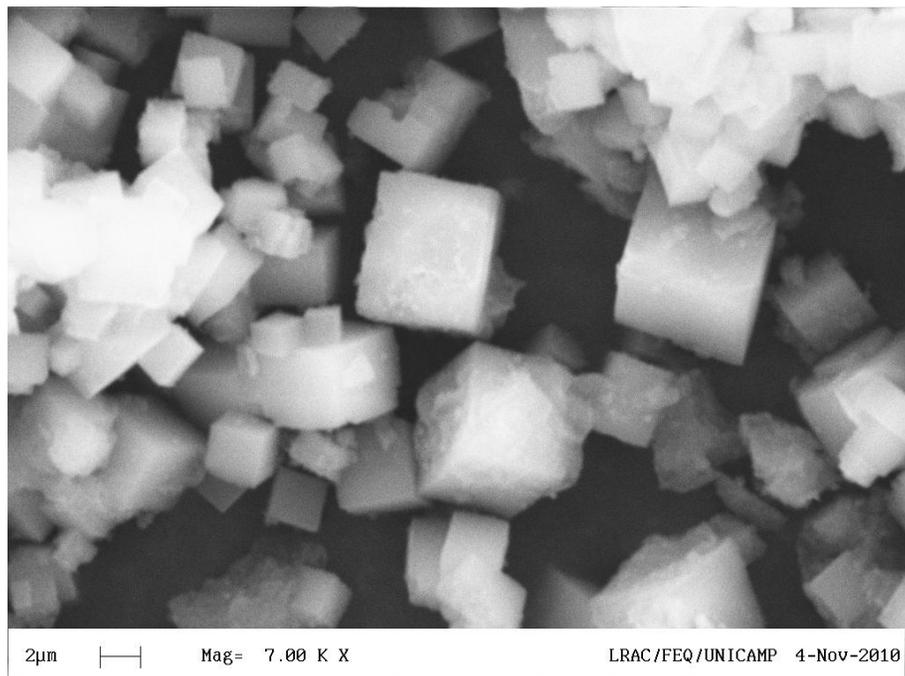
**Figura 42:** Fotomicrografia MEV- Ampliação 3.000x, amostra SP-0,5.



**Figura 43:** Fotomicrografia MEV- Ampliação 7.000x, amostra SP-0,5.



**Figura 44:** Fotomicrografia MEV- Ampliação 3.000x, amostra SP-0,7.



**Figura 45:** Fotomicrografia MEV- Ampliação 7.000x, amostra SP-0,7.

### 4.1.3 Distribuição de tamanhos de partículas

Na Figura 46, observa-se que as amostras apresentaram distribuição de tamanhos de partículas diferentes, a amostra SP-0,3 apresentou 11% do volume com tamanho de 9,0  $\mu\text{m}$ , SP-0,5 com 5,3% do volume com tamanho de 14,2  $\mu\text{m}$  e SP-0,7 com 6,4% com tamanho de 41,4  $\mu\text{m}$ . Nos trabalhos de Iwase *et al.* (2009) foram obtidos tamanhos de partículas variando de 6-26  $\mu\text{m}$  utilizando o direcionador orgânico morfolina e variando a proporção molar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $\text{SiO}_2$  do gel de partida. Neste trabalho observou-se que a distribuição do tamanho de partículas está relacionada com o aumento do SAR. O aumento do SAR resultou no aumento do diâmetro médio de partículas, também observado por MEV.

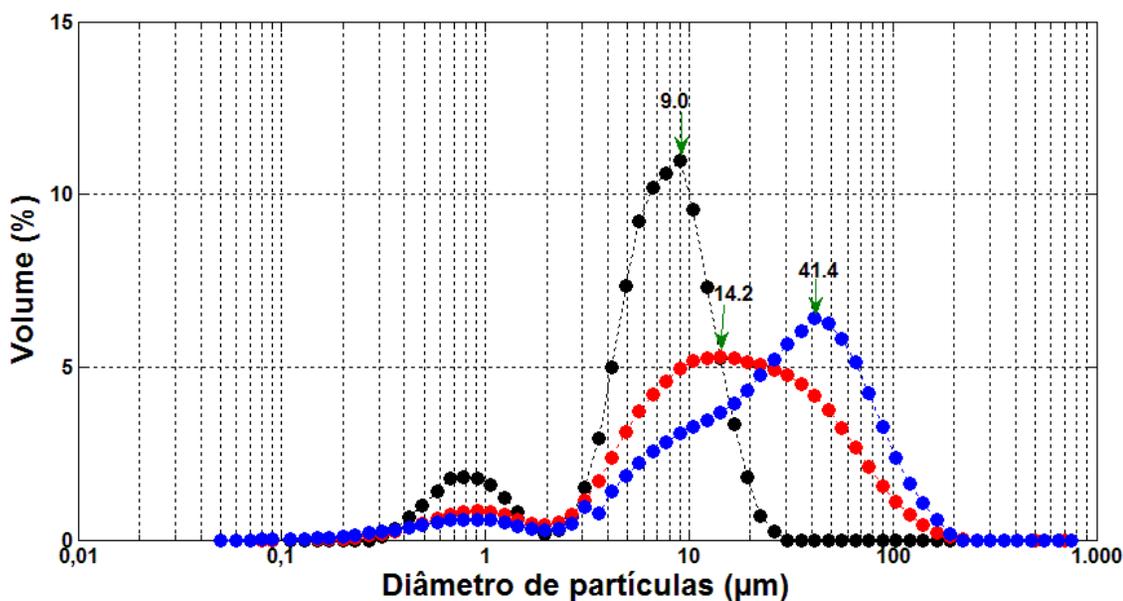


Figura 46: Gráfico de distribuição de tamanho de partículas, (●) SP-0,3, (●) SP-0,5, (●) SP-0,7.

### 4.1.4 Adsorção de nitrogênio

As propriedades texturais dos sólidos sintetizados e calcinados foram determinadas a partir da técnica de adsorção física de nitrogênio para determinação de área superficial, microporos e volume de microporos.

A área superficial (Tabela 17) da amostra SP-0,3 apresenta um valor de  $549 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  que é próximo aos obtidos por Almaraz *et al.* (2010) de  $589 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , Liu *et al.* (2008b) de  $510 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  e Muñoz *et al.* (2010) de  $569 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Observa-se que a amostra SP-0,5 apresentou uma redução de 38,6 % e a amostra SP-0,7 de 77,7 % em relação à área superficial da amostra SP-0,3.

**Tabela 17:** Área superficial e microporosidade dos sólidos.

Sólido	Área superficial B.E.T ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Área de microporos t-plot ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Área Superficial externa t-plot ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Volume de microporos t-plot ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
SP-0,3	549	540	8	0.25
SP-0,5	337	322	15	0.15
SP-0,7	122	96	26	0.04

Somente a amostra SP-0,3 apresentou características de peneira molecular microporosa com resultados mais consistentes com os esperados da literatura, possuindo alta área superficial. Já as amostras SP-0,5 e SP-0,7 apresentaram áreas de microporos com valores inferiores ao da amostra SP-0,3, sugerindo que o aumento do SAR causa uma diminuição acentuada da área superficial.

A intensidade dos picos de DRX, apesar de não terem sido normalizados, sugerem uma diminuição na cristalinidade a medida que a SAR aumenta. Da mesma forma, ainda que qualitativamente, os resultados de MEV sugerem uma formação maior de material amorfo. Ambos resultados são comprovados pela medida de área superficial BET e volume de poros. A amostra com SAR 0,3 parece conter mais material cristalino do tipo SAPO-34, enquanto o material com SAR 0,7 parece ter uma maior contribuição de material amorfo.

## 4.2 Testes catalíticos

Os testes no catalisador SP-0,3 foram feitos em sete temperaturas (600, 625, 650, 675, 700, 725 e 750 K), enquanto nos catalisadores SP-0,5 e SP-0,7 foram feitos em duas temperaturas

(700 e 750 K). Em todos os experimentos foram utilizados catalisadores frescos (novos) nas reações.

#### 4.2.1 Catalisador SP-0,3

Na temperatura de 600 K (Figura 47) o catalisador apresentou rendimento inicial em propeno de 10% e 5% de eteno com acentuada desativação. O rendimento inicial de 40% em DME foi o maior entre os produtos, o que sugere que a essa temperatura seja favorecida a reação de desidratação de metanol a DME, porém a reação de DME a olefinas não foi favorecida a essa temperatura.

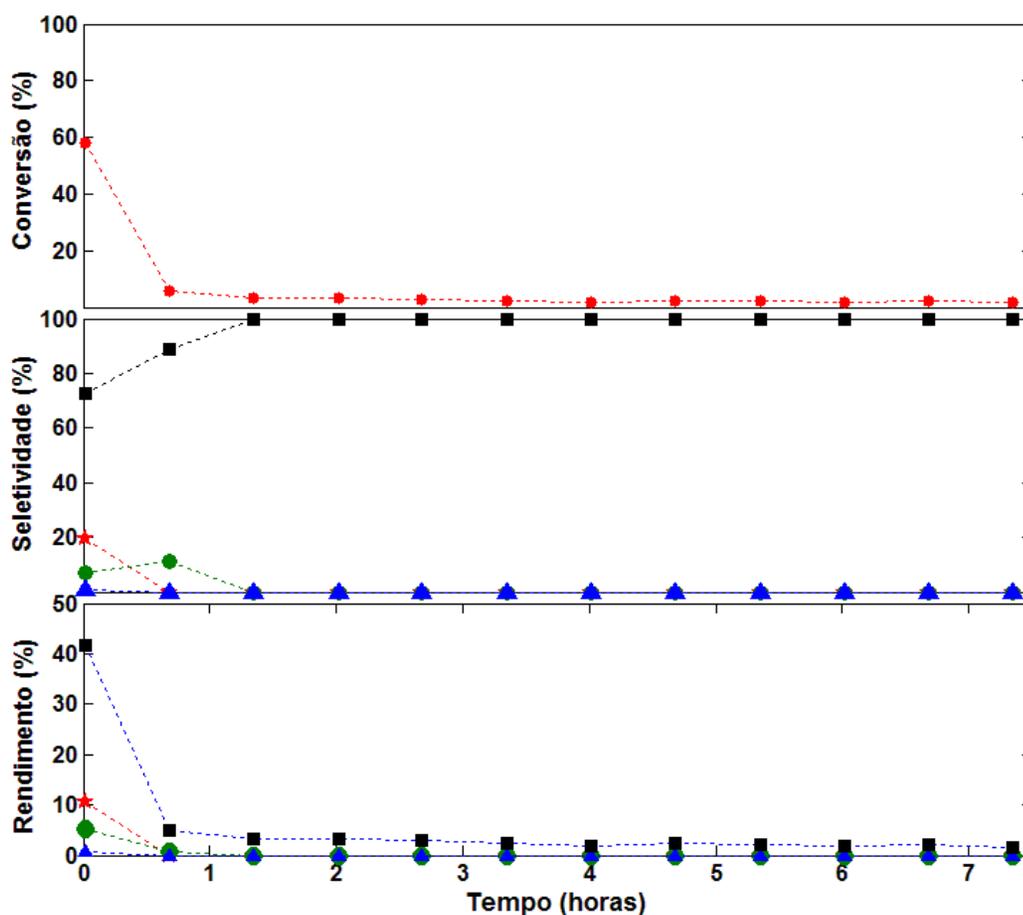
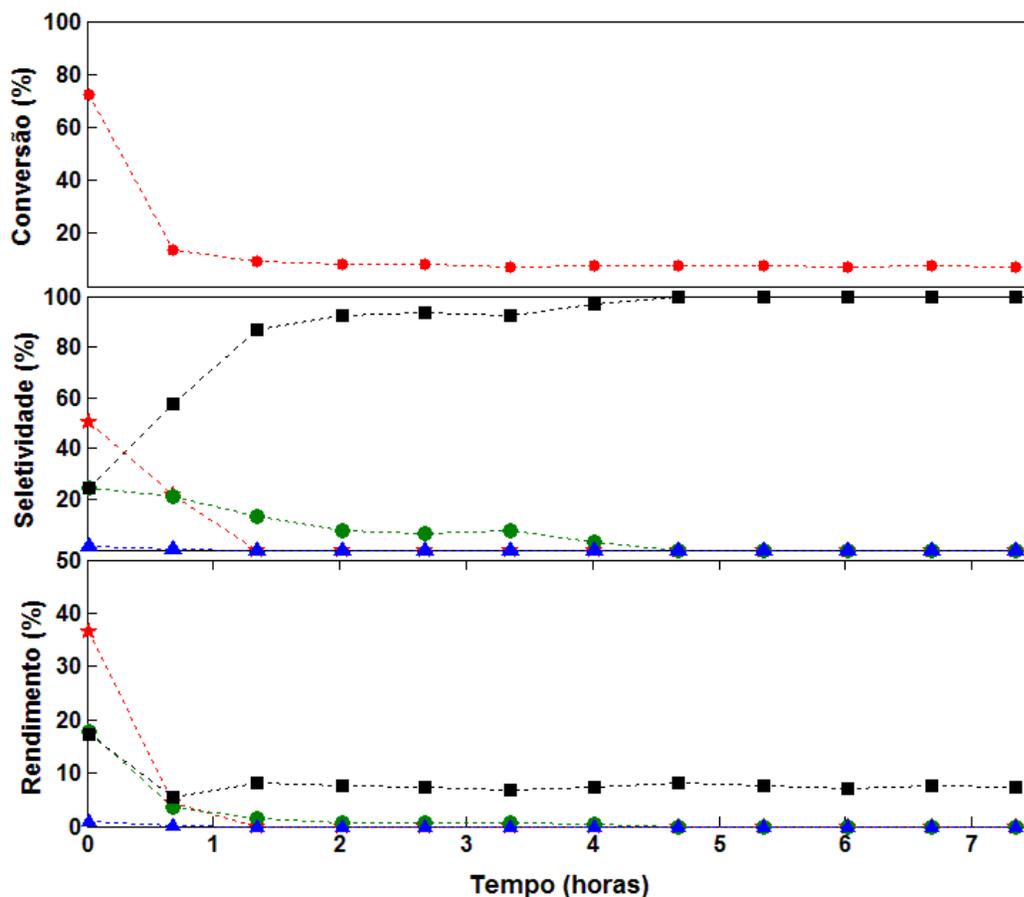


