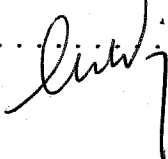


I

Este exemplar corresponde à redação final da
tese defendida por Ernesto Bernardi Junior
e aprovado pela Comissão Julgadora. 20/03/1989
(Presidente):.....

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS
DO TIPO ZSM E SUA UTILIZAÇÃO NA CONVERSÃO
DO ETANOL. OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS
AROMÁTICOS EM UMA ETAPA.

TESE DE MESTRADO

Ernesto Bernardi Junior

Orientador : Prof. Dr. Eduardo J. S. Vichi

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS DO TIPO
ZSM E SUA UTILIZAÇÃO NA CONVERSÃO DO ETANOL.
OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS EM UMA ETAPA

TESE DE MESTRADO

Ernesto Bernardi Junior.

Orientador : *Prof. Dr. Eduardo J. S. Vichi.*

CAMPINAS - SÃO PAULO

1 9 8 9

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Labore Stricto Sensu

Saber, saber . . .

Para que saber ?

Ah, se não existisse aquela coceirinha no fundo d'alma,
incômoda, espicaçante, contínua . . .

. . . obstáculos à superar,

a pedra no caminho (saudoso Drummond . . . !)

pedra multiforme,

gente, artigo, livro e béquer,

talvez até algum sulfato . . . !

Papéis, análises, prazos e relatórios,

equipamento quebrado . . . !

Provas, seminários, línguas e coeficiente de rendimentos,

suspensão das bolsas . . . !

Atenção aviso : "Faltará energia elétrica, água, ar, argônio !"

Deflagrada a greve . . . !!!

Intervenção !!!

Para que saber ?

Por que buscar saber, neste caos ?

Idealismo ?

Predestinação ?

Teimosia ?

.

.

.

DESPRIMOR sensu !

THEREZINHA FERRARI BERNARDI

(Z I T A)

in memoriam

Minha pequena grande família,
JANJA, ÉL, CELLO e DANNY
ALFREDO e MARLENE.

Professores, Edison Stein, Vichi,
Aécio e Walter Martins.

D E D I C O

E S T E

T R A B A L H O

AGRADECIMENTOS :

- Aos professores E.J.S. Vichi e E. Stein pela confiança, incentivo, apoio e orientação.
- Ao Instituto de Química da Unicamp pela oportunidade.
- Ao convênio CAPES/PICD, pela bolsa de estudos proporcionada.
- À Universidade Federal de Uberlândia, em especial ao Departamento de Química, pela oportunidade concedida.
- Aos professores Gilson, Carol, Pessine e Pedro Faria, pelos melhores cursos que frequentei no programa de mestrado.
- Aos professores Aécio, Kenneth, Connie, Yoshitaka, pelo seu incentivo e paciência.
- Aos professores Reis, Anita, Martins, Nivaldo, João Carlos, Oswaldo, José Augusto, Pires, Losano, Barone, Simoni pelas variadas contribuições no decorrer deste trabalho.
- Aos professores Iris e Lisandro do IFGW/Unicamp pelo apoio.
- A todos os colegas que vibraram positivamente por este trabalho, em especial, Sebastião, Efraim, Lúcia, Efigênia, Ângelo, Paulo Sérgio, Fukai, Carlão, Edésio, Sandra, Fátima, Lolly, Chagas, Paulo César, Benjamim e Cida, Pavanin, Giovani, Santos, Cristina, Evandro, e Adley.
- Ao pessoal do corpo técnico-administrativo da Unicamp pelos seus inestimáveis serviços e amizade, Paulão, Edson, Aparecido, Iraídes, Neusa, Carlão (vidraria), Fontana, Cássia, Joãozinho, Marden, Cebolinha, Laurindo, Dirce, Lena, Eliete, Rose e o atencioso pessoal da biblioteca.
- Sempre que listamos o pessoal que colaborou com um trabalho como este é inevitável que surjam alguns esquecimentos, por isso aqui e agora desejo registrar meu agradecimento a todos aqueles que embora não listados aqui, contribuíram para a sua realização.

ÍNDICE :

RESUMO.	X/XI
ABSTRACT.	XII/XIII
NOTAÇÕES E DEFINIÇÕES DE TERMOS.	XIV/XV
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO.	01
1 - INTRODUÇÃO.	02
2 - DISTRIBUIÇÃO DOS CAPÍTULOS.	06
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.	07
1 - INTRODUÇÃO.	08
2 - GENERALIDADES.	09
3 - SÍNTESE.	10
4 - ADSORÇÃO EM ZEÓLITAS.	11
5 - ATIVIDADE CATALÍTICA.	12
6 - PROPRIEDADES DE PENEIRA MOLECULAR.	12
7 - SUPORTAÇÃO EM ZEÓLITAS.	13
8 - ZEÓLITAS E ENZIMAS.	13
9 - ZEÓLITAS COMO CATALISADORES INDUSTRIAIS.	14
10 - AS ZEÓLITAS DO TIPO ZSM.	14
11 - CONVERSÕES DE ETANOL.	17
11.1 - DESIDRATAÇÃO DO ETANOL.	17
11.2 - DESIDROGENAÇÃO DO ETANOL.	20
11.3 - HIDROCARBONETOS DE ETANOL.	20
12 - DIFUSÃO NA CATÁLISE POR ZEÓLITAS.	21
13 - CONTROLE DE TRÁFEGO MOLECULAR (M. T. C.).	22
14 - CATÁLISE DE SUPERFÍCIE.	23
15 - MISCELÂNEA.	23

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL.....	25
1 - MATERIAIS E SUA UTILIZAÇÃO.....	26
1.1 - REAGENTES.....	26
1.2 - INSTRUMENTAÇÃO.....	27
1.3 - VIDRARIA.....	29
1.4 - OUTROS MATERIAIS.....	34
2 - METODOLOGIA.....	37
2.1 - SÍNTESE DO CATALISADOR.....	37
2.2 - CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	39
2.3 - TESTES DE CONVERSÃO.....	47
 CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
1 - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ZSM-5 E ZSM-11....	55
2 - TESTES PRELIMINARES E REGENERAÇÃO.....	57
3 - REAÇÕES SOB CONDIÇÕES CONTROLADAS.....	57
4 - MECANISMOS DE REAÇÃO.....	65
 CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....	69
 BIBLIOGRAFIA.....	73
 ANEXOS.....	90

INDICE DE TABELAS, FIGURAS E GRÁFICOS :

Tab. 01 - Densidades Óticas de Zeólitos.....	41
Tab. 02 - Áreas de Superfície Específica.....	44
Tab. 03 - Análises Químicas de Componentes de Zeólitas.....	47
Tab. 04 - Condições Controladas de Corridas.....	51
Tab. 05 - Relações dos Óxidos Componentes de Zeólitas.....	56
Tab. 06 - Dados de GC/MS - Leito Fixo : ZSM-5.....	58
Tab. 07 - Dados de GC/MS - Leito Fixo : ZSM-11.....	58
Tab. 08 - Integração dos Picos Cromatográficos da Amostra J....	102
Tab. 09 - Determinação de Área Superficial - ZSM-5.....	104
Tab. 10 - Determinação de Área Superficial - ZSM-11.....	105

Fig. 01 - Estrutura dos Catalisadores ZSM-5 e ZSM-11.....	16
Fig. 02 - Sistema de Reação Detalhando Reator e Leito.....	32
Fig. 03 - Detalhe da Entrada do Reator.....	33
Fig. 04 - Forno Envolvente Detalhando a Operação.....	48
Fig. 05 - Difratograma de Raio-X de Pó - ZSM-5.....	91
Fig. 06 - Difratograma de Raio-X de Pó - ZSM-11.....	92
Fig. 07 - Espectro de I.R. de Zeólita ZSM-5.....	93
Fig. 08 - Espectro de I.R. de Zeólita ZSM-11.....	94
Fig. 09 - Espectro de RMN- ¹ H da fração líquida da reação.....	95
Fig. 10 - Espectro de I.R. da fração líquida da reação.....	96

Gráf.01 - Resultados em Função da Temperatura - ZSM-5.....	60
Gráf.02 - Resultados em Função da Temperatura - ZSM-11.....	61
Gráf.03 - Resultados em Função da Velocidade Espacial - ZSM-5...	62
Gráf.04 - Resultados em Função da Velocidade Espacial - ZSM-11..	63
Gráf.05 - Cromatogramas dos Solventes Utilizados e Condições....	97
Gráf.06 - Cromatogramas das Amostras A e B.....	98
Gráf.07 - Cromatogramas das Amostras C e D.....	99
Gráf.08 - Cromatogramas das Amostras E e F.....	100
Gráf.09 - Cromatogramas das Amostras H e J.....	101
Gráf.10 - Análise de MS com Banco de Dados NBS.....	103

RESUMO :

Plantar o seu próprio petróleo, já tem se tornado uma expressão corriqueira, registrada em periódicos no campo da Energia, na referência à solução brasileira, diante da crise de fornecimento de petróleo durante a década de setenta.

Energia renovável é sem sombra de dúvida o sonho de qualquer país, e o seu racional aproveitamento, gera capacidade estratégica para produção de insumos visando atendimento à Química Fina.

A utilização do Etanol como matéria-prima da Indústria Química é histórica, remontando a década de vinte. Pela falta de uma produção mais significativa, esta tecnologia foi sendo relegada com o tempo, e o rápido desenvolvimento dos processos petroquímicos.

Com o advento do Proálcool e sua imensa produção, pode ser viabilizada a retomada de antigas tecnologias, associada ao desenvolvimento de novos processos catalíticos.

Dos catalisadores descobertos nas duas últimas décadas, um dos mais notáveis pelas suas diversificadas propriedades são, as Zeólitas, que tem grande área superficial, alto poder de adsorção, estrutura tridimensional que seleciona o tamanho de reagentes e produtos de reações como peneira molecular, flexibilidade nas aplicações, e possibilidades variadas de utilização como suporte para metais de transição.

Desta classe de catalisadores, as Zeólitas da classe "ZSM", se destacam na desidratação de compostos orgânicos oxigenados em geral, produzindo hidrocarbonetos de cadeia reta ou não, olefinas e aromáticos.

Estudada de forma mais intensa a desidratação do Metanol, propiciou uma ponte entre o Carvão e a Gasolina, no objetivo de atendimento a países carentes em reservas petrolíferas.

Com as grandes sobras atuais de Etanol, o Brasil pode se dedicar a convertê-lo em hidrocarbonetos, especialmente olefinas e aromáticos.

Dentro do claro objetivo, em usar esta forma alternativa de energia de maneira nobre, procuramos converter Etanol em substâncias relevantes para a Indústria Química.

Sintetizamos ZSM-5 e ZSM-11, conforme patentes e procedemos à caracterização através de: Difração de Raios-X, Área Superficial Específica, Espectroscopia de Infra-Vermelho e Análise Química. A seguir construímos um reator microcatalítico em vidro Pirex e utilizando um sistema de forno envolvente com controle de temperatura, procedemos a passagem do Etanol sobre o leito empacotado. Os efluentes foram recolhidos em "traps", e analisados por Cromatografia Gasosa acoplada a um Espectrômetro de Massas com banco de dados.