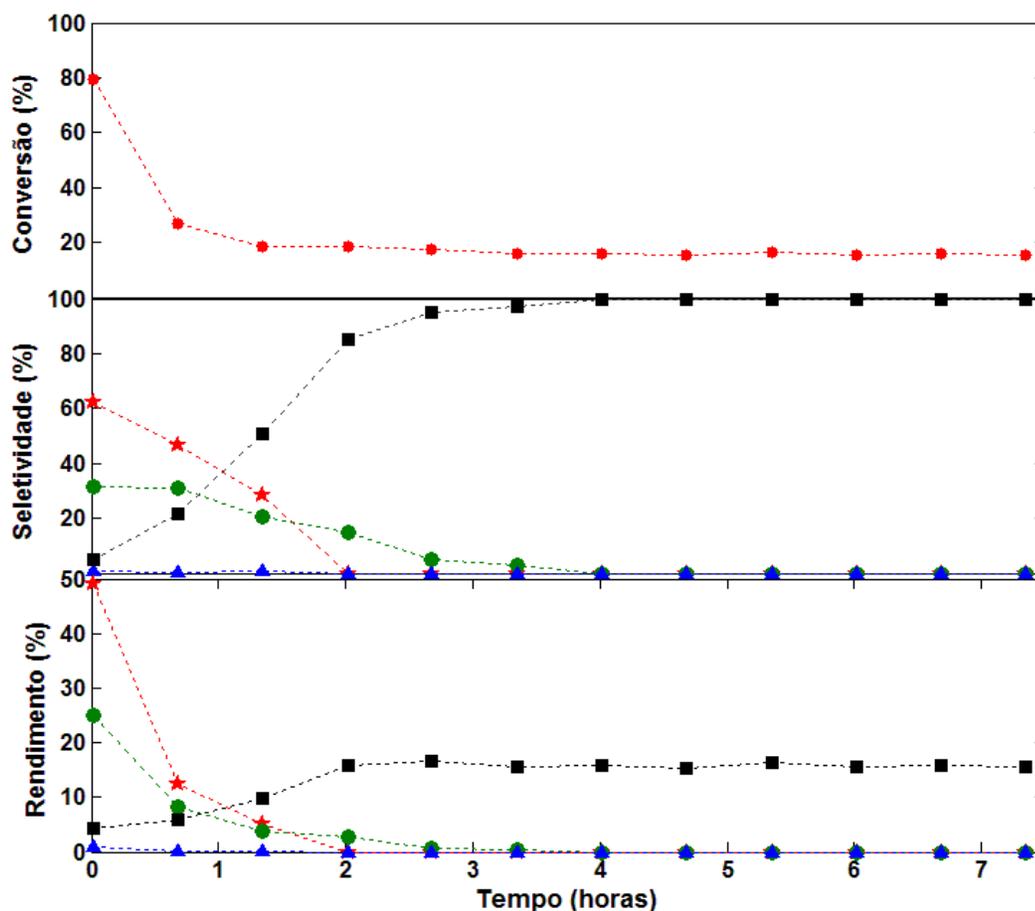
Figura 47: Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,3 na temperatura de 600 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.

Na temperatura de 625 K (Figura 48) o rendimento inicial de propeno foi de 37% e 18% a eteno. O rendimento a propeno e eteno foi maior que o obtido a temperatura de 600 K (Figura 47). Foi observado também que o rendimento inicial a DME foi de 18%, indicando que ainda ocorrem limitações nessa temperatura para a formação de olefinas a partir de DME.



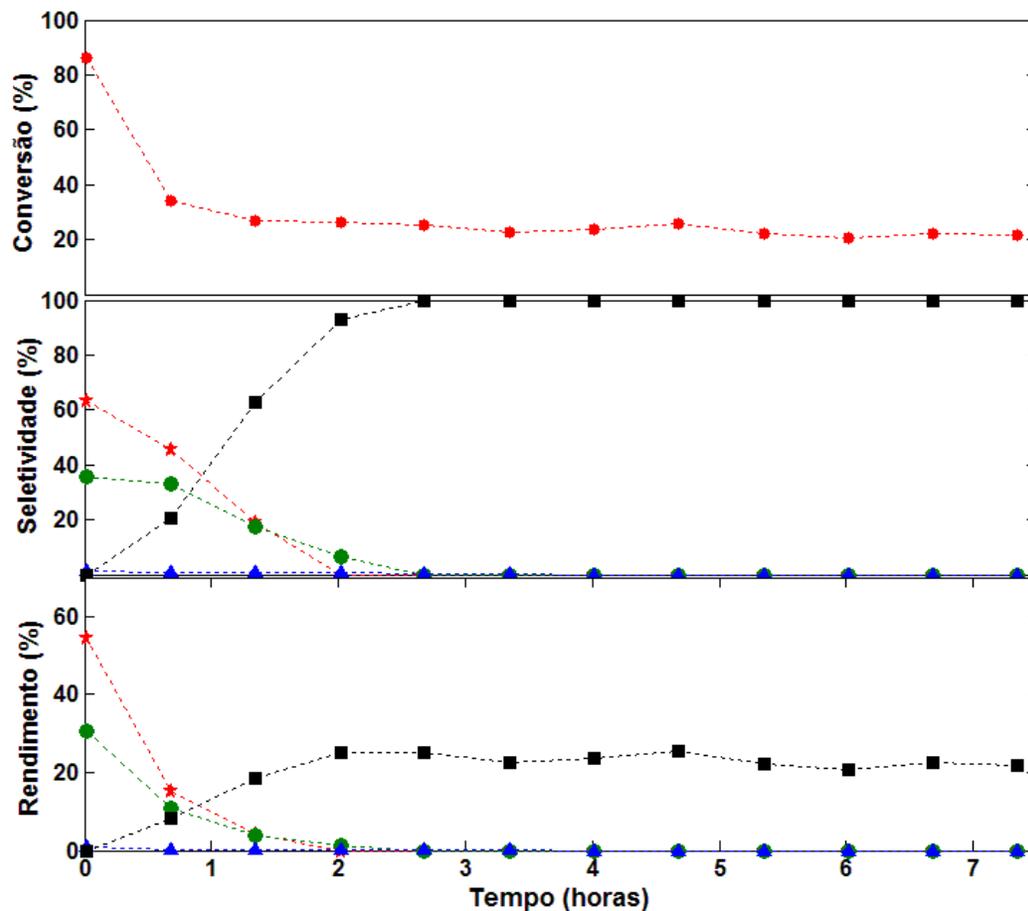
**Figura 48:** Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,3 a temperatura de 625 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.

Na temperatura de 650 K (Figura 49) o rendimento a propeno obtido foi de 49% e 25% a eteno, foi observado também maior favorecimento da conversão de DME a olefinas. A desativação ocorreu de forma mais lenta em relação às temperaturas de 600 K e 625 K utilizando o mesmo catalisador.



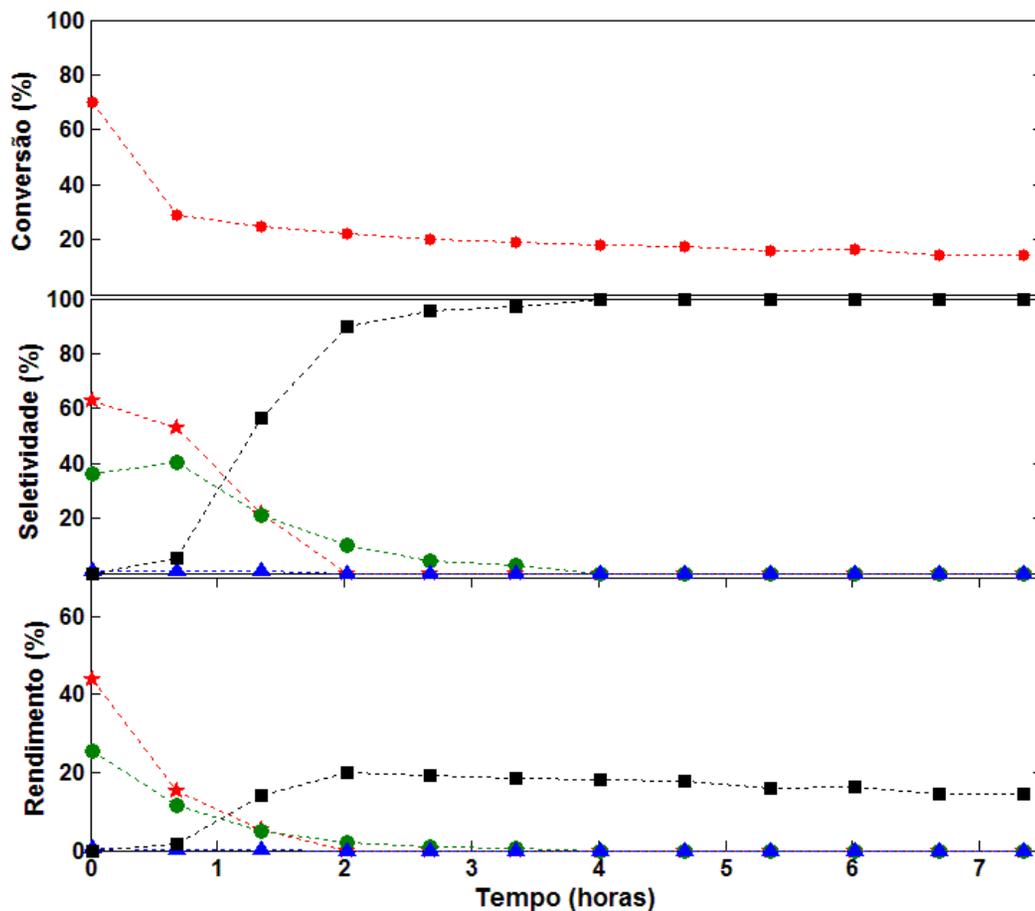
**Figura 49:** Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,3 na temperatura de 650 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.

Na temperatura de 675 K (Figura 50) o rendimento de propeno obtido foi de 54 % e de 30% a eteno, permanecendo ativo por 2 h de reação, valores superiores ao encontrado por Aguayo *et al.*, (2005) que utilizaram temperatura de 673 K e obtiveram 37 % em propeno e 23% em eteno depois de 5 minutos de reação, sendo que a desativação ocorreu em 0,3 h.