As reações foram realizadas à pressão ambiente e a diferentes temperaturas e alimentação, produzindo na fase líquida hidrocarbonetos aromáticos da faixa C₇-C₁₃, com predominância em Xilenos.

As reações de conversão foram realizadas em um equipamento relativamente simples e barato, as regenerações também são fáceis e não dispendiosas.

O amplo espectro de utilizações deste material como catalisador representa o que existe de mais precioso e lucrativo para processos da Indústria Química em geral.

ABSTRACT

'Growing your own petrol', has already been a trivial expression registered in papers in the field of energy, in relation to Brazil solution, since the petrol supply crisis during the 70's .

Energy renewal is unambiguously the dream of any country, and a reasonable utilization generate strategical capacity to raw materials production to aim attending specific fine chemicals industry.

Ethanol application as raw material for chemical industry is historical, returning to 20's. By the lack of a significant production of this alcohol, its technology was being relegate with time, and the quick development of petrochemical process.

With the advent of Proalcool (National Program of Alcohol) and with your immense production, could be materialized the retake of pre-existing technologies, associated to development of new catalytic process.

Of the catalysts disclosures in last decades, one of more remarkable by your variegated properties, is the alumino-silicates named zeolites, which have large superficial area, high adsorption capacity, tridimensional structure that exhibit shape-selectivity of reagents and products like a molecular sieve, applications flexibility and a variety of possibilities of transition metals loading capacity.

In this class of catalysts, the ZSM's ones are distinguished by the dehydration of oxygenated organic compounds, yielding hydrocarbons with single chains or branched, olefins and aromatics.

More intensive works were developed for methanol dehydration process to build a bridge between coal and gasoline, to attend several countries that have no petrol reserves.

With great exceeding ethanol production, Brazil can devote to convert it in hydrocarbons, specially olefins and aromatics.

Within the goal to use this alternative form of energy in a reasonable way, we seek to convert ethanol in more valuable substances to chemical industries.

Synthetic zeolites ZSM-5 and ZSM-11 was prepared according to U.S.A. patents and the characterizations was made by X-ray Diffraction Pattern, Specific Superficial Area, Infrared Spectroscopy and Chemical Analysis. A glass microcatalytic reactor that operate in a wire-wound furnace temperature controlled by termowell coupling, was projected and constructed.

The ethanol was fed continuously from a micropump over the zeolitic fixed bed. Nitrogen and Argon was used as vector gases and the effluents was collected in traps under liquid Nitrogen and then analysed by GC-cromatograph coupled an a MS-spectrometer with data bank-NBS, HP-5970 system.

The reactions were carried out in atmospheric pressure, different temperatures and spacial velocity, yielding aromatic hydrocarbons in C₇-C₁₃ range in liquid phase, with xylenes predominance.

The reactions were realized in a relatively single apparatus, and the regenerations were without complications in an unexpensive way.

The wide utilization of this material as a catalyst represent one of most precious and profitable process to general chemical industries.

NOTAÇÕES E DEFINIÇÕES DE TERMOS :

- Ben - Bentonita, zeólita natural.
- B.E.T. - Isotermas de adsorção de Brunauer, Emmett e Teller, que estenderam o tratamento de Langmuir para multicamadas.
- BP - Complexo Bispirrolidínio ou 5-azônia-spiro [4,4] nonano.
- BTMA - Cátion Benziltrimetilamônio.
- BTPP - Cátion Benziltrifenilfosfônio.
- Büffer - Efeito tamponante/Solução-tampão = manutenção de pH.
- DDO - Complexo 1-4- Dimetil 1-4- Diazabicyclo (2,2,2) Octano²⁺.
- D.O. - Densidade ótica, o mesmo que absorbância; neste trabalho uma relação de absorbâncias de duas bandas.
- E.D.T.A. - íon complexo etilenodiaminotetracetato, agente quelante
- F-T. - Processo Fischer-Tropsch, hidrogenação catalítica de CO
- F.T.I.R. - Fourier Transformed Infrared Spectroscopy.
- GC/MS - Cromatografia gasosa acoplada a Espectrômetro de massa.
- HMBTP - Complexo 1,3,4,6,7,9- Hexahidro -2,2,5,5,8,8- hexametil 2H- Bensol [1,2-C:3,4 C'; 5-6-C] Tripirólio.
- in situ - No próprio local.
- MDO - Complexo 1 - Metil 1-4- Diazabicyclo (2,2,2) Octano⁺.
- mesh - Unidade arbitrária de classificação de malha.
- Mor - Mordenita, zeólita natural.
- M.T.C. - Molecular Traffic Control.
- M.T.G. - Methanol to Gasoline Process.
- N.M.R.¹H - Ressonância Magnética Nuclear de Próton.
- NTMA - Cátion Neopentiltrimetilamônio.
- OPEP - Organização dos Países Exportadores de Petróleo.
- P & D - Pesquisa e Desenvolvimento.
- PP - Complexo Piperidínio/Pirrolidínio; 6-azônia-spiro [4,5] decano.

- Quelação - Processo experimental de injeção endovenosa, lenta e controlada de solução de EDTA, em pacientes hipertensos, visando a desobstrução arterial.
- STI/MIC - Secretaria de Tecnologia Industrial do Ministério da Indústria e Comércio.
- TAA⁺ - Cátion Tetralquilamônio.
- TBA⁺ - Cátion Tetrabutylamônio.
- TBP⁺ - Cátion Tetrabutylfosfônio.
- TEA⁺ - Cátion Tetraetilamônio.
- TMA⁺ - Cátion Tetrametilamônio.
- TMP⁺ - Cátion Tetrametilfosfônio.
- TPA⁺ - Cátion Tetrapropilamônio.
- W.H.S.V. - Weight Hourly Space Velocity = Velocidade Espacial e equivale a: m (g) reagente/ m (g) catalisador por hora, que passa sob o leito catalítico.
- X.O. - Indicador laranja de xilenol (Xylenol Orange).
- Zeolon - Um dos nomes comerciais da Mordenita.

I - I N T R O D U Ç Ã O :

I - INTRODUÇÃO :

Preocupações fundamentais no mundo atual, o aumento do consumo de energia *per capita* e a busca de novas fontes de energia para o futuro, refletem o fato de que os seres humanos tornaram-se famintos de energia.

O mundo moderno coloca a disposição da humanidade 95% da energia para o consumo mundial por intermédio das fontes: Carvão, Petróleo, Gás Natural e Nuclear, restando apenas 5% para os músculos humanos e animais dissiparem; este quadro é totalmente inverso ao do ano de 1850 [1].

A crise internacional de energia desencadeada pelos países produtores de Petróleo, primeiro em 1973 e depois em 1979, fez com que todos os importadores reagissem, acelerando projetos de prospecção e perfurações de novos poços e também acionando a comunidade científica para a busca de formas alternativas de energia [2].

Particularmente no caso do Brasil, a alternativa oficial foi a criação do Plano Nacional do Alcool-Proálcool, pelo Decreto 76.593 de junho de 1975, com o início da produção baseado em destilarias anexas a usinas de açúcar, que naquele momento enfrentavam ociosidade devido à queda do preço deste produto a nível internacional, e demandando baixos investimentos iniciais ao Plano com o rápido crescimento da produção de Etanol, de 600 milhões de litros no biênio 75/76 para 3,6 bilhões em 78/79. O Proálcool ainda abriu financiamentos para mini, médias e macro-destilarias independentes, através dos bancos oficiais, incentivou o plantio da cana-de-açúcar, fomentou pesquisas no sentido de: melhoria das espécies de cana, aperfeiçoamento de seu cultivo, e ainda a possibilidade da utilização da mandioca, sorgo sacarino, batata-doce, babaçu, milho, madeira e resíduos celulósicos para obtenção de Etanol; em outro eixo, procurou incentivar trabalhos de aperfeiçoamento dos processos fermentativos objetivando aumento na produção e queda da

quantidade de vinhoto. E no aspecto da Industria Química, procurou resgatar antigas aplicações do Etanol e a pesquisa de novas utilizações [2, e outras nela citadas].

A reação eficiente dos países consumidores de petróleo, reverteu a situação a médio prazo, frustrando os objetivos do cartel internacional produtor/exportador de Petróleo (OPEP).

As grandes vantagens que permaneceram na contabilização dos lucros desta crise foram, entre outras: aquisição de tecnologia para produção de formas alternativas de energia, adaptação tecnológica para o seu consumo, queda no volume de importação do petróleo com a consequente economia de divisas, e ainda o grande trunfo diante da super produção, que seria a detenção de fonte adicional de matéria-prima para a Industria Química.

A inquestionável questão estratégica, da existência de uma nova fonte de matéria-prima para a Industria Química, por si só desfaz a idéia primária e imediatista de que o álcool produzido, seria somente utilizado como carburante.

Por outro lado, os países de Industria Petroquímica mais desenvolvida, não dispõe do Etanol como matéria-prima para substituição do Petróleo, uma vez que sua obtenção é proveniente do próprio Petróleo ou do Carvão [2].

A preocupação de outros países em buscar formas alternativas de energia, mesmo não sendo tão dependentes da importação de Petróleo como o Brasil, tem sido maiores e o volume de recursos destinados a pesquisa também. A falácia de que somos pobres para investir alto não convence, pois prioridade nacional que é a energia, não se discute; ou cumprimos um elenco de medidas sérias e eficazes ou sucumbimos.

O início do Proálcool registrou uma carência enorme de recursos para pesquisas, se comparados aos do setor Petroquímico, o qual se pretende substituir parcialmente pela Alcoolquímica, e o órgão que foi encarregado da coordenação e alocação de recursos sobre projetos na área do Etanol (STI/MIC), concentrou em órgãos de seu organograma a parcela mais polpuda das verbas em detrimento de outras instituições altamente competentes e tradicionais na

pesquisa do açúcar e do álcool, inclusive alijando Universidades de renome, classificadas como Centros de Excelência pelos órgãos do próprio Governo Federal [3].

A atenção dispensada a Petroquímica é compreensível pela importância histórica de seus processos, mas é conveniente lembrar que, num momento de substituição de tecnologia, o objetivo básico é que vale, e é a redução de nossa dependência de importação de Petróleo com diminuição desta vulnerabilidade [2, e outras nela citadas].

No planejamento da substituição parcial da Petroquímica pela Alcoolquímica convém que se discuta as mentalidades, que aqui se apresentam, a saber: a Filosofia Quimófila versus a Petroleófila. A primeira prevendo lucros a longo prazo, admite a diversificação de seus produtos, corre riscos calculados na produção em função da demanda, procura o aumento da qualidade e do número de seus produtos em função da competição e constrói suas instalações em atendimento da demanda presente e necessidades futuras; a visão petroleófila é mais imediatista e em alguns aspectos frontalmente contrária a outra senão vejamos: previsão de lucros imediatos, a produção de produtos únicos, produção a mais alta taxa possível, previsão de aumento na quantidade de produtos principais e geralmente constrói instalações imensas [1]. Com estes perfis podemos imaginar alterações dramáticas nos campos: social, econômico e ambiental, entre outros.