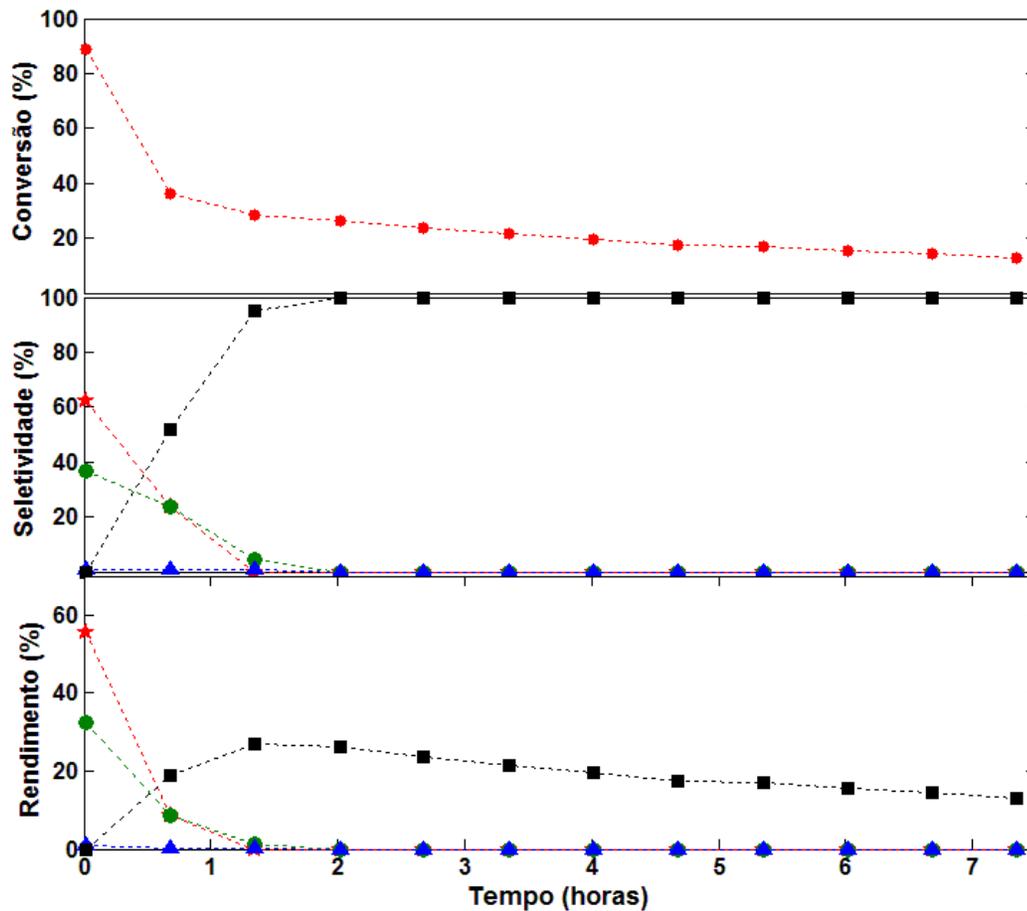
**Figura 50:** Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,3 a temperatura de 675 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.

Na temperatura de 700 K (Figura 51) o rendimento de propeno foi de 44% e de eteno foi de 26%, observa-se um maior favorecimento na etapa de DME a olefinas. Com resultados próximos aos encontrados na reação a 675 K utilizando o mesmo catalisador.



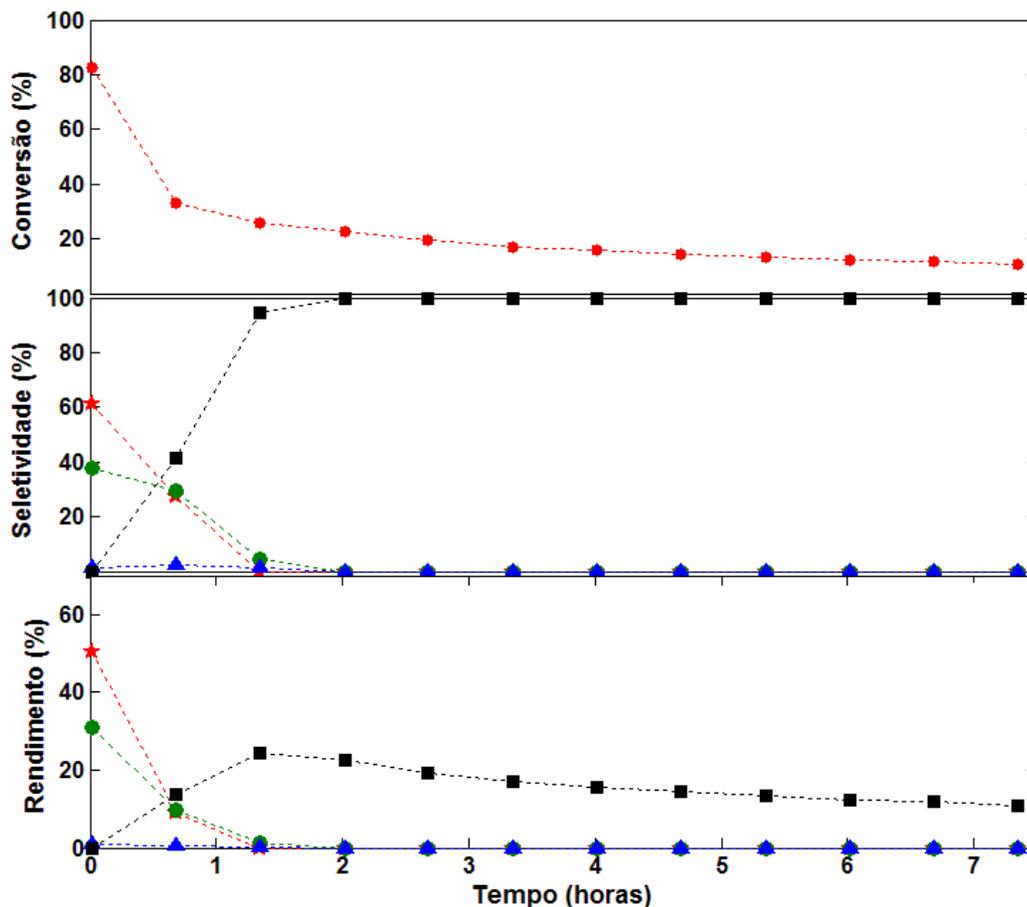
**Figura 51:** Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,3 a temperatura de 700 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.

Na temperatura de 725 K (Figura 52) o rendimento de propeno foi de 55% e eteno de 32%. Apesar do alto rendimento inicial de propeno que foi próximo a reação na temperatura de 625 K utilizando o mesmo catalisador a desativação ocorreu de forma mais rápida.



**Figura 52:** Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,3 a temperatura de 725K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.

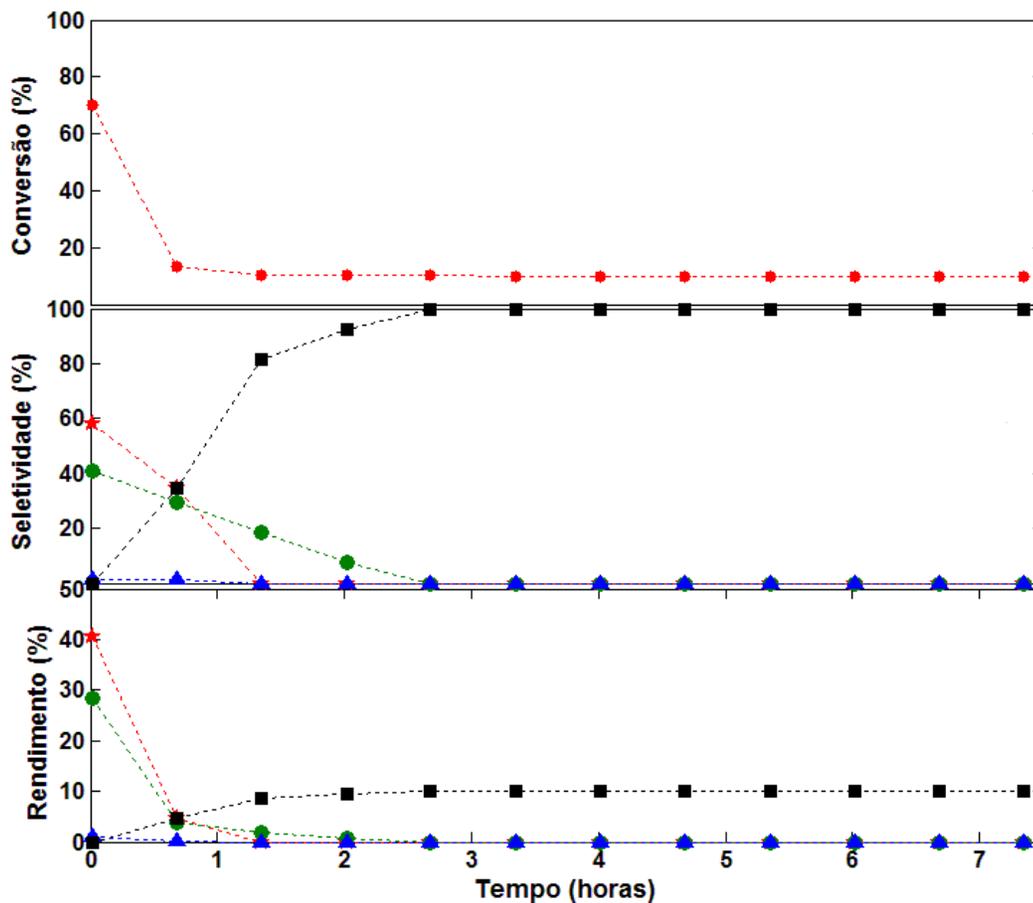
Na temperatura de 750 K (Figura 53) o rendimento obtido de propeno foi de 50% e 31% de eteno, no trabalho de Almaraz *et al.*, (2010) que utilizou temperatura de 773 K e obteve um rendimento de 30% em propeno e 51% em eteno, o que sugere que o catalisador SAPO-34 sintetizado neste trabalho possui uma maior seletividade a propeno.



**Figura 53:** Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,3 a temperatura de 750K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.

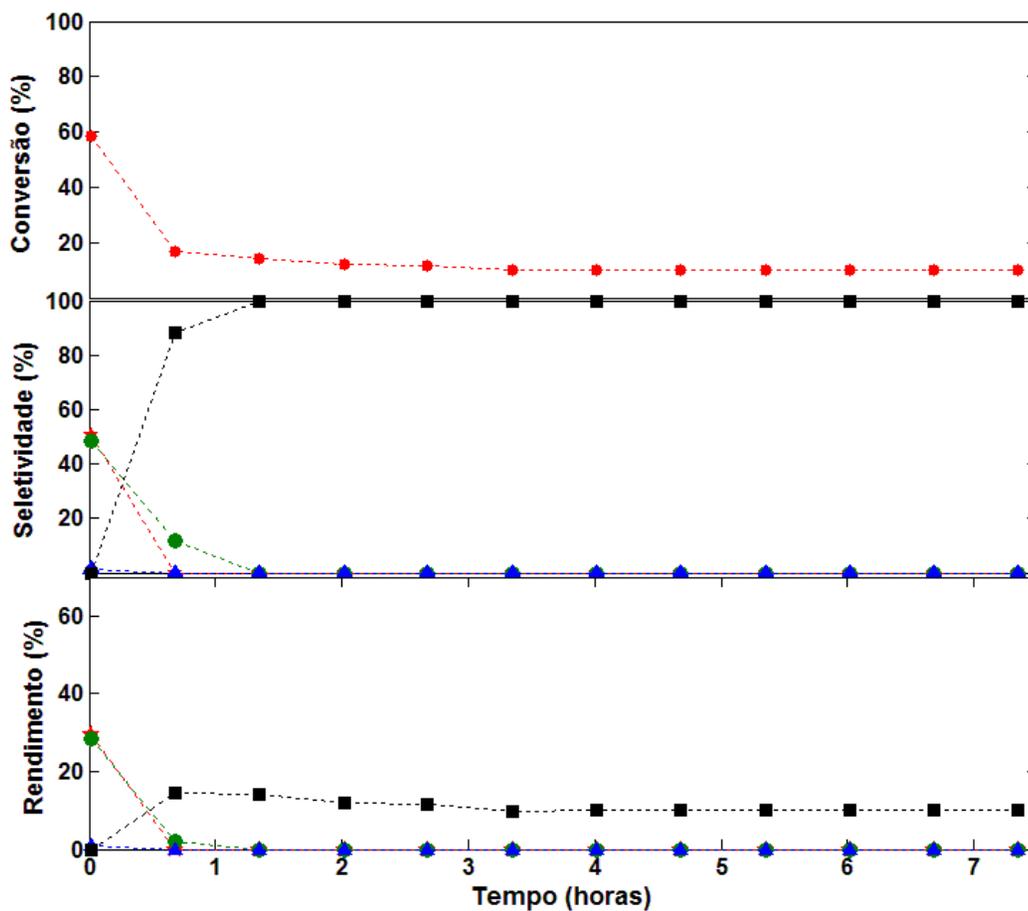
#### 4.2.2 Catalisador SP-0,5

Na temperatura de 700 K (Figura 54) foi obtido rendimento de 40% em propeno e 28% de eteno, resultados próximos ao catalisador SP-0,3 na mesma temperatura. Porém a desativação ocorreu praticamente na primeira hora de reação e de forma mais acentuada. No trabalho de Liu *et al.* (2008b) que utilizou temperatura de 723 K, obteve rendimento idêntico a propeno (40%) e superior a eteno (41%) utilizando a SAPO-34 com SAR de 0,6 e o mesmo método de síntese deste trabalho. A desativação apresentou comportamento semelhante ocorrendo em 1,4 horas.