Diversos processos explorados em épocas difíceis como períodos de guerras mundiais, não são competitivos quando o panorama comercial/industrial retorna a normalidade. Por exemplo o processo Fischer-Tropsch para hidrogenação catalítica de Monóxido de Carbono para obtenção de Hidrocarbonetos, via de regra demanda catalisadores caros, altas pressões e temperaturas e quase sempre apresentando baixa seletividade de produtos [4, 5, 6].

Não existem dúvidas quanto ao valor da descoberta desta tecnologia, mas a lei de mercado torna proscrito o produto não competitivo; o valor de uma idéia sobressai bastante quando numerosos cientistas por todo o mundo buscam uma sobrevida para este processo. A modernização do processo F-T. tem procurado

associar entre diversas opções, características das zeólitas, ao velho processo de produção de gasolina sintética. Caesar e outros [7], utilizaram catalisador convencional de F-T. combinado com ZSM-5 e obtiveram um acréscimo de seletividade de até 60%. Oukaci e outros [8], utilizaram zeólitas do tipo Y como suporte para Rutênio e variaram seus cátions entre os metais alcalinos, com o objetivo de estudar as reações que ocorreriam durante a hidrogenação do Monóxido de Carbono. Lee e Ihm [9], estudaram o efeito da concentração de metal durante $\text{CO} + \text{H}_2$, sobre zeólita CoY preparada por troca iônica e impregnação por complexo carbonilado. Miller e Nevitt [10], sugeriram a utilização do Cádmio suportado em zeólitas dos tipos: U.S. Y, REY, REX, ZSM-5, H-Mor, Al-Ben e ZY, com outros aditivos, com o objetivo de baixar as pressões do processo $\text{CO} + \text{H}_2$ e melhorar a sua seletividade. Mahay e outros [11], combinaram o processo Methanol to Gasoline (MTG) [12, 13, 14], com o F-T. reagindo Metanol com CO, com a utilização de 25 variedades de catalisadores de Fe/ZSM-5, com resultados satisfatórios.

Poderíamos indagar, com a disponibilidade do Etanol no Brasil em larga escala, se isto traduziria o potencial de proporcionar ao país uma alternativa importante para o Petróleo, na produção de substâncias químicas importantes. A intenção manifestada nos eixos principais do Proálcool é clara: "Desenvolver a substituição de hidrocarbonetos utilizados na Petroquímica, por produtos da Alcoolquímica." [3].

Com a perspectiva sombria que a partir de 1989 a OPEP comece gradualmente a retomar o controle mundial dos preços, desenhando uma nova crise que atingiria seu ápice em 1995, conforme consultores especializados em Marketing Petroquímico [15], o país que não teve até agora competência em gerir bem sua política energética, entrará em colapso.

Nossas indústrias estão produzindo hoje: etileno, óxido de etileno, butanol, octanol, acetaldeído, ácido acético, acetato de butila, butadieno e outros produtos em menor escala a partir do Etanol [2]. Parte da tecnologia aplicada não é recente mas local, uma vez que a indústria canavieira sempre abasteceu o

mercado de forma razoável com Etanol, e assim o seu uso como matéria-prima da Indústria Química remonta a década de 20 [3].

O presente trabalho está alinhado com as novas utilizações do Etanol visando a substituição de material importado, pelo desenvolvimento de catalisadores e otimização de processos, no atendimento a Petroquímica e a Química Fina. O projeto prevê duas etapas: a) Aplicação ao Etanol de processos baseados em catálise por complexos de metais de transição e carbonilos metálicos; e b) Desenvolvimento de catalisadores homogêneos heterogeneizados, tais como complexos e carbonilos de metais de transição suportados em carvão ativo, alumina, sílica e zeólitas. Esta dissertação, possui maior sintonia com o último item, no que tange a síntese, caracterização, testes de atividade e regeneração de zeólitas. A escolha do tipo de zeólitas, as ZSM, se justifica pelo fato das mesmas demonstrarem grande eficiência na conversão de insumos orgânicos e oxigenados em hidrocarbonetos. [16, 17, 18]. Estes catalisadores dependendo do tipo de ativação e das condições reacionais proporcionam interessantes taxas de seletividade em alifáticos ou olefinas ou aromáticos. [19].

Assim pretendemos contribuir para a consolidação da Alcoolquímica, concorrendo com a Petroquímica, com o desenvolvimento de tecnologia de catalisadores.

DISTRIBUIÇÃO DOS CAPÍTULOS :

- I - Introdução.
- II - Revisão Bibliográfica.
- III - Procedimento Experimental.
- IV - Resultados e Discussão.
- V - Conclusões.
- - - - -
- - Bibliografia.
- - Anexos.

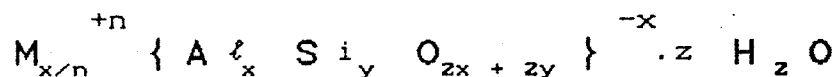
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA :

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA :

1 - Introdução :

A etimologia da palavra Zeólita, explica que ela é formada de Zeo- , que significa : que "ferve" e -lita, que significa pedra; e a razão deste nome se deve ao fato de que, dentre as propriedades destes minerais, sua porosidade é uma das mais significativas, uma vez que permitindo a entrada de água em seu interior, provoca a saída de ar, daí o nome sugerir erroneamente a "fervura".

Zeólitas são alumino-silicatos hidratados de fórmula geral :



São estruturas abertas, trocadoras de cátions e permitem a entrada de água; algumas podem se comportar como peneiras moleculares, se eliminarmos grande parte da água, de maneira similar a uma jaula de clatrato (isto ocorre principalmente no caso da zeólita funcionar como suporte, a diferença é que a clatração é a "construção" da estrutura em torno do metal e as zeólitas possuem porosidade). Elas adsorvem seletivamente em função da forma-tamanho da molécula, interações de dipolos e forças de London [20].

Possuem estrutura tridimensional onde átomos de Alumínio substituíram átomos de Silício isomorficamente, sendo aniônica compensada por cátions, geralmente metais alcalinos ou alcalino-terrosos, que funcionam como contra-ions (nas zeólitas naturais quase sempre estes contra-ions são o Sódio e/ou Cálcio).

2 - Generalidades :

Existem 34 zeólitas naturais [21, 22] e cerca de 120 estruturas inteiramente sintéticas [23]; alguns pesquisadores sintetizam zeólitas isoestruturais com os minerais naturais, outros trabalham com novas estruturas mas onde coexistem diversas fases cristalinas similares às naturais.

Barrer e Whyte [24], realizaram as primeiras sínteses hidrotérmicas de Alumino-silicatos de Sódio na tentativa de repetir as estruturas minerais naturais e estudar as suas propriedades.

Barrer e Denny [25], promoveram sínteses de zeólitas utilizando cátions Amônio ou Metilamônio quaternários, como precursores estruturais.

Alguns anos mais tarde, Weisz e Frilette [26], testaram uma zeólita sintética denominada "13X" isoestrutural com a Faujasita, no craqueamento de n-Decano e constataram maior atividade em relação aos catalisadores convencionais de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$; ainda afirmaram que, existia o fenômeno da seletividade forma-tamanho e que os sítios ácidos ativos não precisavam ser necessariamente intracristalinos, como se acreditava até então. Este trabalho [26], é um marco na catálise por zeólitos pois, após a sua publicação em 1960, centenas de trabalhos explorando a seletividade forma-tamanho foram aparecendo no mesmo ano, e daí para frente não pararam mais de crescer.

A estrutura típica da zeólita é constituída basicamente de uma unidade construída de arranjos cubo-octaédricos de 24 tetraedros de sílica e alumina denominada : unidade sodalite; combinando algumas destas unidades temos o mineral sodalite. Se existirem átomos de Oxigênio fazendo "pontes" entre quatro unidades sodalite, então temos a zeólita "A" [23].

A variação entre a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da zeólita também pode determinar a mudança de denominação.

O sistema de canais destes minerais também é muito variado, como no caso da Mordenita que é unidirecional como um feixe de canos, e outros como os do tipo ZSM que são bidimensionais interconectados e de tamanhos ligeiramente diferenciados [23, 28-30] .

Os tetraedros formados por átomos Si-O são eletricamente neutros mas, os de Al-O não o são, exigindo a presença de contra-íons para contrabalançar a carga; o teor de Alumínio nas zeólitas provoca mudanças radicais nas propriedades e consequentemente no uso destes materiais que, com o alto teor do metal possuem maior acidez, implicando em atividade catalítica, maior hidrofília e maior poder de troca iônica sendo porisso largamente empregados como materiais para eliminação da dureza da água [23, 31, 32] .

Aplicações adicionais de grande importância são relatadas na literatura tais como : a) Remoção de Césio-137 de águas residuais com alto nível de radioatividade de usinas nucleares; b) Descontaminação de águas residuais com baixo e médios níveis de radioatividade; c) Fixação de águas de rejeito radioativas por um longo período de estocagem; d) Remoção do SO₂ do "gás de chaminés" de fábricas de H₂SO₄; e) Remoção de NH₄⁺, íons Ferro, de águas residuais; f) Clarificação, desodorização e purificação de água para consumo humano; g) Carregador de produtos Químicos para a agricultura; h) Carregador de materiais para fins pirotécnicos e i) Suplementação alimentar na dieta de galinhas, porcos e gado [31, 32] .

3 - Síntese :

Cristalizações hidrotérmicas de soluções contendo Aluminato de Sódio, Silicato de Sódio, Hidróxido de Sódio e similares dão origem a estes minerais; mais recentemente o uso de íons tetralquilamônios (TMA, TEA, TPA, TBA, BTMA e NTMA), tetralquulfosfônios (TBP, BTPP, TMP), os complexos : MDO, DDO e BP e ainda Etilenodiamina, Pirrolidina e Colina [23, 27] .

A complexidade destas sínteses é elevada uma vez que,

durante a gênese dos cristalitos, diversas fases metaestáveis se formam contribuindo ou não para a estrutura final, algumas permanecendo e heterogeneizando o material dificultando qualquer prognóstico de propriedades, dada a sua não reprodutibilidade de estrutura [33] .

4 - Adsorção em Zeólitas :

Dada a sua porosidade, a capacidade de adsorção das zeólitas é elevada, desde que a molécula entre no poro, o que caracteriza a sorção seletiva, comumente designada como habilidade de peneira molecular. Explorando esta capacidade, vários processos de separação são possíveis como a produção de Oxigênio de alta pureza, Nitrogênio do ar e separação de p-Xileno de seus isômeros.

O controle do número de seus sítios ácidos, dos tipos de acidez efetivas, tamanho de poros, malha, dimensões de cristalitos, gênese cristalina, relação Si/Al entre outras provocam alterações profundas nas propriedades de adsorção e automaticamente na difusão nos canais da estrutura zeolítica pelos reagentes que dependem diretamente da fenomenologia das adsorções;

Com o conhecimento profundo acerca destas variáveis poderíamos "sintonizar" ("sintonia" fina) o material para uma utilização específica tecnológica. A mudança da relação Si/Al alteraria o tamanho da cela unitária; uma troca iônica com o metal apropriado alteraria a capacidade de adsorção da zeólita; o aumento de temperatura permitiria o acesso de moléculas maiores pelo aumento de poro provocado por elevação das vibrações reticulares [23, 34, 35] . A diminuição do teor de Alumínio, levaria o material a se tornar hidrofóbico e organofílico, e aí ele serviria para a remoção de substâncias orgânicas de soluções aquosas de forma seletiva, com sugestões de aplicações em : a) descafeinação do café, desalcoolização de cervejas e a purificação de sangue humano [23] .