**Figura 54:** Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,5 a temperatura de 700 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.

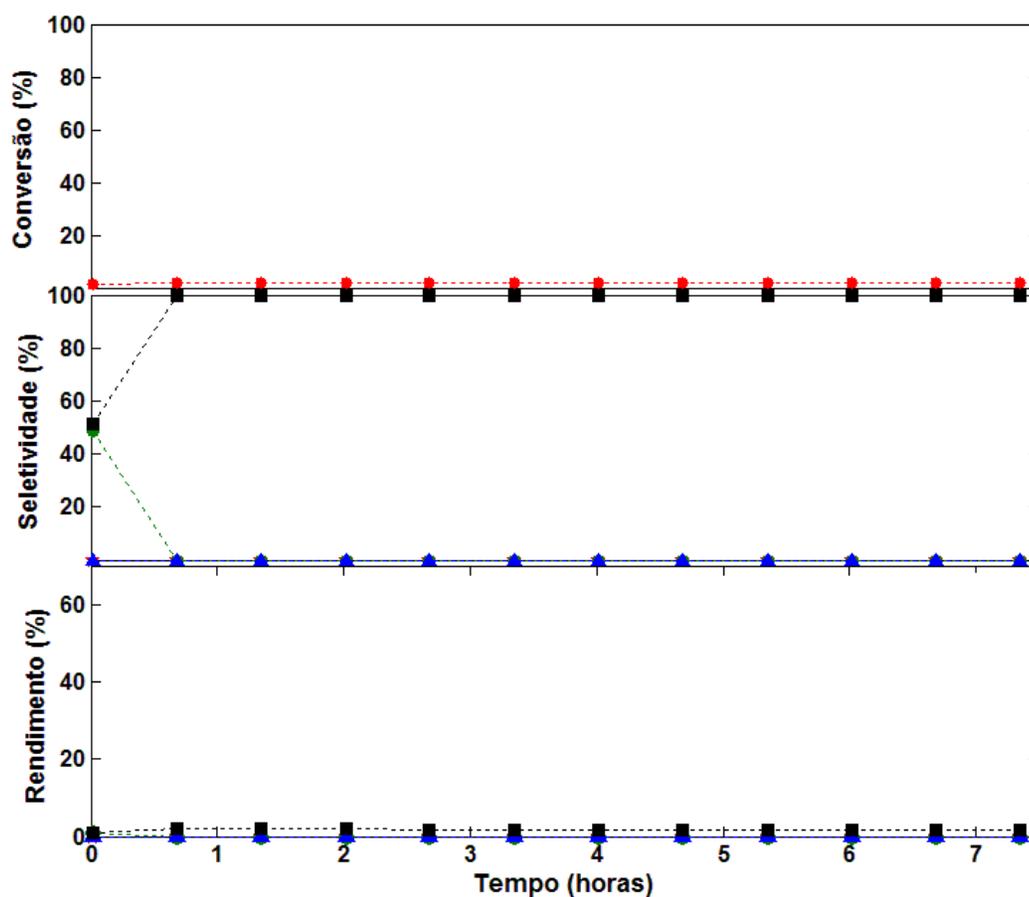
Na temperatura de 750 K (Figura 55), o rendimento de propeno foi de 30% em eteno 28%. Em relação ao catalisador SP-0,3 na mesma temperatura, o propeno diminuiu enquanto o eteno manteve o mesmo rendimento inicial, porém a desativação foi bastante rápida.



**Figura 55:** Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,5 a temperatura de 750 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.

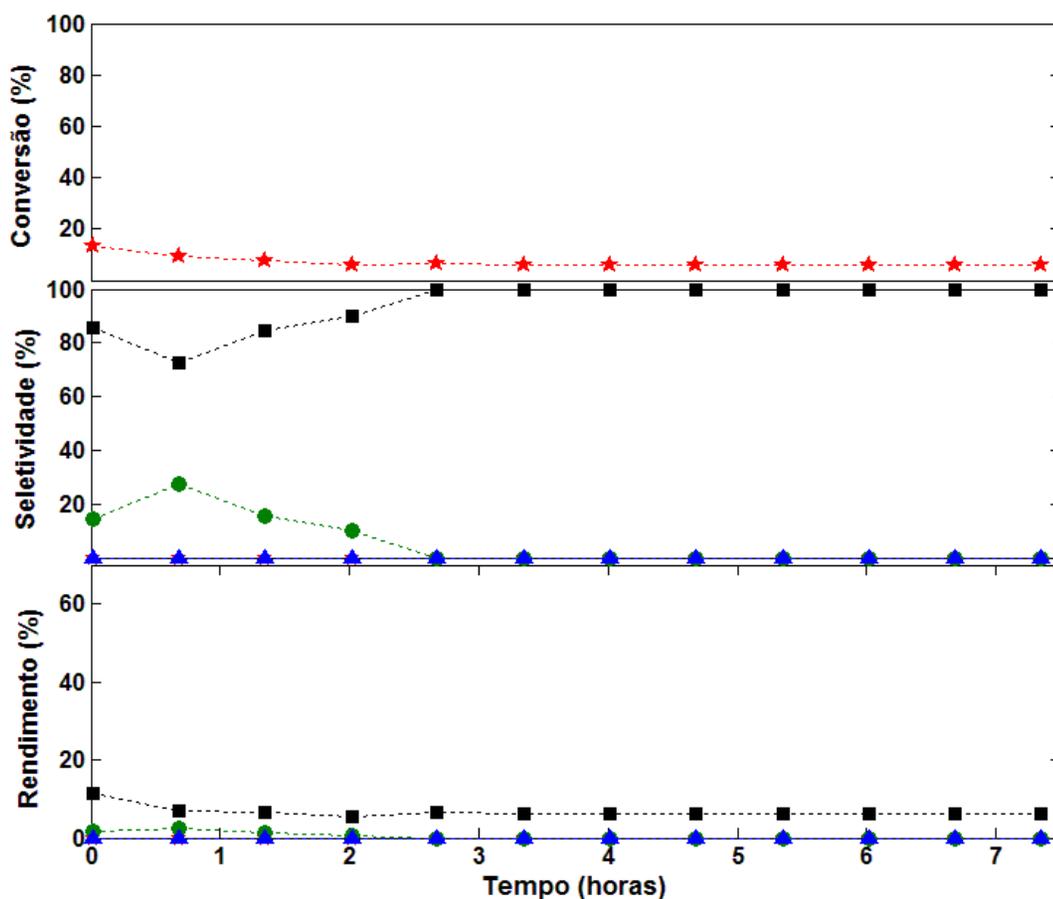
### 4.2.3 Catalisador SP-0,7

Na temperatura de 700 K (Figura 56), o catalisador foi praticamente inerte com conversão próximo de zero. Este resultado está ligado diretamente a baixa área superficial do catalisador, que foi a menor entre as três amostras testadas (Tabela 17).



**Figura 56:** Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,7 a temperatura de 700 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.

Na temperatura de 750 K (figura 57), foi detectado apenas baixo rendimento de eteno (2%) e DME (10%). O catalisador apresentou características de material amorfo, promovendo a formação de baixa área superficial, favorecendo a reação de desidratação. O rendimento maior de DME em relação à temperatura de 700 K (Figura 38) foi devido à desidratação do metanol, porém a reação de DME a olefinas não foi favorecida pelo catalisador.

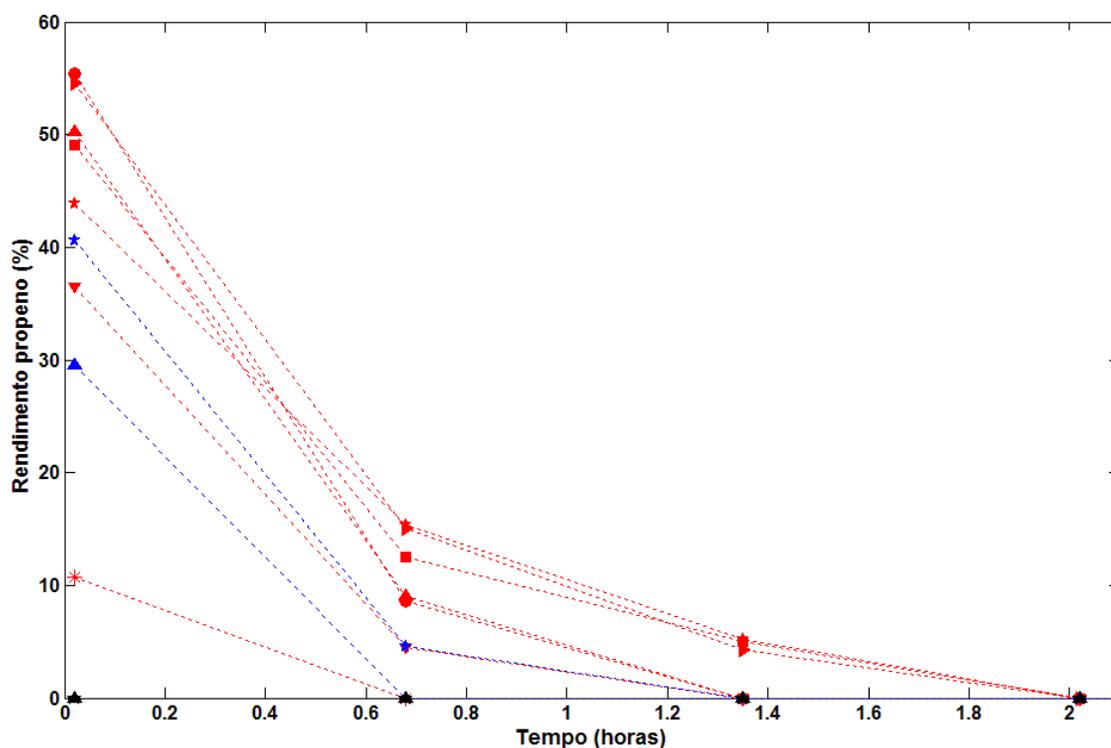


**Figura 57:** Gráfico de conversão, seletividade e rendimento do catalisador SP-0,7 a temperatura de 750 K, (★) propeno, (●) eteno, (▲) metano e (■) DME.

### 4.3 Rendimento a propeno

Nos resultados de rendimento inicial a propeno (Figura 58), o catalisador SP-0,3 se mostrou mais promissor a propeno nas temperaturas de 675 e 725 K onde foram obtidos rendimentos iniciais médios de 55%. Nas temperaturas de 650 e 750 K o rendimento médio foi de 50%, porém as temperaturas que apresentaram menor desativação permaneceram na faixa entre 650 e 700 K, mantendo a atividade catalítica por 2 h.

O catalisador SP-0,5 (Figura 58), nas temperaturas de 700 e 750 K obtiveram rendimentos iniciais abaixo de 50% com uma desativação mais acentuada que o catalisador SP-0,3. O catalisador SP-0,7 não apresentou nenhum resultado a propeno nas duas temperaturas testadas.

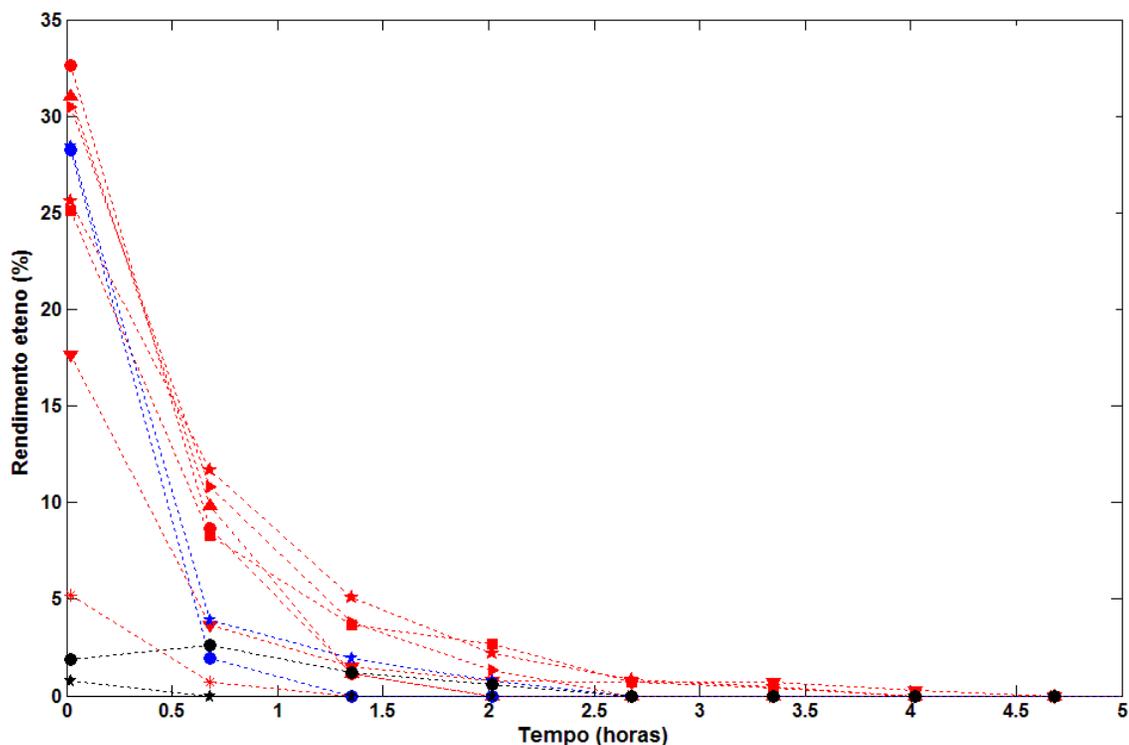


**Figura 58:** Gráfico de rendimento de propeno sobre os catalisadores: SP-0,3 (\* ) 600, (▼) 625, (■) 650, (►) 675, (★) 700, (●) 725 e (▲) 750 K, SP-0,5 (★) 700 e (▲) 750 K, SP-0,7 (★) 700 e (▲) 750 K.

#### 4.4 Rendimento a eteno

O catalisador SP-0,3 (Figura 59), apresentou maior rendimento inicial a eteno obtendo resultados acima de 30% nas temperaturas de 675, 725 e 750 K e a desativação ocorreu a partir de 2 h. O catalisador SP-0,5 (Figura 59), mostrou rendimentos iniciais próximos nas duas temperaturas, porém na temperatura de 750 K a desativação foi mais acentuada. O catalisador

SP-0,7 alcançou rendimentos iniciais abaixo de 5%, porém na temperatura de 700 K a desativação ocorreu após 0,6 h e a 750 K a desativação ocorreu após 2,6 h.



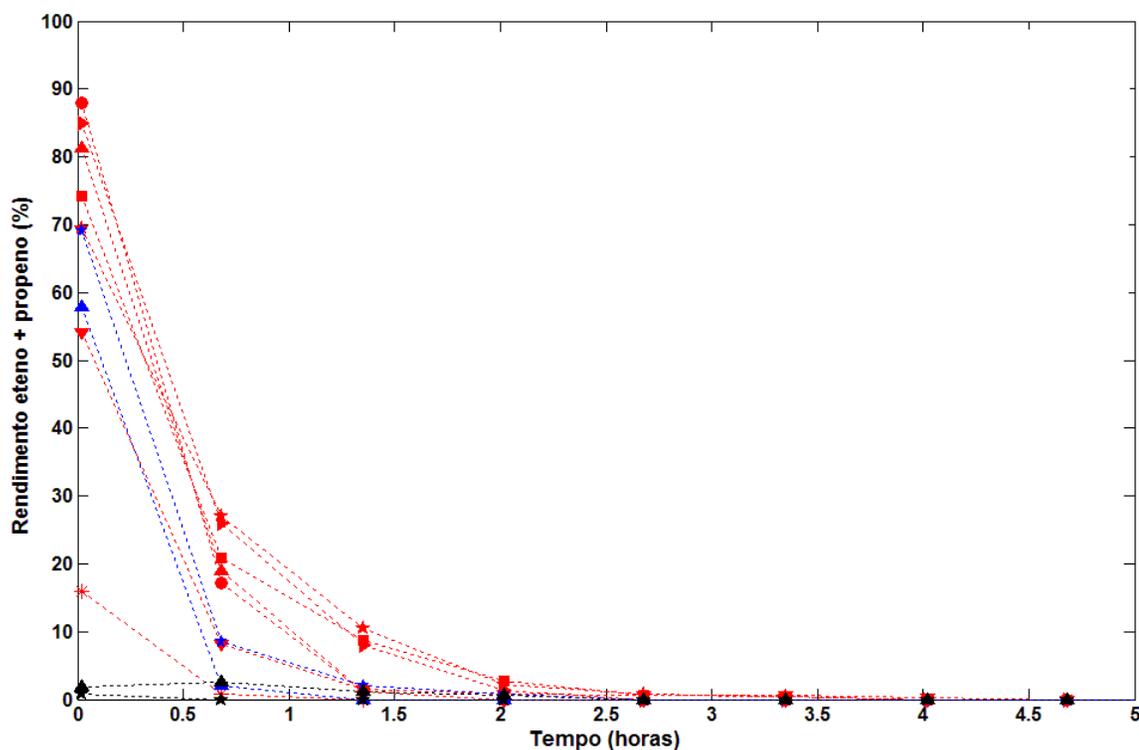
**Figura 59:** Gráfico de rendimento de eteno sobre os catalisadores: SP-0,3 (\* ) 600, (▼) 625, (■) 650, (▶) 675, (★) 700, (●) 725 e (▲) 750 K, SP-0,5 (★) 700 e (●) 750 K, SP-0,7 (★) 700 e (●) 750 K.

#### 4.5 Rendimento a olefinas leves

Os maiores rendimentos iniciais a olefinas leves (Figura 60) foram obtidos com o catalisador SP-0,3 nas temperaturas de 675, 725 e 750 K, sendo superiores a 80%, entretanto, as temperaturas que apresentaram menor desativação foram 650, 675 e 700 K desativando em 2,6 h.

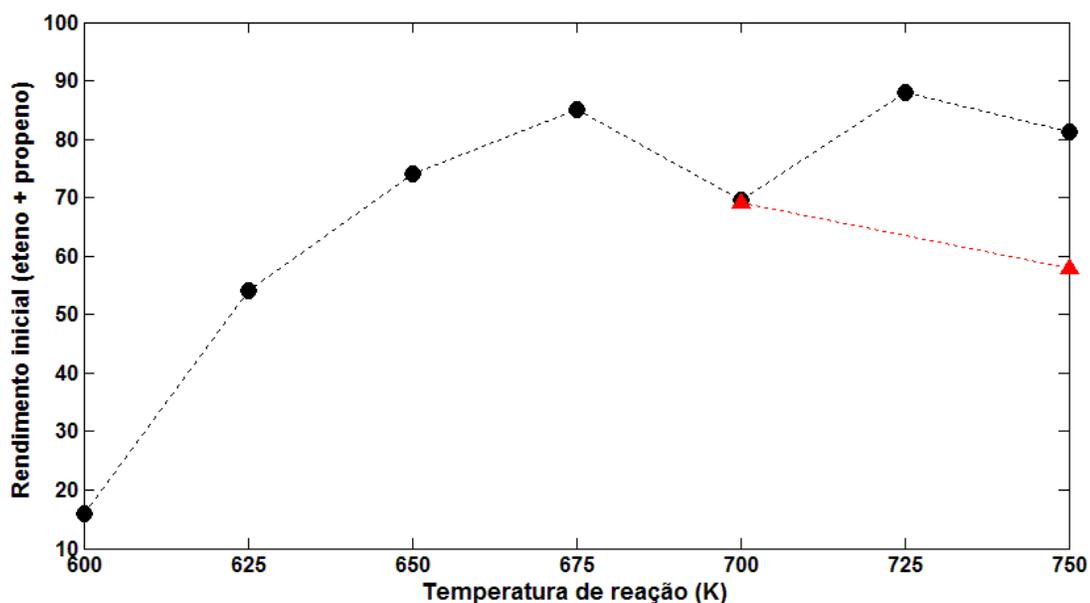
O catalisador SP-0,5 (Figura 60) na temperatura de 700 K apresentou rendimento inicial próximo ao catalisador SP-0,3 na mesma temperatura (69%), porém a desativação foi mais rápida. O catalisador SP-0,5 na temperatura de 750 K mostrou rendimento de 42 %, valor esse

inferior ao catalisador SP-0,3 na mesma temperatura, com desativação também bastante acentuada. O catalisador SP-0,7 nas duas temperaturas de reação apresentou rendimento a olefinas leves abaixo de 5 %.



**Figura 60:** Gráfico de rendimento a olefinas sobre os catalisadores: SP-0,3 (\* ) 600, (▼) 625, (■) 650, (►) 675, (★) 700, (●) 725 e (▲) 750 K, SP-0,5 (★) 700 e (▲) 750 K, SP-0,7 (★) 700 e (▲) 750 K.

O rendimento a olefinas leves apresenta aumento com a elevação da temperatura (Figura 61), obtendo maiores rendimentos iniciais nas temperaturas de 675 e 725K, havendo uma margem de variação entre essas temperaturas. Em temperaturas mais elevadas a reação de desidratação do metanol é favorecida, promovendo maior conversão sobre o catalisador SP-0,3 e aumentando a seletividade a olefinas leves.



**Figura 61:** Gráfico de rendimento inicial a eteno e propeno em função da temperatura sobre os catalisadores: (●) SP-0,3 e (▲) SP-0,5.

A reação de conversão de metanol para olefinas leves foi favorecida em termos de rendimento inicial pela estrutura do catalisador SP-0,3, que possuía menor SAR (Tabela 14), produzindo características de maior intensidade cristalina (Figura 39), maior área superficial (Tabela 17) e menor distribuição do tamanho de partículas (Figura 46).

A rápida desativação catalítica da peneira molecular SAPO-34 é associada à formação de coque, que se deposita na estrutura interna do catalisador (canais tridimensionais), bloqueando o acesso do reagente aos centros ativos. Ocorre paralelamente a reação de formação de olefinas leves, resultando em menor tempo de vida catalítica (LEE *et al.*, 2007).

A SAR na peneira molecular SAPO-34 influencia diretamente na densidade de sítios ácidos presentes na superfície do catalisador (SASTRE *et al.*, 1996). Maiores teores de silício incorporados à estrutura da peneira molecular durante a síntese, produzem maior densidade de sítios ácidos (TAN *et al.*, 2002). Esse aumento da acidez favorece a formação de coque e conseqüentemente a rápida desativação catalítica.

A maior intensidade cristalina mostrada na análise de DRX (Figura 39) indica que o catalisador SP-0,3 apresenta maior quantidade de material cristalino do tipo SAPO-34, estrutura