A troca iônica e a impregnação utilizando outros metais, também são perfeitamente factíveis, levando a uma modificação

profunda do campo elétrico no interior dos canais zeolíticos, interferindo dramaticamente em suas propriedades, notadamente na atividade e seletividade [23, 36] .

5 - Atividade Catalítica :

A atividade catalítica das zeólitas é atribuída a presença de sítios ácidos devido aos íons AlO_4^- em toda a sua superfície; a acidez pode ser do tipo Brönsted ou Lewis.

Na zeólita recém sintetizada, o contra-íon Na^+ anula o efeito da carga dos tetraedros AlO_4^- do esqueleto; por troca iônica com solução de íon NH_4^+ , seguido de aquecimento, é gerada a acidez de Brönsted. Aquecendo o material a uma temperatura mais elevada (773 K), a água é removida da estrutura expondo o Alumínio, e portanto gerando a acidez de Lewis. Dependendo da forma de síntese a zeólita pode exibir simultaneamente os dois tipos de acidez, e evidências fortes indicam que as principais propriedades derivadas de sua atividade catalítica só podem ser discutidas a luz das duas espécies de acidez citadas [2, 14, 16, 18, 19, 23, 34, 37-42, 44-61] .

6 - Propriedades de Peneira Molecular :

Parece óbvio para que um processo catalítico ocorra, a necessidade do contato entre reagente e o sítio ativo; uma vez que a maioria dos sítios de um alumino-silicato zeolítico tridimensional estão localizados no interior dos poros, é preciso que este reagente tenha acesso ao sítio. Também espera-se que, o produto formado no processo possa se libertar (dessorção) das cavidades da zeólita; só que tudo isso é governado pelo dimensionamento destes poros, que é denominado : catálise com seletividade de forma-tamanho. Três tipos desta seletividade são possíveis : a) Seleção de reagentes; b) Seleção de produtos e c) Seleção de estado de transição [23, 27] .

7 - Suportação em Zeólitas :

Heterogeneizar um catalisador homogêneo pode parecer incrível pelas vantagens associadas por um e outro lado mas, estes minerais podem dentro de certas condições, acomodar catalisadores homogêneos, desde que passem pelos poros, e por tratamento ulterior aprisioná-los na cavidade, ocluindo parte dos canais; isto levaria a uma gama de possibilidades, resgatando um sem número de processos sintéticos hoje inviabilizados, principalmente por realização em várias etapas e todas com baixo rendimento.

Exemplificando existem hoje processos patenteados de "modernização" da Química de Fischer-Tropsch, onde um complexo hidroxí-amoniaco-carbonilado de Rutênio suportado em zeólitas do tipo Y, é mais eficiente que o processo antigo baseado em catalisadores de Cobre [7-11].

Afora os processos citados, não podemos esquecer a atividade catalítica da zeólita que permaneceria (parcialmente comprometida pelas oclusões) e combinada com o efeito do material suportado, poderia promover reações em uma etapa que, de outra forma seriam escalonadas e com os baixos rendimentos superpostos, inepta.

8 - Zeólitas e Enzimas :

Vários processos de catálise enzimática que ocorrem nos sistemas biológicos, funcionam através de um mecanismo de encaixe molecular, similar às tomadas elétricas tipo macho/fêmea, e criando a especificidade funcional da enzima que não pode reagir com toda uma classe de compostos mas somente, com uma molécula específica que tem acesso pelo encaixe, ao sítio ativo [62-64].

Jogando com as propriedades das zeólitas, poderíamos "sintonizá-las" através de : diâmetro de poros, número de sítios ácidos, tipo de acidez exibida, relação Si/Al, campo elétrico nos canais e outras, de forma que atuassem de forma altamente direcionada para determinados processos, e assim elas funcionariam quase como uma enzima só que, com um grau maior de liberdade.

9 - Zeólitas como Catalisadores Industriais :

A Petroquímica muito tem se beneficiado desde 1962 com a ampla utilização de catalisadores zeolíticos, devido a sua acidez direcionar caminhos de reação através de íons carbônio, tais como o craqueamento de frações pesadas principalmente para a faixa da gasolina [1, 23] .

No processo denominado Hydrocracking, frações inferiores do óleo cru são convertidos em querosene de aviação e óleo diesel, num mecanismo que exige acidez de Brönsted, Lewis e ainda habilidade de transferência de Hidrogênio, propriedades comumente exibidas pelas zeólitas. A função hidrogenação/desidrogenação é proporcionada pelos metais : Co, Ni, W, Pt ou Pd.

Selectoforming, é o nome de outro processo que craqueia n-parafinas para dar principalmente Propano.

Dewaxing é a maneira de obtenção de um óleo lubrificante de boa qualidade, a partir de um óleo pesado de baixas propriedades fluidas [23] .

10 - As Zeólitas Tipo ZSM :

No início da década de 70 apareceu no campo da catálise a zeólita sintética da Mobil Oil Co. [65, 66], que utilizava cátions orgânicos tetralquilamônios precursores estruturais, como aqueles utilizados por Barrer e Denny [25] anteriormente; apresentava uma estrutura tridimensional nova com poros intermediários de 5,5 Å, em adição a outras propriedades importantes já citadas para as zeólitas. Denominada ZSM-5, possuía notória habilidade em isomerização de misturas de Xilenos, produzindo p-Xileno que é matéria-prima do Ácido Tereftálico, o monômero da produção da fibra têxtil Terylene ou Dacron. Sua habilidade em retirar grupos metil de aromáticos, permitiu processos de desproporcionamento de Tolueno que produzia Benzeno e p-Xileno, indiscutivelmente mais valiosos para a Indústria Química.

A novidade da zeólita sintética provocou uma avalanche de

publicações e registros de patentes, e desencadeou uma febre por mais conhecimento do assunto, e no bôjo deste movimento seis zeólitas naturais foram descobertas e mais 30 sintetizadas [3], e surgiram materiais sobre a descrição estrutural da mais famosa das zeólitas sintéticas, a ZSM-5 do staff da Mobil.

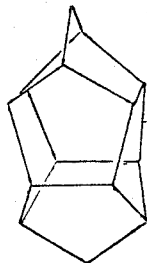
Primeiro Flanigen et al [30] descreveram a silicalite uma zeólita sintética altamente silicosa (Al, só a nível de traços) de fórmula estrutural :



que utilizava na sua preparação os mesmos precursores cátions orgânicos tetralquilamônios utilizados anteriormente [25], que são os mesmos que foram utilizados para síntese de ZSM-5 [65] e ZSM-11 [66]. Flanigen e seu grupo constatarem a organofilicidade, hidrofobicidade, sistema ortorrômbico, grupo espacial Pnma e poros de diâmetro médio de 5,5 Å com sistema de duplos canais interceptados; o material apresentava neutralidade elétrica e poderia ser bem utilizado na descontaminação de água de substâncias orgânicas. O seu mecanismo de cristalização era a clatração de SiO_2 e TPA^+ , descrito por Barrer, R.M.; *Adv. Chem. Ser.*; 121, 1-28 (1973).

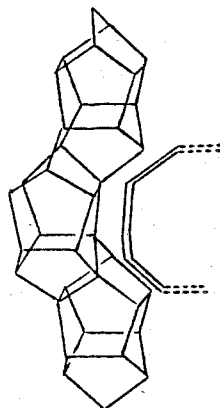
Em seguida Kokotailo et al [29], relataram dados estruturais da ZSM-5, que coincidiam totalmente com os de Flanigen et al [30], acrescentando que o sistema duplo de canais era constituído por forma sinusoidal num eixo e simples no outro. Kokotailo e outro grupo [28], também descreveram a estrutura da ZSM-11 de forma comparativa com a ZSM-5, e as divergências se restringiram ao sistema tetragonal e aos canais que aqui apresentavam formato simples. O grupo espacial também mudou para $I4m2$ e o que era basicamente idêntico era a configuração característica de tipo pentasil, formando a unidade estrutural primária das duas zeólitas [29]. Isso está ilustrado pela figura nº 01, que ainda mostra o encadeamento das unidades pentasil com as "pontes" de Oxigênio que constituem o anel de 10 membros de 5,5 Å; as ZSM e seus sistemas de canais, são mostradas.

Configuração Característica.

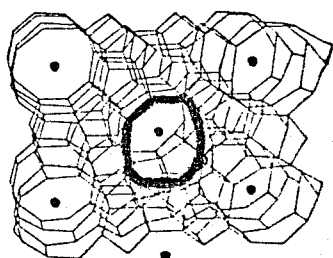


(Cadeia Pentasil)

Ligação em cadeias no ZSM-5.



Obs.: Somente os Átomos "T" são mostrados (Si e Al)



ZSM-5

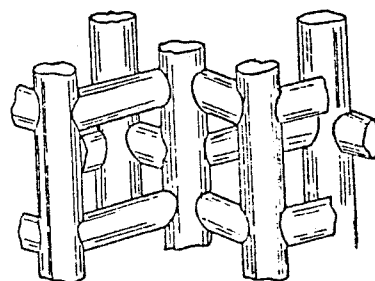
Pnma

8 T₁₋₁₂[1]

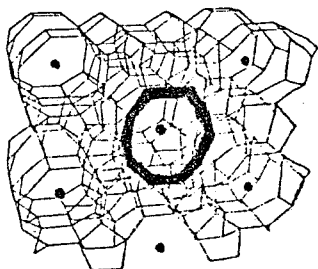


P O R O

Ponto de Vista Eixo [010]



ZSM-5 - Sistema de Canais



ZSM-11

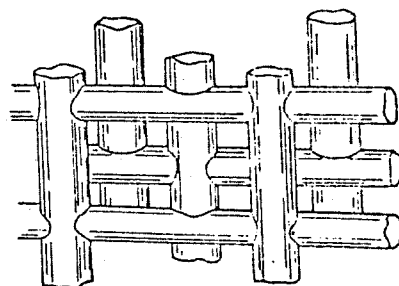
I4m2

16 T₁₋₅[1] 8 T_{6,7}[2]



P O R O

Ponto de Vista Eixo [100]



ZSM-11 - Sistema de Canais

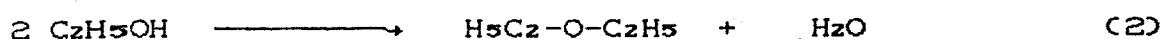
Figura nº 01 - Estrutura dos catalisadores ZSM-5 e ZSM-11.

11 - Conversões de Etanol :

Desde fins do século passado que se conhece a atividade das aluminas na desidratação de Etanol [2, e outras nela citadas] produzindo etileno.

Em 1904 Ipatieff [ibidem] catalisou a desidratação de Etanol usando um óxido misto de sílica e alumina.