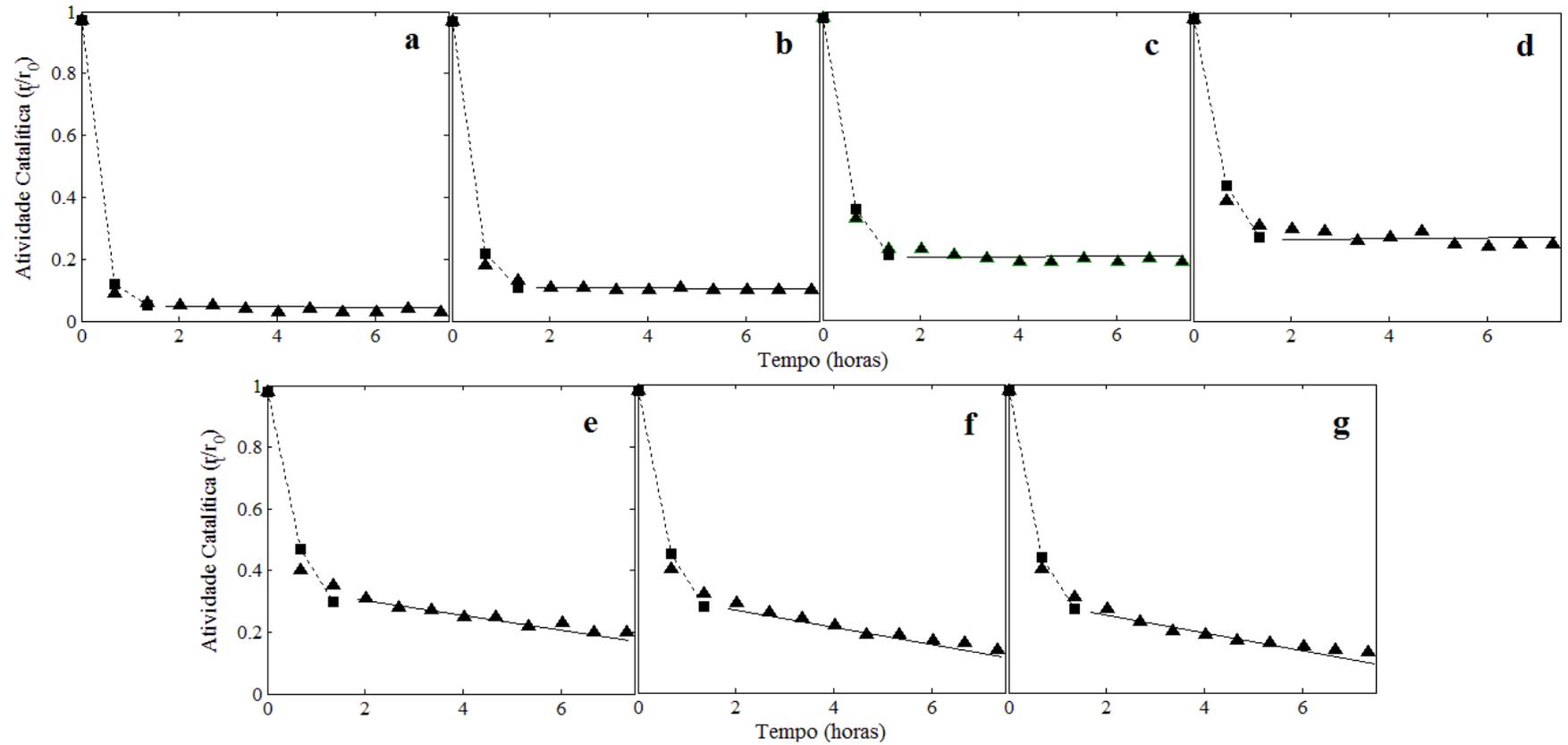
que favorece maior seletividade a olefinas leves, devido ao diâmetro cinético dos poros que facilita a difusão dos produtos (OIKAWA *et al.*, 2006; PARK *et al.*, 2008). Os catalisadores SP-0,5 e SP-0,7 parecem possuir maior contribuição de material amorfo, que contribuiu para a diminuição no rendimento.

O aumento da SAR também promoveu a diminuição da área superficial, conforme análise de adsorção de nitrogênio (Tabela 17), diminuindo o rendimento a olefinas leves, devido à menor superfície de contato exposta aos reagentes para conversão catalítica em produtos. O catalisador SP-0,3 obteve maior rendimento a olefinas leves devido à sua alta área superficial, com valores próximos aos encontrados na literatura (ALMARAZ *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2008b; MUÑOZ *et al.*, 2010), o que lhe conferiu características de peneira molecular microporosas para o favorecimento da obtenção dos produtos de interesse.

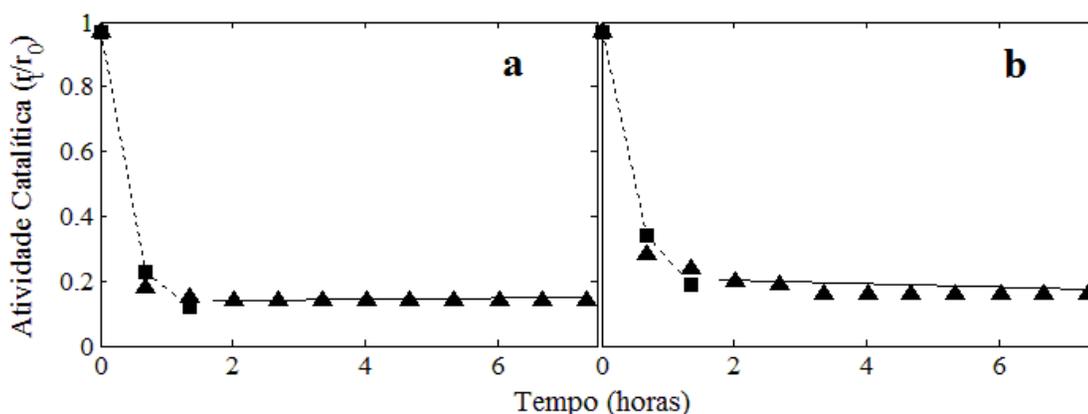
A distribuição do tamanho de partículas obteve variação em função do teor de silício adicionado durante a síntese nas amostras. Os resultados sugerem que o menor tamanho de partículas favorece a seletividade a olefinas leves e menor desativação catalítica. Resultado análogo foi encontrado no trabalho de Wilson e Barger (1999), onde os menores tamanhos de partículas e os menores teores de silício apresentaram os maiores tempo de vida devido à menor densidade de sítios ácidos.

## **4.6 Atividade catalítica**

A desativação catalítica apresentou perfis semelhantes para os catalisadores (SP-0,3 e SP-0,5) nas reações testadas, com dois tipos de comportamentos. No primeiro observa-se uma desativação mais acentuada e no segundo uma tendência com comportamento de forma constante, conforme Figuras 62 e 63.



**Figura 62:** Atividade catalítica sobre o catalisador SP-0,3 com temperaturas de: (a) 600 K, (b) 625 K, (c) 650 K, (d) 675 K, (e) 700 K, (f) 725 K e (g) 750 K, (▲) valores experimentais de desativação catalítica, (■) valores calculados para a equação de Voorhies.



**Figura 63:** Atividade catalítica sobre o catalisador SP-0,5 com temperaturas de: (a) 700 K e (b) 750 (K), (▲) valores experimentais de desativação catalítica, (■) valores calculados com a equação de Voorhies.

No catalisador SP-0,3 nas temperaturas de 600, 625, 650 e 675 K (Figura 62, a, b, c e d), a atividade apresentou um decaimento acentuado nos três primeiros pontos e em seguida um comportamento estável. Nas temperaturas de 700, 725 e 750 K (Figura 62, e, f, g), a atividade catalítica também apresentou decaimento acentuado nos três primeiros pontos e decaimento mais lento em seguida. No catalisador SP-0,5 nas temperaturas de 700 e 750 K (Figura 63, a, b), a atividade catalítica apresentou comportamento semelhante ao catalisador SP-0,3 (Figura 62, b, c).

Utilizando o modelo proposto por Voorhies foi observado que ele se ajusta ao primeiro perfil de desativação mais acentuada (três primeiros pontos) dos catalisadores SP-0,3 e SP-0,5 (Figuras 62 e 63), permitindo dessa forma a previsão do comportamento da atividade catalítica ao longo do tempo.

A Tabela 18 apresenta as constantes para a equação de Voorhies para os catalisadores SP-3 e SP-5. A constante  $A$  para o catalisador SP-3 obteve altas variações de 1,7 (700 K) a 13,2 (600 K), a constante  $b$  apresentou variações menores com valores de 1,0 (700 K) a 1,4 (600 K).

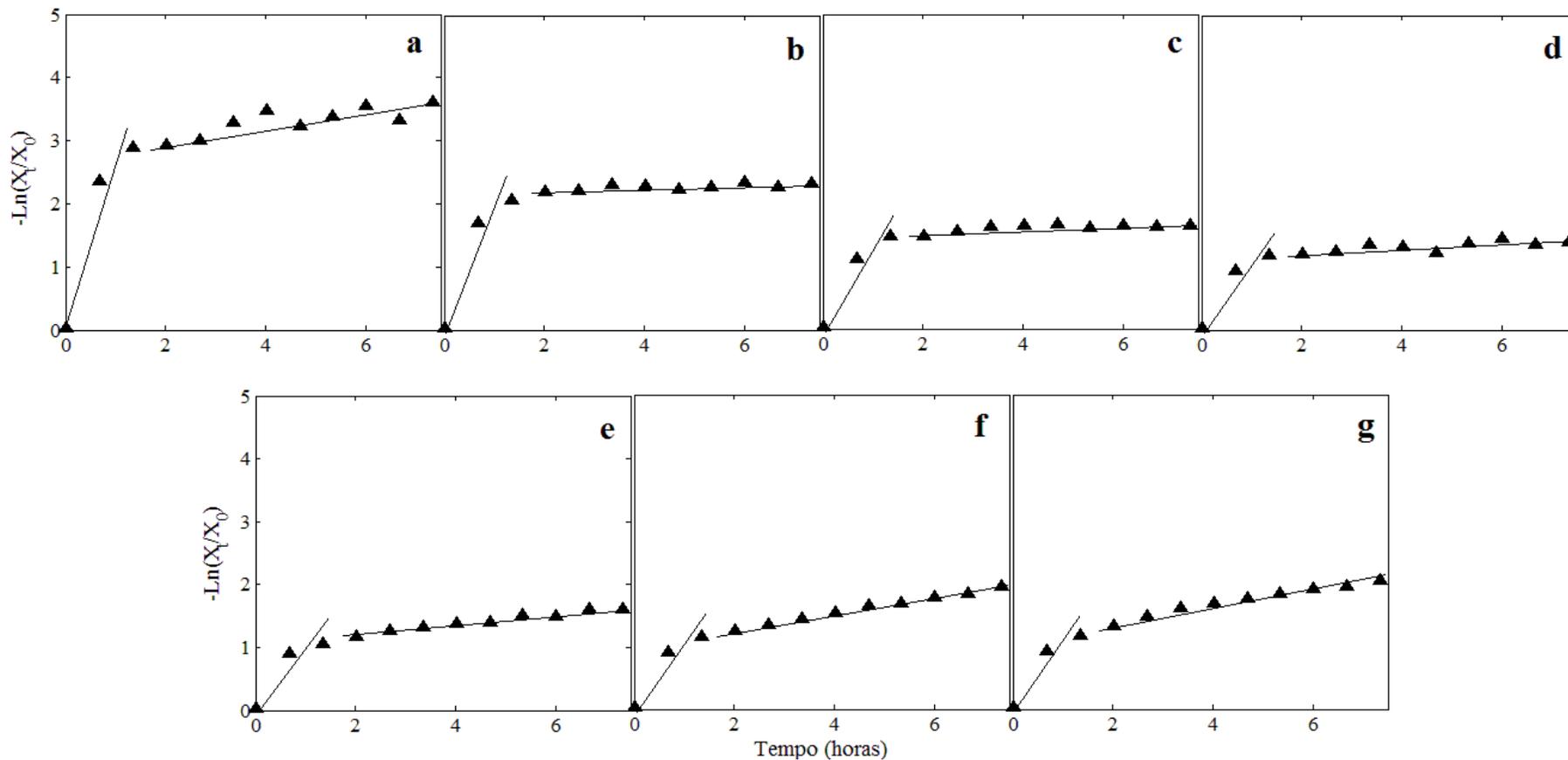
**Tabela 18:** Constantes da equação de Voorhies para atividade catalítica dos catalisadores SP-0,3 e SP-0,5.

Catalisador	Temperatura (K)	Constante A	Constante b
SP-0,3	600	13,2	1,4
	625	5,7	1,2
	650	2,7	1,1
	675	1,9	1,0
	700	1,7	1,0
	725	1,8	1,0
	750	1,9	1,0
SP-0,5	700	5,2	1,2
	750	2,9	1,1

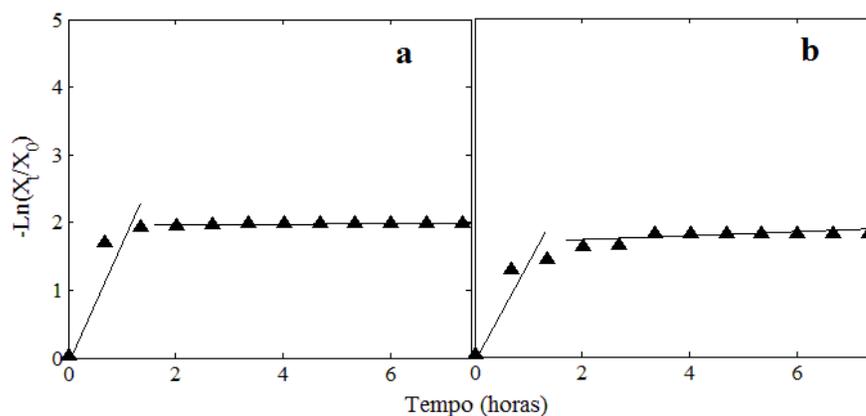
#### 4.6.1 Ordem de desativação catalítica

Para a determinação da constante de desativação catalítica ( $b$ ) e a ordem de desativação catalítica ( $n$ ), foram observadas as mesmas tendências da atividade catalítica, onde o gráfico -  $\ln(X_t/X_o)$  em função de  $t$ , apresentaram comportamentos distintos divididos em duas partes, a primeira é uma fase rápida, que corresponde à desativação e a segunda é uma estável, que indica a fase de baixa atividade do catalisador. Ambas as fases, observadas para os catalisadores SP-0,3 (Figura 64) e SP-0,5 (Figura 65) mostraram tendências semelhantes.

Para o catalisador SP-0,3 as constantes de desativação catalítica apresentadas na Tabela 19, mostram uma variação 2,6 para temperaturas com 600 K e 1,0 para temperaturas de 675 a 750 K. A ordem de desativação catalítica apresenta uma leve variação de 1,0 a 0,90, para o catalisador SP-0,5 a ordem de desativação apresentou o mesmo comportamento do catalisador SP-0,3. As ordens de desativação de modo geral variaram em torno do valor 1 para as reações testadas, a constante de desativação apresentou maiores variações em função da temperatura de operação das reações.



**Figura 64:** Ajuste de dados para a equação de Voorhies modificada para determinação da ordem de desativação catalítica sobre o catalisador SP-0,3 com temperaturas de: (a) 600 K, (b) 625 K, (c) 650 K, (d) 675 K, (e) 700 K, (f) 725 K e (g) 750 K, (▲) valores experimentais e (—) ajustes de dados.



**Figura 65:** Ajuste de dados para a equação de Voorhies modificada para determinação da ordem de desativação catalítica sobre o catalisador SP-0,5 com temperaturas de: (a) 700 K, (b) 750 K, (▲) valores experimentais e (—) ajustes de dados.

**Tabela 19:** Constantes de desativação catalítica e ordem de desativação catalítica dos catalisadores SP-0,3 e SP-0,5.

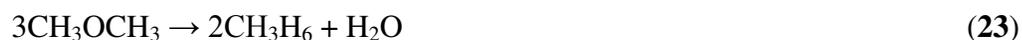
Catalisador	Temperatura (K)	Constante de desativação ( <i>b</i> )	Ordem de desativação ( <i>n</i> )
SP-0,3	600	2,6	1,0
	625	1,9	1,0
	650	1,3	0,9
	675	1,0	0,9
	700	1,0	0,9
	725	1,0	0,9
	750	1,0	0,9
SP-0,5	700	1,8	1,0
	750	1,3	0,9

## 4.7 Sistemas de reações

Os sistemas de reações foram desenvolvidos baseados nos produtos obtidos a partir da análise de cromatografia gasosa.

Inicialmente o metanol é desidratado para formação de DME e água (Equação 21), em seqüência o DME é desidratado para formação de propeno e água (Equação 22) e metano e água

(Equação 23). O eteno é formado posteriormente também a partir da desidratação do DME (Equação 24) . Propeno pode formar também eteno (Equação 25).



Os catalisadores SP-0,3 e SP-0,5 favoreceram a reação primária de desidratação (Equação 21) e de maneira significativa a formação de propeno (Equação 22) e eteno (Equação 23 e 24). Essas características do catalisador foram obtidas a partir de fatores relacionados à síntese (teor de silício) e condições de reação (temperatura).



## 5. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados das caracterizações e dos testes catalíticos apresentados pode-se considerar que:

Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 41 apresentam o padrão de difração característico do zeólito CHA indicando que foi obtida a peneira molecular SAPO-34. Picos correspondentes ao zeólito AFI também foram identificados indicando a presença de uma fase contaminante que corresponde à peneira molecular SAPO-5.

Os difratogramas de raios X das amostras SP-0,3, SP-0,5 e SP-0,7 (Figura 41) mostram que o aumento do teor de SiO<sub>2</sub> diminui a intensidade cristalina dos sólidos, indicando a diminuição na formação de material cristalino da peneira molecular SAPO-34.

As fotomicrografias de MEV (Figuras 42-47) demonstraram que os cristais dos sólidos sintetizados formaram estruturas uniformes cúbicas e romboédricas, que são típicas da morfologia da peneira molecular SAPO-34.

A análise de distribuição de tamanho de partículas mostra que ocorre um aumento do tamanho médio das partículas à medida que o SAR é aumentado.

A adsorção de N<sub>2</sub> (Tabela 17) mostrou que o aumento no teor de SiO<sub>2</sub> diminui a área superficial da peneira molecular SAPO-34. Somente a amostra SP-0,3 apresentou características

de peneira molecular microporosa e área superficial que está de acordo com valores encontrados na literatura.

O catalisador SP-0,3 apresentou os maiores rendimentos a propeno e eteno com menores tempos de desativação.

O catalisador SP-0,7 apresentou atividade catalítica muito baixa, apresentando rendimento a olefinas leves muito próximo a zero, o que o torna praticamente inerte para a reação.

Para o rendimento inicial de propeno o catalisador SP-0,3 apresentou melhores resultados na temperatura de 725 K (56%) e 675 K (54%). Os menores tempos de desativação foram encontrados na faixa de 650 K, 675 K e 700 K, mantendo a atividade catalítica por 2 h.

Considerando o rendimento inicial de eteno, pode-se afirmar que o catalisador SP-0,3 apresentou melhores resultados na temperatura de 675 (30%), 725 (33%) e 750 K (31%). Os menores tempos de desativação foram encontrados nas temperaturas de 650, 675 e 700 K, mantendo a atividade catalítica por 2 h.

Com base no o rendimento inicial a olefinas leves (eteno e propeno), o catalisador SP-0,3 apresentou os melhores resultados nas temperaturas de 675, 725 e 750 K, que obtiveram rendimentos acima de 80%.

A ordem de desativação catalítica ( $n$ ) para esta reação apresenta valores próximos a 1 (1,0 a 0,9).

## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Variações nas condições de síntese como tempo de agitação, envelhecimento e cristalização hidrotérmica para conseguir a fase da peneira molecular SAPO-34 (CHA) sem contaminantes.
2. Caracterizar as amostras através de técnicas como Florescência de raios X, espectrometria de plasma ICP para determinar o SAR experimental. E TPD de amônia para determinar a densidade de sítios ácidos das amostras.
3. Encontrar através de planejamento experimental as melhores condições de massa de catalisador, fluxo de reagente e temperatura de reação para obtenção de eteno e propeno.
4. Impregnar a SAPO-34 com metais, como o zircônio, visando melhores rendimentos a eteno e propeno, como também diminuir a desativação catalítica.
5. Adicionar metais durante a síntese da SAPO-34 (MeAlPO) com o objetivo de maiores rendimentos a eteno e propeno.
6. Quantificar a quantidade de coque formado para aprofundar o estudo cinético sobre desativação catalítica.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALLEN, TERENCE. *Particle size measurement*. London: CHAPMAN & HALL, 1997, 525 p.

ALMARAZ F. F., *et al.* Conversão do metanol em olefinas catalisada por zeólitas com diferentes características ácidas e estruturais. In Congresso Brasileiro de Engenharia Química, XVIII, 2010, Foz do Iguaçu. *Proceedings...* ABEQ: Associação Brasileira de Engenharia Química, 2010.

AMBROVA, A. V. Synthesis of Ethylene and Propylene on a SAPO-34 Silica–Alumina–Phosphate Catalyst. *Catalysis in Chemical and Petrochemical Industry*, v.2, n.1, p. 29-37, 2010.

ANDERSON, M. W. *et al.* In Situ Solid-state NMR Studies of the Catalytic Conversion of Methanol on the Molecular Sieve SAPO-34. *Journal of Physical Chemistry*, v.94, n.7, p. 2330-2734, November 1990.

ASHTEKAR, S., CHILUKUR, S. V. V., CHAKRABARTY, D. K. Small-Pore Molecular Sieves SAPO-34 and SAPO-44 with Chabazite Structure: A Study of Silicon Incorporation. *The Journal of Physical Chemistry*. v.98, n.18, p. 4878-4883, February 1994.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A*. v. 212, p. 17-60, 2001.

BEKKUM, H. V., FLANIGEM, E. M., JANSEN, J. C. *Introduction to zeolite science and practice*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers BV, 1991, 754 p.

BEKKUM, H. V., FLANIGEM, E. M., JANSEN, J.C. *Introduction to zeolite science and practice*. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V, 1991, 754 p.

BIODIESELBR.COM. Metanol de biomassa. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com/energia/alcool/metanol-biomassa.htm> >. Acessado em 18 de Agosto de 2011.

BJØRGEN, M. *et al.* Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species. *Journal of Catalysis*, v.249, p. 195-207, April 2007.

BLEKEM, F. *et al.* The Effect of Acid Strength on the Conversion of Methanol to Olefins Over Acidic Microporous Catalysts with the CHA Topology. *Top Catal.* v.52, p. 218-228, January 2009.

BLOND, G.C. Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications. Oxford: Clarendon, 1987, 176 p.

BOS, A. N., TROMP, P. J. J. Conversion of Methanol to Lower Olefins. Kinetic Modeling, Reactor Simulation, and Selection. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.34, n.11, p. 3808-3816, 1995.

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

BRUNAUER, STEPHEN, EMMETT, P. H., TELLER, EDWARD. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60, n.2, p. 309-319, February 1938.

CAMPELO, J. M., *et al.* Studies of catalyst deactivation in methanol conversion with high, medium and small pore silicoaluminophosphates. *Applied Catalysis A*, v.192, p. 85-96, 2000.

CAMPO, A. E. S., *et al.* Acidity, Surface Species, and Mechanism of Methanol Transformation into Olefins on a SAPO-34. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.37, n.6, p. 2336-2340, April 1998.

CHANG, C. D. In: BIBBY, D. M., CHANG, C. D., HOWE, R. F., YURCHARK, S (Eds), Methane Conversion, Elsevier, Amsterdam, 1988, p. 127. *Apud.* STOCKER, M. Methanol-to-

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

CHEN, D., *et al.* Methanol conversion to light olefins over SAPO-34: kinetic modeling of coke formation. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.35, n.6, p. 121-135, July 1999a.

CHEN, D., *et al.* The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.29. p. 191-203, 1999b.

CHEN, J. Q. *et al.* Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. *Catalysis Today*. v.106, p. 103-107, August 2005.

CHO, K. *et al.* Generation of Mesoporosity in LTA Zeolites by Organosilane Surfactant for Rapid Molecular Transport in Catalytic Application. *Chemistry of Materials*, v.21, n.32, p. 5664-5673, March 2009.

CORRÊA, M. L. S., WALLAU, M., SCHUCHARDT, U. Zeólitas do tipo AIPO: Síntese, caracterização e propriedades catalíticas. *Química Nova*, v.19, n.1, p. 43-50, dezembro 1996.

COSTA, A. M.; BARBOSA, C. M.; FILHO, J. G.; ARAÚJO, A. S.; GORESTIN, L. A. Utilização de peneiras moleculares do tipo silicoaluminofosfatos para produção de eteno e propeno a partir de dimetiletér. In: *4º PDPETRO*. Campinas: ABPG. 2007. p. 5.2.211-1 - 5.2.211-10.

CULLITY, B. D. *X ray diffraction*. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1956, 473 p.

DAHL, I. M., *et al.* The effect of crystallite size on the activity and selectivity of the reaction of ethanol and 2-propanol over SAPO-34. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 29, p. 159-171, 1999.

DAHL, I. M., KOLBOE, S. On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34. *Journal of Catalysis*, v.161, p. 304-309, January 1996.

DAHL, I. M., KOLBOE, S. On the Reaction Mechanism for Hydrocarbon Formation from Methanol over SAPO-34: I. Isotopic Labeling Studies of the Co-Reaction of Ethene and Methanol. *Juornal of catalisys*. v. 149, p. 458-464, April 1994.

DAHL, I. M., KOLBOE, S. On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34. *Catalisys Letters*, v. 20, p. 329-336, September 1993.

ERTL, D., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J. *Handbook of heterogeneous catalysis*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1997, 510 p.

EVERETT, D. H. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units: Denitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Wageningen: international union of pure and applied chemistry (IUPAC), July 1971, 78 p.

FOGLER, H. SCOTT. Elementos de engenharia das reações químicas. Rio de Janeiro: LTC, 2008, 892 p.

FOUGERIT, J. M., GNEP, N. S., GUISET, M. Selective transformation of methanol into light olefins over a mordenite catalyst: reaction scheme and mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials*. v.29, p. 79-89, 1998.

FRANCIS, R. J., O'HARE D. The kinetics and mechanisms of the crystallisation of microporous materials. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, v.19, p. 3133-3148, 1998.

FROMENT, G. F. Modeling of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A*. v. 212, p. 117-128, 2001.