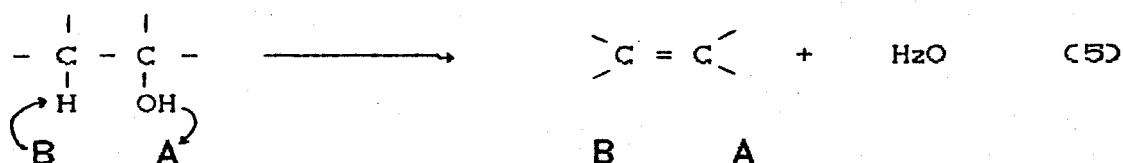
Sabatier e Mailhe [ibidem] descobriram que o óxido de Magnésio não desidrata o álcool mas, provoca sua desidrogenação a acetaldeído e hidrogênio. Isso seria explicado pela acidez da alumina contra a basicidade do MgO ; desde então a acidez/basicidade do catalisador passou a ser utilizada como base de explicações de atividade/seletividade na desidratação de álcoois primários [2]. Em resumo o Etanol proporciona as seguintes reações, dependendo das condições :



11.1 - Desidratação do Etanol :

Existem três mecanismos de eliminação para o processo [67-73] :

a) Mecanismo Bimolecular (E_2) :



A velocidade de reação depende da densidade dos sítios básicos B e da [EtOH]; os sítios ácidos A participam da

A desidratação sobre catalisadores metálicos foi bem estudada e sob $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrou produção de éter dietílico abaixo de 543 K, sendo que etileno começava a aparecer em 523 K.

Propostas de mecanismos surgiram apontando que, o éter produzido na desidratação se divida em dois caminhos :

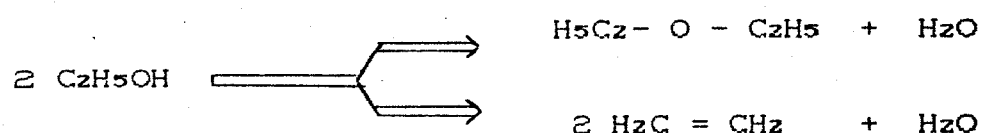
a) $\text{EtOH} + \text{Etileno}$ e b) $\text{Etileno} + \text{água}$.

Ipatieff [2, e outras nela citadas] propôs um mecanismo de superfície, onde aparecia um intermediário etóxido superfície, apoiado hoje por diversos investigadores.

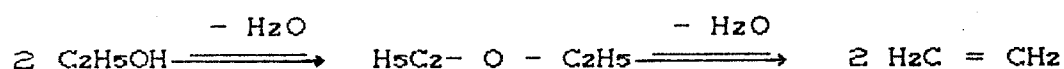
A seletividade da desidratação de EtOH a etileno e Et-O-Et dependeria da estabilidade térmica deste etóxido de superfície.

A influencia dos diferentes metais na estabilização do etóxido foi bastante discutida e os esquemas abaixo resumem a desidratação do Etanol :

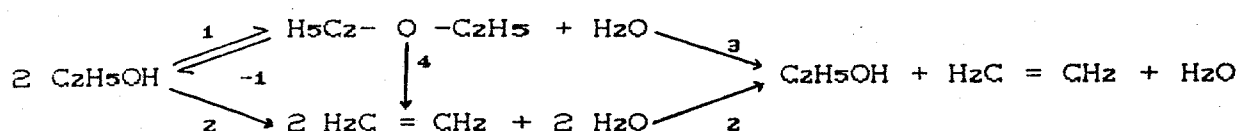
a) Esquema Paralelo :



b) Consecutivo :



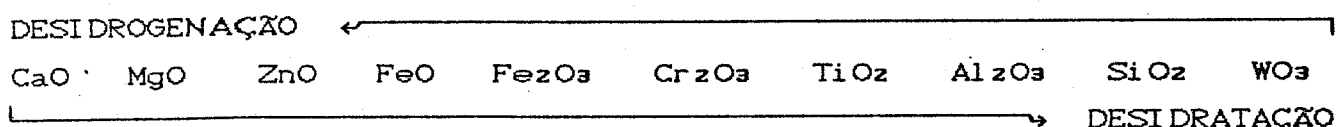
c) Simultâneo :



Este último tem sido geralmente aceito e foi confirmado por análise cinética e estudos utilizando ^{14}C [2] .

11.2 - Desidrogenação de Etanol :

Como visto anteriormente a basicidade dos óxidos catalisadores é responsável pela desidrogenação de álcoois. Aceita-se então que, óxidos de ligações predominantemente iônicas, produzem acetaldeído e água; os de ligações covalentes desidratam o Etanol e aqueles anfóteros como o Cr_2O_3 promovem tanto a desidratação como a desidrogenação. A sequência de atividades proposta [73] para os óxidos metálicos é :



Em geral os catalisadores com pequenas áreas superficiais exibem maior seletividade para a desidrogenação. Vários investigadores presumem que a desidrogenação se processaria nas superfícies planas, enquanto que a desidratação ocorreria no interior de poros, fendas e canais [2] .

O Brasil domina processos de desidrogenação desde a década de 20 operacionalizados por empresas como : Rhodia, Elekeiroz e outras, de forma economicamente competitiva, conforme relatórios técnicos e textos adicionais [2, 3, 74-77] .

11.3 - Hidrocarbonetos de Etanol :

A desidratação catalítica de Etanol sobre zeólitas-cátion-substituídas é inversamente relacionada ao tamanho e estado de valência do cátion. Portanto, a forma $\text{H}^+ - \text{Z}$, é o mais ativo catalisador para a desidratação.

Os processos da Mobil [12-14, 17, 35, 78, 79] pela primeira vez demonstraram a transformação de Metanol em gasolina, sob leito de ZSM-5.

Derouane et al [16] investigaram a conversão de MeOH e EtOH em hidrocarbonetos, e apesar do Etanol possuir Hidrogênio - β , o mecanismo básico envolvido é essencialmente o

mesmo; só que o Etanol desidrata diretamente a etileno sem passar pelo éter como no caso do MeOH.

Chang e Silvestri [18], sugeriram mecanismos sempre passando inicialmente por éteres para a desidratação do MeOH (isto será melhor discutido no item 4 - Mecanismos do Capítulo IV - Resultados e Discussão).

Chen e Reagan [37], propuseram reações autocatalíticas entre MeOH, éter e olefinas, sendo o primeiro passo a alquilação, interagindo o MeOH com a zeólita formando um intermediário reativo como um íon carbônio, que vai atacar a olefina produzindo alcanos e alcenos superiores.

Muitas zeólitas naturais foram testadas para conversão de álcoois tais como : erionita, mordenita, filipsita, chabazita e gmelinita mas, devido aos seus canais retos e estreitos a limitação de acesso de moléculas era muito grande e a desativação rápida, pela difusão em fila simples. Por isso a descoberta da ZSM-5 com canais interceptantes e poro intermediário inaugurou um filão nobre na tecnologia de catalisadores, e arrebatou processos comerciais como : selectoforming [54], dewaxing [42], produção de etilbenzeno [53], desproporcionamento de tolueno [54] e conversão de álcoois em hidrocarbonetos [16,17]. Este último de enorme importância comercial desde quando, a Mobil colocou à disposição o processo M.T.G. que produz gasolina de metanol, ideal para países carentes de recursos energéticos provenientes de petróleo. Existe hoje em funcionamento, uma planta baseada no M.T.G. na Nova Zelândia que é responsável pelo atendimento de 1/3 das necessidades do país [13].

12 - Difusão na Catálise por Zeólitas :

Difusão e transferência de massa são importantes fenômenos em catálise heterogênea [34, 35, 80].

Em testes de bancada normalmente isolamos ou minimizamos estes efeitos para execução dos estudos cinéticos [2]. Contudo, na operação dos processos industriais estas influencias são inevitáveis e devem ser muito bem avaliadas [2, 80].

Na catálise heterogênea deve ser considerada a difusão intracristalina e intercristalina; no caso das zeólitas, a intracristalina tem efeito pronunciado sobre a atividade e seletividade das reações.

Exemplificando, a difusividade de 1-buteno é vários milhares de vezes maior que a dos 2-butenos; a difusividade de trans-2-buteno é cerca de 200 vezes maior que a do cis-2-buteno em zeólita Ca^{2+} -A [2, e outras nela citadas] .

O trabalho valioso de Weisz [53] mostrou que, sob condições catalíticas certas moléculas assumem configurações dinâmicas, como no caso do óleo de amendoim e de milho contendo o triglicerídio de fórmula mínima, $\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6$, que é convertido pela ZSM-5, numa faixa de produtos similares àsquelas provenientes das reações com o MeOH.

13 - Controle de Tráfego Molecular (M.T.C.) :

Derouane e Gabelica [81], propuseram um curioso efeito de seletividade forma-tamanho que, significava a entrada dos reagentes por um determinado canal enquanto que, os produtos se difundiam pelos outros, desta forma prevenindo efeitos de uma contra-difusão com importantes reflexos para os graus de conversão da zeólita. Uma preferência por determinado tipo de canal da zeólita ZSM-5 seria estabelecida em função da forma e do tamanho das moléculas, que seria : a) alifáticos lineares em ambos os tipos de canais; b) isoalifáticos sofreriam restrições estéricas para passar pelos canais sinusoidais; c) aromáticos e alifáticos metil substituídos, teriam preferência de difusão e/ou adsorção nos canais simples.

Chen e Garwood [78], negaram a importância do M.T.C, comparando a ZSM-11 com a -5, constatando não haver dramáticas diferenças em atividade, estabilidade e na distribuição dos produtos de reação uma vez que, o sistema duplo de canais interceptantes da ZSM-11, exibem apenas a forma simples elíptica.

14 - Catálise de Superfície :

Fenômenos citados até aqui, algumas vezes ficam soltos no desenvolvimento desta dissertação e espero aqui sintonizar estes eventos ao tema geral : Catálise de Superfície.

As etapas de um fenômeno do tipo reações químicas de superfície são as seguintes [62-64] :

- 1º) DIFUSÃO, dos reagentes para a superfície.
- 2º) ADSORÇÃO, dos reagentes na superfície.
- 3º) REAÇÃO QUÍMICA, na superfície.
- 4º) DESSORÇÃO, dos produtos da superfície.
- 5º) DIFUSÃO, dos produtos para longe da superfície.

Geralmente as etapas 1 e 5 são mais rápidas e Difusão $\propto T^{-1/2}$; isto significa que, se a temperatura não for vital para o processo catalítico, a difusão pode controlar a reação.

Em geral a cinética de reações de superfície determina que, a reação química (etapa 3), é a determinante de velocidade de reação. A velocidade de reação por sua vez, é diretamente proporcional a fração da superfície aberta (θ); e θ é obtido das isotermas de Langmuir.

15 - Miscelânea :

Procuramos selecionar alguns trabalhos interessantes, dentro da vasta literatura da catálise por zeólitas.

Trabalhos de revisão muito ricos, podem facilmente introduzir o assunto como os de : Jewur [2, 39], Whyte Jr. e Dalla Betta [27], Csicsery [42], Whan [23], Jacobs [21], Spinks [12], Heinemann [82], Rabo [83], Kerr [84], King et al [85], Corma e Wojciechowski [60], Chen e Garwood [78], Palekar e Rajadhyaksha [35].