FROMENT, G. F., DEHERTOG, W. J. H., MARCHI, A. J. Zeolite Catalysis in the Conversion of Methanol into olefins. *Catalisys 9*. v.1, p. 1-64, 1992.

FUOUGFUCHAT, A., *et al.* Highly ethylene permeable film: development and application in packaging. In World Conference of Packaging, XVI, 2008, Bangkok. *Proceedings...* IAPRI: International association of packaging research institutes, 2008, v.I, p. 8-12.

FURIMSKY, E., MASSOTH, F. E. Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*. v. 52, p. 381-495, September 1999.

GARCÍA-DOPICO, M., GARCÍA, A., GARCÍA, A. S. Modelling coke formation and deactivation in a FCCU. *Applied Catalysis A*. v. 303, p. 245-250, February 2006.

GIANNETTO, G. *Zeólitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. Caracas: Editorial Inovación Tecnológica, 1990, 168 p.

GPCQUÍMICA. Unidade metanol. Disponível em: <<http://www.gpcquimica.com.br/portal/metanol.html>>. Acesso em 18 de Agosto de 2011.

GUIMARÃES, PAULO ROBERTO BRITO. *A interação metal-suporte em catalisadores de paládio-óxido de lantânio*. São Paulo: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1991. 169 p. Tese (Mestrado)

GUISNET, MICHEL, RIBEIRO, FERNANDO RAMÔA. Zeólitos um nanomundo ao serviço da catálise. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004, 220 p.

GUPTA, V., *et al.* Evidence for single file diffusion of ethane in the molecular sieve A1PO4-5. *Chemical Physics Letters*, v.247, p. 596-600, October 1995.

HABGOOD, H. W. The kinetics of molecular sieve action. sorption of nitrogen-methane mixtures by linde molecular sieve 4A. *Canadian Journal of Chemistry*. v.36, p. 1384-1397, March 1958.

HU, H., *et al.* Study of coke behaviour of catalyst during methanol-to-olefins process based on a special TGA reactor, *Chemical Engineering Journal*, v.160, p. 770-778, April 2010b.

HU, H., YING, W., FANG, D. Reaction and deactivation kinetics of methanol-to-olefins process based on a special TGA reactor. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v.19, n.4, p. 409-416, March 2010a.

HUTCHINGS, G. J., WATSON, G. W., WILLOCK, D. J. Methanol conversion to hydrocarbons over zeolite catalysts: Comments on the reaction mechanism for the formation of the first carbon-carbon bond. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.29, p. 67-77, July 1999.

INOUE, M., *et al.* Synthesis course of the Ni-SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 28, p. 19-24, 1999.

IVANOVA, E., KARSHEVA, M. Ethanol vapours adsorption by natural clinoptilolite. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*. v.42, n.4, p. 391-395, November 2007.

IWASE, Y., *et al.* Influence of Si distribution in framework of SAPO-34 and its particle size on propylene selectivity and production rate for conversion of ethylene to propylene. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.11, p. 9268–9277, August 2009.

IZA International Zeolite Association. Structura databases. Powder patterns. Disponível em <<http://www.iza-online.org/>> acessado em: 26/05/2011.

IZADBAKHS, A., *et al.* Key parameters in hydrothermal synthesis and characterization of low silicon content SAPO-34 molecular sieve. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.126, p. 1-7, December 2009.

JAPINI, C. J., LEAL, R. M. Análise granulométrica de pós metálicos por difração de laser via seca. In Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu.

JHUNG, S. H., *et al.* Selective formation of SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves with microwave irradiation and hydrothermal heating. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 64, p. 33-39, July 2003.

JIE, Z. *et al.* In situ Synthesis of SAPO-34 Zeolites in Kaolin Microspheres for a Fluidized Methanol or Dimethyl Ether to Olefins Process. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v.18, n.6, p. 979-987, August 2010.

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

KLOBES, PETER; MEYER, KLAUS; MUNRO, RONALD G. *Practice guide. Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials*. National Institute of Standards and Technology (Special Publication 960-17), 2006, 79 p.

LEARDINI, L., QUARTIERI, S., VEZZALINI, G. Compressibility of microporous materials with CHA topology: 1. Natural chabazite and SAPO-34. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.127, p. 219-227, July 2010.

LEE, Y., BAEK, S., JUN, K. Methanol conversion on SAPO-34 catalysts prepared by mixed template method. *Applied Catalysis A: General*. v.329, p. 130-136, June 2007.

LIU, G., *et al.* Synthesis of SAPO-34 templated by diethylamine: Crystallization process and Si distribution in the crystals. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.114, n. 1, p. 416-423, januari 2008a.

LIU, G., *et al.* Synthesis, characterization and catalytic properties of SAPO-34 synthesized using diethylamine as a template. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.111, n. 1, p. 143-149, 2008b.

LIU, Z., *et al.* New Progress in R&D of Lower Olefins Synthesis. *Fuel Processing Technology*, v.62, p.161-172, 2000.

LOHSE, U. *et al.* Acidity of Aluminophosphate Structures. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. v.91, n.7, p.1155-1161, 1995.

LOOK, B. M. *et al.* Silicoaluminophosphate Molecular Sieves: Another New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids. *Juornal American Chemical Society*. v.106, p. 6093-6095, June 1984.

LUNA, F. J., SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. *Química Nova*, v.24, n.6, p. 885-892, Março 2001.

MAHONEY, J.A. The use of a gradientless reactor in petroleum reaction engineering studies. *Journal of Catalysis*. v. 32, p. 247-253, February 1974.

MANNHEIMER, WALTER A. *Microscopia dos materiais*. Rio de Janeiro: E-papers serviços editoriais (Sociedade Brasileira de Microscopia e microanálise), 2002, 221 p.

MARCHESE L., *et al.* ALPO-34 and SAPO-34 synthesized by using morpholine as templating agent. FTIR and FT-Raman studies of the host–guest and guest–guest interactions within the zeolitic framework. *Microporous and Mesoporous Materials*. v. 30, p. 145–153, 1999.

MASCARENHAS, A. J. S., OLIVEIRA, E. C., PASTORE, H. O. Peneiras Moleculares: Selecionando as moléculas por seu tamanho. *Química Nova (edição especial)*. p. 25-34, Maio 2001.

MIHAIL, R., *et al.* A kinetic model for methanol conversion to hydrocarbons, *Chemical Engineering Science*, v.38, n.9, p. 1581-1591, February 1983.

MUÑOZ, T. A., ÁLVAREZ, C. M., SASTRE, E. Síntesis de SAPO-34 y SAPO-18 con propiedades mejoradas para la obtención de olefinas a partir de metanol. In CONGRESO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, XXII, 2010, Chile. *Proceedings ...* Federação Iberoamericana de Sociedades de Catalise, 2010, v. I, p. 1-8.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. Subject areas. Chemistry. Chemistry web book. Disponível em < <http://www.nist.gov/chemistry-portal.cfm> >. Acessado em 04 de Julho de 2010.

OCCELLI, M. L., ROBSON, H. E. *Zeolite synthesis*. Washington: American chemical society, 1989, 650 p.

OIKAWA, H., *et al.* Highly selective conversion of ethene to propene over SAPO-34 as a solid acid catalyst. *Applied Catalysis A: General*. v. 312, p. 181-185, August 2006.

PAPOVA, M., MINCHEV, C., KANAZIREV, V. Methanol conversion to light alkenes over SAPO-34 molecular sieves synthesized using various sources of silicon and aluminium. *Applied Catalysis A: General*, v.169, p. 227-235, December 1998.

PARK, J. W., *et al.* Effects of cage shape and size of 8-membered ring molecular sieves on their deactivation in methanol-to-olefin (MTO) reactions. *Applied Catalysis A: General*, v.339, p. 36-44, January 2008.

PEREIRA, P. A. P., ANDRADE, J. B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. *Química Nova*. v.21, n.6, p. 774-754, Março de 1998.

PRAKASH, A. M. High Silicon Incorporation in the Presence of Morpholine as Template. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, v.90, n.15, p. 2291-2296, 1994.

ROLAND, E., KLEISCHMIT, P. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5 ed., v. A28, 463 p. Weinheim, 1996.

SASTRE, G., LEWIS, D. W., CATLOW, R. A. Modeling of silicon substitution in SAPO-5 and SAPO-34 molecular sieves. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, n. 27, p. 5249-5260, July 1997.

SASTRE, G., LEWIS, D. W., CATLOW, R. A. Structure and Stability of Silica Species in SAPO Molecular Sieves. *Journal of Physical Chemistry*, v.100, n. 16, p. 6722-6730, January 1996.

SEKULIC, J., ELSHOF, J. E., BLANK, D. H. A. Selective Pervaporation of Water through a Nonselective Microporous Titania Membrane by a Dynamically Induced Molecular Sieving Mechanism. *Langmuir*, v.21, n.2, p. 508-510, December 2005.

SING, K. S. W. Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems: with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*. vol.54, n.11, p. 2201-2218, November 1982.

SMART, L., MOORE, E. Solid State Chemistry, An Introduction. Londres: Chapman & Hall, 1992, 407 p.

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

TAN, J., *et al.* Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.53, p. 97-108, February 2002.

UNION CARBIDE CORPORATION, Dambury, Conn, LOK, B. M. *Crystalline silicoaluminophosphates*. I.C. BO1J27/14. US 4440871, Apr 3, 1984.

UNION CARBIDE CORPORATION, New York, NY, *Stephen T. Wilson, Brent M. Lok, Edith M. Flanigem*. I.C. B01J 27/14. US n. 3,310,440. Jan. 12, 1982.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, São Paulo, SP, Heloise de O. Pastore; Gesley Alex Veloso Martins; Guilherme Bicaletto Superte; Leonardo Marchese; Mathias Strauss. *Processo de confecção de silicoaluminofosfatado com estrutura tipo Chabasita, silicoaluminofosfatado com estrutura tipo Chabasita, processo de confecção de peneira molecular baseada em silicoaluminofosfatado com estrutura tipo Chabasita e peneira molecular baseada em silicoaluminofosfatado com estrutura tipo Chabasita*. I.C. B01J 29/85. BR n. PI0601669A. Dez. 18, 2007.

UOP LLC, Libertyville, IL, Stephen T. Wilson. *Synthesis of SAPO-34 with essentially pure CHA framework*. I.C. 423/306. US n.7,578,987,987 B2. Aug. 25, 2009.

VENNA, S. R., CARREON, M. A. Synthesis of SAPO-34 Crystals in the Presence of Crystal Growth Inhibitors. *Journal of Physical Chemistry B*, v.112, n.51, p. 16261-16265, November 2008.

VISTAD, O. B. *et al.* In Situ NMR of SAPO-34 Crystallization. *Chemistry of Materials*, v.15, n.8, p. 1639-1649, January 2003.

VISTAD, O. B., AKPORIAYE, D. E., LILLERUD, K. P. Identification of a Key Precursor Phase for Synthesis of SAPO-34 and Kinetics of Formation Investigated by in Situ X-ray Diffraction. *Journal of Physical Chemistry B*, v.105, n.50, p. 12437-12447, September 2001.

VOMSCHEID, R., *et al.* The Role of the Template in Directing the Si Distribution in SAPO Zeolites. *Journal of Physical Chemistry*, v.98, n.38, p. 9614-9618, July 1994.

VOORHIES, A. Carbon formation in catalytic cracking. *Industrial and Engineering Chemistry*. v. 37, n. 4, p. 318-322, April 1945.

WENDELBO, R., *et al.* Synthesis, characterization and catalytic testing of SAPO-18, MgAPO-18, and ZnAPO-18 in the MTO reaction. *Applied Catalysis A: General*. v.142, p. L197-L207, March 1996.

WILSON, S., BARGUER, P. The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.29, p.117-126, October 1999.

XU, L., *et al.* Synthesis of SAPO-34 with only Si(4Al) species: Effect of Si contents on Si incorporation mechanism and Si coordination environment of SAPO-34. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.115, p. 332-337, February 2008.

ZHIDOMIROV, G. M., *et al.* Molecular models of catalytically active sites in zeolites. Quantum chemical approach. *Catalysis Today*, v.51, p. 397-410, 1999.

ZHOU, H., *et al.* Kinetics of the reactions of the light alkenes over SAPO-34. *Applied Catalysis A: General*, v.348, p. 135-141, July 2008.

ZHU, Z., HARTMANN, M., KEVAN, L. Catalytic Conversion of Methanol to Olefins on SAPO-n (n 11, 34, and 35), CrAPSO-n, and Cr SAPO-n Molecular Sieves. *Chemistry of materials*. v.12, n. 9, p. 2781-2787, July 2000.