Revisões sobre catálise heterogênea e processos químicos podem ser feitas em Ciola [68] e Shreve [1].

Perspectivas da Petroquímica se houver um novo embargo internacional de petróleo em Dewitt [15].

Sobre o processo da Mobil, *Methanol to Gasoline* (M.T.G.), os trabalhos de Chang e Silvestri [13] e Chang [14], são recomendados.

Trabalhos em geral cujo interesse se prende à atividade e seletividade com modificações aplicadas ao material tais como : troca iônica, impregnação, ativação por microondas, extrusão, são variadíssimos e principalmente indico : [7-11, 16, 18, 34, 38, 40, 41, 43-46, 49, 52-54, 79, 86-116]

Estudos de propriedades inerentes aos silicatos tais como : acidez, estrutura, basicidade, investigações variadas por I.R. como adsorção, acidez, desativação, decomposição de precursores, cristalização, hidrofobicidade, organofilicidade e outras são tratadas em : [22, 33, 36, 41, 45, 47, 51, 53, 54, 56, 57, 61, 81, 95, 97, 117-119] .

Outras características importantes como : campo elétrico nos canais, difusividade, M.T.C. são encontrados em : [34-36, 42, 78, 80, 81] .

Propostas de mecanismos de reação são encontradas em quase toda a literatura mas, os principais são : [14, 16, 18, 34, 43, 48-50, 52-54, 60, 78, 79, 82, 91, 102, 106, 107, 112-116]

Alguns destes trabalhos sobressaem pela sua aplicação como o de Papparatto et al [109] que apresenta a etilação do Tolueno por ZSM-5 e -11, como ponto de partida em processos de polimerização (poliestireno). Outros pelo seu futurismo, como o de Chan et al [120] que utiliza uma imagem simulada por computador para definição de parâmetros ideais para estudo posterior em Microscopia Eletrônica de Alta Resolução, de uma zeólita do tipo Y na forma de um cluster de Platina contendo 13 átomos do metal; assim antecipadamente poderíamos saber se a detecção do cluster de Pt-Y, por M.E.A.R. seria possível.

III - PARTE EXPERIMENTAL :

III - PARTE EXPERIMENTAL :

1 - Materiais e sua utilização :

1.1 - Reagentes :

- Brometo de Tetrapropilamônio, Fluka, A.G., 98%. (Precursor na síntese do ZSM-5.)
- Brometo de Tetrabutylamônio, Eastman, P.A., 98%. (Precursor na síntese do ZSM-11.)
- Hidróxido de Potássio, Reagen, P.A. (Síntese dos ZSM.)
- Metanol, Merck, P.A., 99%. (Meio reacional para precipitação de KBr, resultante da reação : $TAA^+-Br + KOH$)
- Nitrato de Prata, P.A. (Para preparação de AgO, em rota alternativa da síntese do catalisador, sem utilizar MeOH.)
- Hidróxido de Sódio, P.A. (Síntese do catalisador e do AgO)
- Dióxido de Silício, Merck, P.A. (Síntese do catalisador).
- Nitrato de Amônio, solução 0,1 M. (Para preparar H^+ -ZSM-5)
- Ácido Clorídrico, solução 0,6 M. (Ativação do catalisador)
- Persulfato de Potássio, P.A. (Síntese do AgO.)
- Hidróxido de Alumínio, comercial, Alcominas. (Preparação do $Al(OH)_3$ -Gel.)
- Ácido Sulfúrico, solução 1:1 (Preparação do $Al(OH)_3$ -Gel.)
- Carbonato de Sódio hidratado. (Preparação do $Al(OH)_3$ -Gel.)
- Hidróxido de Amônio, solução 1% (Purificação do AgO.)
- Nitrato de Bário, solução saturada. (Purificação do AgO.)
- Acetato de Sódio hidratado. (Análise de Al.)
- Ácido Clorídrico, solução 1 N. (Análise de Al.)
- Zinco Metálico, em balas, P.A. (Análise de Al.)
- EDTA, forma Naz, QEEL, solução 0,100 M (Análise de Al.)
- Xilenol Orange, solução 0,1%. (Análise de Al.)
- Ério Black-T, dispersão sólida/NaCl, 1%. (Análise de Al.)
- Nitrato de Alumínio hidratado. (Análise de Al.)
- Cloreto de Amônio. (Análise de Al.)
- Hidróxido de Amônio (Análise de Al.)

- Ácido Fluorídrico, Carlo Erba, 40%. (Análise de Si.)
- Ácido Nítrico, solução 1:1. (Análise de Si.)
- Ácido Clorídrico, solução 1:1. (Análise de Superfície Específica; limpeza de celas.)
- Éter de Petróleo, P.A. (Lavagem do reator após reação.)
- Éter Etilico, Aldrich, P.A. (Lavagem do reator após reação)
- Etanol, Aldrich, P.A., seco com CaCl_2 , e refluxado 24 horas, concentração > 95%. (Reagente principal.)

1.2 - Materiais Instrumentais :

- Balança Analítica Mettler - H-54-AR.
- Espectrofotômetro de Infra-vermelho, Perkin-Elmer, modelo 399.
- Espectrofotômetro de Infra-vermelho, Perkin-Elmer, modelo 180.
- Aparelho para Determinação de Superfície Específica de Sólidos Porosos, CG-2000. (Ver detalhamento adiante.)
- Difratorômetro para Determinação de Raio-X de Pó, utilizando radiação de $\text{Cu-K}\alpha$, Phillips. (Ver detalhamento adiante ; os difratogramas foram obtidos por gentileza de : IFGW/Unicamp, FFCL/Unesp/Araraquara e Universidade de Trieste/Itália.)
- Cromatógrafo Gasoso, Hewlett-Packard, modelo 5890, com coluna HP-5 de baixa polaridade, de 25 metros X 0,3 mm de diâmetro interno, Detector de Ionização de Chama. (Ver detalhamento adiante.)
- Sistema de Cromatógrafo Gasoso Acoplado a Espectrômetro de Massa, Informatizado, Digital, somente com Detector de Massa, equipado com Banco de Dados, Hewlett-Packard, modelo 5970, com coluna de quartzo HP-5 recheada com Metil-Fenil-Silicone com 25 metros X 0,3 mm de diâmetro interno. (Ver detalhamento adiante.)
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Protônica, Varian, modelo T-60.

1.2.1 - Determinação de Superfície Específica - CG-2000 :

A amostra foi seca durante 24 horas numa estufa a 773 K sendo colocada num dessecador até o resfriamento total.

As celas do equipamento foram lavadas com solução de HCl 1:1.

O instrumento ficou estabilizando por 120 minutos. Os resultados foram anotados em folha apropriada, [68], e os cálculos foram transcritos; ver nos anexos tabelas n^{os}. 09 e 10, páginas 104 e 105.

1.2.2 - Difratometria de Raio-X de Pó :

A difração de raios-X em sólidos de mesma estrutura cristalina, apesar das variações ocasionadas pela diferença de cristalinidade, parecem no difratograma como impressões digitais uma da outra, pela repetição dos picos e também pela intensidade dos mesmos. A ausência de um determinado pico (secundário) não implica na identificação negativa do material, quando comparado com um difratograma padrão (quando isso é possível.); mas o aparecimento de um pico não previsto poderá significar pelo menos a presença de uma fase não desejada, gerada por síntese defeituosa.

No início trabalhamos sem um difratograma padrão; depois conseguimos através de viagem do Prof. Stein a Trieste, Itália, e colaboração do Prof. Grazziani a obtenção de amostra de ZSM-5 da empresa ENI (Empresa Estatal de Petróleo Italiana), e lá foi feito o difratograma. Até então estávamos trabalhando com os dados de distancias interplanares das patentes dos pesquisadores da Mobil Oil Co. [65, 66].

Utilizamos o equipamento do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física da Unicamp e também o da Unesp de Araraquara. Ver os difratogramas nos anexos figuras n^{os}. 05 e 06, páginas 91 e 92.

1.2.3 - Cromatografia/Espectrometria de Massas :

Primeiramente, trabalhamos com o cromatógrafo HP-5890, com coluna idêntica ao HP-5970 que tem E.M. acoplado e banco de dados NBS, com o objetivo de definir rampa de temperatura programada e outras condições para otimizar a análise. A partir daí iniciamos a operação no outro equipamento, que analisa as amostras com apenas um detetor, de massa, e depois por recursos de sua C.P.U. armazenados em seu disco rígido, constrói os cromatogramas, que juntamente com o espectro, tem as suas informações cruzadas e comparadas com um banco de dados contendo dados sobre 53 mil compostos.

As análises foram feitas numa etapa e os seus dados armazenados em disquetes de 3,5 polegadas; em outra oportunidade os dados foram trabalhados estatisticamente, checados com o Banco de Dados e impresso; os resultados de espectrometria de massa foram comparados com a literatura [121, 122, 123].

1.3 - Vidraria :

- Reatores em Vidro Pirex Microcatalítico, confeccionados conforme modelo. (Ver detalhamento adiante.) - Figuras n^{os}. 02 e 03, páginas 32 e 33.
- Ampolas de vidro neutro de paredes grossas, confeccionados conforme modelo, para síntese do catalisador.
- Seringas de vidro com capacidades de 1, 2 e 5 ml. (Inj. Etanol)
- Dessecadores, utilizados em diversas etapas do trabalho tais como : empelotamento, ativação e nas análises.
- Traps ou frascos coletores em vidro Pirex feitos conforme modelo, com juntas 24 X 40, com capacidade de 400 ml.
- Frascos de Dewar, para resfriamento dos traps que recebem os efluentes do reator, sob temperatura de N₂ líquido.

Não citaremos aqui, os demais materiais de vidraria de natureza seriada e padronizada, utilizados no trabalho por redundância.

1.3.1 - Reatores Microcatalíticos :

Na construção de um reator, temos de ter em mente um grande e complexo conjunto de informações que passam pelo tipo de reação, do catalisador, temperatura, pressão, alimentação, fluxo, carga e descarga do leito catalítico, tempo de operação, perda de carga, enfim um elenco de dados reunindo fenômenos físicos, químicos e seu interfaceamento, que resultam nas sub-áreas : Cinética, Termodinâmica, Operações Unitárias e Processos Químicos.

Muitas decisões foram tomadas consultando bibliografia específica e outras por experimentação, que compreende: confecções de plantas, construção e testagens.

Com o apoio de bibliografia [80, 124] e a construção de uma dezena de modelos, chegamos ao protótipo utilizado no presente trabalho, que é mostrado nas figuras nºs. 02 e 03.

O material dos reatores é vidro Pirex e foram confeccionados dez peças para agilização das corridas, pela carga e descarga do leito dos dez reatores de uma só vez; foram também confeccionadas peças em vidro que ajudavam no manuseio do leito catalítico e se tratavam de bastões de vidro sólido de vários diâmetros e comprimentos, alguns com um achatamento na extremidade para acomodar o leito.

Na entrada do reator, um estrangulamento permite a estabilidade de um septo, normalmente usado em cromatógrafos que, facilita a injeção de Etanol e do gás vetor (Argônio), por intermédio de duas agulhas de aço, descrito em maiores detalhes na figura 02.

O reator é tubular e isotérmico, [124], e funcionou envolto num forno elétrico de resistência Ni-Cr, do tipo abraçadeira que será descrito adiante.

O carregamento do reator foi feito na posição vertical com sua entrada voltada para cima, com o auxílio de pinças de aço, fios de arame e os bastões de vidro já citados; primeiramente colocamos a lã de vidro, depois as pérolas e com auxílio de um pequeno funil de vidro introduzimos o catalisador já ativado, empelotado, classificado e seco. Para finalizar colocamos outra

camada de pérolas e depois novamente lâ de vidro, ficando o reator pronto para a ativação *in situ* sob gás vetor para procedermos a conversão do álcool.

Doraiswamy e Tajbl, [124], e o artigo de Dutton e Mounts (nele citado com o n° 84), classificaram um reator muito semelhante ao deste trabalho como, *Micro-Reator de Contato Variável*, e suas vantagens seriam : a) Admissão de um regime de fluxo simples; b) A temperatura da superfície do catalisador pode ser precisamente controlada, levando a uma operação isotérmica; c) Todas as partes do catalisador são igualmente acessíveis aos reagentes; d) As amostras podem ser obtidas opcionalmente em diversos pontos do reator; e e) Operar com micro-quantidades de catalisador, isto é : (0,01 - 1,00) grama.

1.3.2 - Ampolas para Síntese do Catalisador :

Construídas em vidro neutro e paredes grossas, uma dúzia de ampolas foram construídas com capacidade de 500 ml, gargalo fino e longo (cerca de 15 cm); suas dimensões de corpo eram : 25,0 X 5,0 cm e algumas podiam ser reutilizadas. Outras sofriam desgaste acentuado no ambiente reacional, sendo corroídas, perdendo Silício para o esqueleto do Alumino-silicato que, constitui a estrutura básica da zeólita.

Estas ampolas algumas vezes explodiam por excesso de pressão interna durante o período requerido para a síntese que era de, 6 dias a 443 K ou 9 dias a 423 K, e principalmente devido ao resíduo de Metanol, que ficava na mistura nas primeiras tentativas de obtenção da zeólita. As ampolas a partir daí, eram embrulhadas em tiras de amianto e acomodadas em tubos de cano de tres polegadas de diâmetro, com roscas nas duas extremidades que recebiam "tops" rosqueados.

Uma síntese alternativa sem Metanol, também foi tentada e concluída com sucesso e sem outros incidentes, utilizando o tubo protetor descrito.

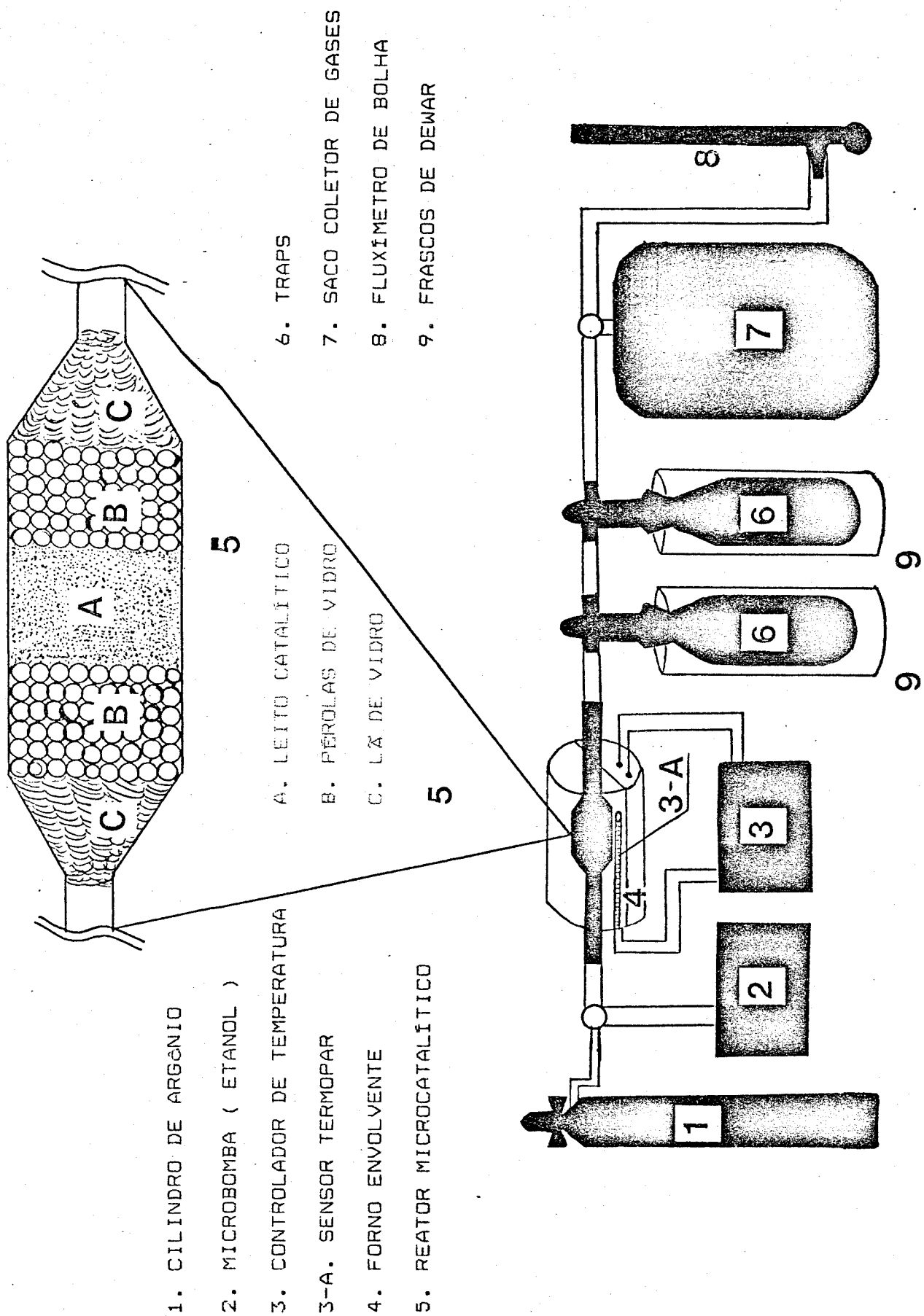


FIG. 02 - Sistema de Reação com Detalhe do Reator e Leito Catalítico.

1. SEPTO

2. ESTRANGULAMENTO PARA ESTABILIZAR O SEPTO

3. AGULHA PARA INJEÇÃO DE GÁS VETOR (ARGÔNIO)

4. AGULHA PARA ALIMENTAÇÃO (ETANOL)

5. LEITO CATALÍTICO

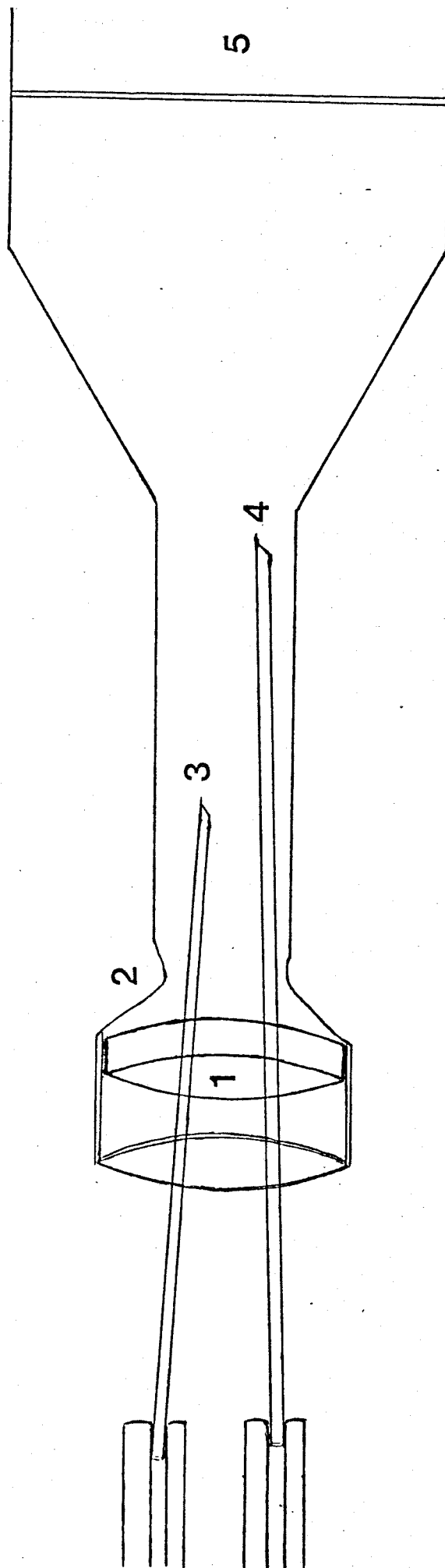


Fig. 03 - Detalhe da Entrada do Reator.

1.4 - Outros Materiais :

- Tubo Protetor de cano d'água, de 40 cm X 3 polegadas, com dois "tops" rosquedados nas extremidades, para conter as ampolas na síntese do catalisador.
- Cadinho de Platina, para análise de Silício.
- Rotavapor para eliminação de solventes voláteis da mistura que ia para a ampola.
- Septos de borracha para a entrada do reator.
- Pérolas de Vidro, para estabilidade mecânica do catalisador e pré-aquecimento/vaporização do reagente injetado.
- Lã de Vidro, para estabilidade das pérolas e como enchimento no micro-reator.
- Estufa, para síntese e secagens em diversos graus.
- Mufla, para calcinações.
- Tubos de aço inox para injeção de Etanol e gás de arraste.
- Forno elétrico de resistência Ni-Cr, tipo abraçadeira com operação por varivolt de 110 Volts. (Ver detalhamento adiante) - Figura nº 04, página 48.
- Pirômetro com controlador de temperatura, com dispositivo automático para comandar o forno (Ver detalhamento adiante).
- Termômetros de Mercúrio, para testes preliminares.
- Nitrogênio, como gás vetor.
- Argônio, como gás vetor.
- Peneiras Granutest de 0,125 e 0,297 mm (respectivamente 115 e 48 mesh-Tyler) para classificação de malha do catalisador após empelotamento (Ver detalhamento adiante).
- Vibrador adaptado de um agitador de frascos, para funcionar como empelotador de catalisador.
- Prato giratório adaptado de uma centrífuga para fins de empelotamento do catalisador. (Ver detalhamento adiante).
- Micro-bomba Funbec, tipo MIU-01, para injeção de Etanol no micro-reator. (Ver detalhamento adiante).

1.4.1 - Forno Elétrico e Controle de Temperatura :

O forno utilizado se encontra descrito na figura nº 04, página 48, e suas dimensões são 11 X 11 X 11 cm. Ele foi confeccionado a partir de um tubo de cimento amianto com 4 polegadas de diâmetro interno e 11 cm de comprimento; no centro da peça um orifício de 3 cm de diâmetro foi cortado para receber o micro-reator, e para melhorar a sua acomodação foi colocado um tubo de cerâmica de uma polegada de diâmetro interno e 11 cm de comprimento. Cacos de tijolos refratários foram usados para rechear o ninho da resistência elétrica, de liga de Níquel-Cromo, nº 30, de 12 ohms.

Para cobrir a resistência foi utilizada uma camada de fibra cerâmica de consistência muito semelhante a da lã de vidro, e finalmente tudo foi recoberto com placas planas retangulares de amianto. Duas dobradiças permitiam o movimento de abrir e fechar para facilitar as operações. O forno de 110 volts ligado a um varivolt, foi ajustado para 70 volts, para que a resposta de aquecimento fosse mais lenta e a subida inercial após seu desligamento fosse minimizada. O varivolt por sua vez era acionado por um controlador de temperatura automático dotado de disjuntor, que respondia em função de um sensor tipo termopar introduzido dentro do forno junto com o reator. (também descrito na figura nº 04-pag. 48). A aferição do sistema foi feita com a utilização de um termômetro de mercúrio de escala -10 a 520°C e na operação do controlador o desvio não chegava a 1°C.

1.4.2 - Peneiras para Classificação de Malha :

O leito catalítico constituído por partículas empelotadas muito grandes, permite um regime de fluxos altos e baixa pressão ou seja, menor perda de carga; mas o contato com o catalisador fica prejudicado. A diminuição do tamanho dos "pellets" resolve o problema de acesso ao catalisador de forma mais eficiente pelo reagente mas, bloqueia o fluxo provocando a subida de pressão no reator e conseqüentemente aumentando a perda de carga.

Weetall, [125], demonstra isso através de gráficos, num experimento com vidro de porosidade controlada, (C.P.G.) variando o "mesh" e estudando as variações de taxa de fluxo com a pressão do sistema.

Utilizando dados de Mole e Whiteside, [43], entre outros e cuidando de respeitar máximos e mínimos de malha, classificamos os catalisadores com duas peneiras, uma de 0,125 e outra de 0,297 mm (mesh-Tyler : 115 e 48, respectivamente), sendo reprocessados os rejeitos, isto é reempelotados e reclassificados, para carga do micro-reator.

1.4.3 - Empelotamento :

No início adaptamos um agitador de frascos para funcionar como empelotador, pela fixação de um prato plástico redondo na caixa móvel; o resultado não foi satisfatório uma vez que, o movimento era apenas axial e a eficiência baixa. Uma nova tentativa foi adaptar um prato giratório a partir de uma centrífuga, que demonstrou ser o movimento circular mais alguma inclinação no equipamento, uma razoável opção para o empelotamento pelo rolamento regular e eficiente do material a velocidades controladas. Testes preliminares foram feitos com uso de substância agregadora, amido, mas como seria uma diluição do material por adição de substância inerte, a idéia foi substituída pelo aumento de umidade do material, sendo depois recalcinado e resfriado em dessecadores.

1.4.4 - Bombeamento de Reagente :

Utilizamos uma micro-bomba desenvolvida pela Funbec, para fins médicos, tais como : administração de insulina, solução de Ferro, anestésicos, quelação, entre outras aplicações, e portanto de precisão apreciável.

O equipamento funciona a 110 volts ou à pilhas, e tem dimensões reduzidas : 10 X 20 X 3 cm, como as de um rádio portátil e também comporta vários tamanhos de seringas. Possui dois modos

de operação, contínuo e intermitente, com algumas dezenas de regulagens de fluxo. Um dispositivo sintetizador de som é acionado, quando o êmbolo da seringa travou ou encerrou o seu curso.

2 - Metodologia :

2.1 - Síntese do Catalisador :

Consultando o trabalho de Mole e Whiteside, [43], e patentes norte-americanas de pesquisadores signatários da Mobil Oil Co., Argauer e Landolt, [65], e Chu [66], preparamos as zeólitas ZSM-5 e ZSM-11.

As sínteses das duas zeólitas são muito semelhantes, e as diferenças serão relatadas no decorrer da descrição.

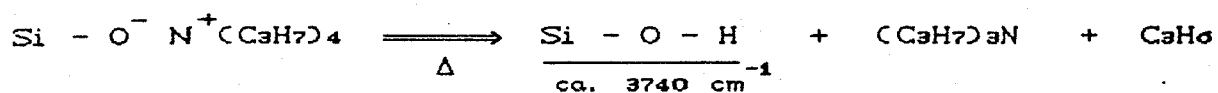
Pesamos a quantidade adequada de Haleto de Tetralquilamônio (TPA-Br para o ZSM-5 e TBA-Br para o ZSM-11) e o dissolvemos num mínimo de Metanol . Reagimos com Hidróxido de Potássio, e recuperamos a base orgânica por filtração à vácuo, descartando o restante. Colocamos a seguir o material no rotavapor para eliminar o álcool residual; na sequencia adicionamos água bi-destillada tratada, e eliminamos ao máximo o CO₂, gaseando com gás inerte (Nz) exaustivamente. Adicionamos Sílica, depois o Hidróxido de Alumínio na forma de um gel e finalmente o Hidróxido de Sódio.

Uma síntese alternativa foi levada a cabo com sucesso, pela utilização de AgO que reagindo com o Haleto de Tetralquilamônio produzia a base orgânica precursora da estrutura zeolítica, além de Brometo de Prata, que era descartado do processo. Toda a mistura foi transferida para a ampola de síntese que foi soldada, para processamento de reação sob pressão autógena, eliminando a utilização de uma autoclave, equipamento que não dispunhamos. A ampola foi acondicionada num tubo protetor de três polegadas de diâmetro, já descrito anteriormente.

A reação foi processada numa estufa, mantida a 443 K por seis dias ou 423 K por nove dias., ao fim dos quais a ampola era

removida e sob resfriamento aberta.

Dessau et al, [57], utilizou F.T.I.R. para mostrar como ocorria a decomposição do precursor orgânico, nesta síntese hidrotérmica e como se formam os sítios silanóis, não ácidos :



O material resultante era lavado com cerca de dois litros de água e secado na estufa a 773 K por 24 horas; aí tínhamos a forma Na⁺-ZSM. Para a obtenção da forma ácida H⁺-ZSM, tratávamos o material exaustivamente com solução de Nitrato de Amônio a 0,1 M, para promover a troca iônica com o Na⁺. A partir daí o material era calcinado entre 813 - 873 K (viável até 1173 K, sem decomposição da zeólita, [65]) e passávamos para a fase de empelotamento, classificação e ativação. O empelotamento e classificação já foram abordados e a ativação será nosso próximo assunto.

Como o nosso objetivo era a obtenção de aromáticos conforme a introdução do presente trabalho, analisando o material de Rajadhyaksha e Anderson, [19], sobre ativação de catalisadores do tipo ZSM-5, selecionamos a opção que mais traduzia nossa aspiração, a preparação designada pelo autor como ZSM-5-H(2), que consistia em tratar a H⁺-ZSM-5 com HCl, 0,6 M sob temperatura ambiente por 24 horas, numa taxa de 38,5 ml de solução por grama de catalisador. No final deste período de tratamento a zeólita era recuperada e seca durante 12 horas a 500 K.

Uma vez ativado, o catalisador era empelotado, classificado, calcinado a 773 K e resfriado em dessecador.

Uma grama deste material era pesada e carregada no micro-reator (veja figura nº 02, pág. 32), conforme já foi descrito, e a corrida podia ser realizada, logo depois de uma ativação *in situ* para eliminação de água e estabilização geral do sistema.

2.2 - Caracterização do Catalisador :

Indispensável para a identificação do material, e possíveis correções de rotas sintéticas, a caracterização por pelo menos dois métodos usualmente aplicados e reconhecidamente aceitos, para aquele determinado material, representam o mínimo exigível para quem lida com o chamado "State of Art".

A caracterização dos catalisadores foram feitas através de : Difratometria de Raio-X de Pó, Espectroscopia de Infra-vermelho, Determinação de Superfície Específica por Isotermas de Adsorção pelo Método B.E.T., e Análise Química.

2.2.1 - Difração de Raio-X :

Quando os raios-X tocam um átomo, eles se difratam de modo proporcional ao número de elétrons extranucleares do átomo.

A lei de difração seguida é denominada, Lei de Bragg e sua expressão é : $\lambda = 2d \sin \theta \Leftrightarrow d = \lambda / 2 \sin \theta = 1,5418 / 2 \sin \theta$.

O valor 1,5418 vem da utilização da radiação de $\text{CuK}\alpha$; e d, é a distância interplanar relacionada com o ângulo θ do raio difratado. Substituindo θ , pelos valores dos picos registrados no difratograma montamos uma tabela que, acrescida dos dados de intensidade relativa nos permite obter quase que uma "impressão digital", a identificação da estrutura cristalina [126].

As primeiras informações estruturais destas zeólitas, surgiram com o trabalho de Flanigen et al, [30], sobre a silicalite que é isoestrutural; Kokotailo et al, [29], publicou dados sobre a estrutura de ZSM-5, e em outro artigo estes mesmos autores dissecaram a ZSM-11 comparativamente a ZSM-5, incluindo difratograma da ZSM-11 [28].

Os resultados desta análise em nosso trabalho, foram positivos, identificando o material, conforme pode ser observado nas figuras n^{os} 05 e 06, págs. 91 e 92 cujos padrões da literatura [28, 65] foram montados juntamente com os nossos registros, para fins de comparação de identidade e cristalinidade.

2.2.2 - Espectroscopia de Infra-vermelho :

Coudurier et al, [127], apresentou a proposta corroborada por dados experimentais que através da Espectroscopia de Infra-vermelho Reticular na faixa de $400-1200\text{ cm}^{-1}$, existiria a possibilidade de identificação de uma estrutura zeolítica de outros silicatos.

As absorções próximas a 1100 , 700 e 450 cm^{-1} são assinaladas por vibrações internas do Silício e do tetraedro AlO_4^- comumente observadas em sílica e quartzo. As bandas na faixa $650-500\text{ cm}^{-1}$ seriam devidas a presença de duplos anéis de tetraedros no retículo cristalino, conforme a correlação de Flanigen-Khatami-Szymanski [127 e outras nela citadas].

Através de uma razão de densidades óticas entre as bandas 550 e 450 cm^{-1} era sugerido um critério de cristalinidade e identificação das amostras (ZSM-5, duas ZSM-11, ZK-19 - - Philipsita, SiO_2 , Zeolon e ZY.), em torno de $0,7$ para a ZSM-5 e $0,6$ para a ZSM-11 sendo que, outros silicatos não zeolíticos apresentariam valores bem abaixo de $0,6$; a presença da sílica amorfa, isto é, baixa cristalinidade, reduz os valores citados.

A sugestão valiosa contudo é que, a presença da banda de 550 cm^{-1} em adição a de 450 cm^{-1} , sem sombra de dúvidas significaria identificação positiva de estrutura zeolítica mesmo que, os difratogramas de Raio-X de Pó exibissem um registro pobre em picos e de fracas intensidades. Por outro lado, a ausência da banda 550 cm^{-1} decididamente significaria que a zeólita não foi formada.

Alinhado com esta linha de argumentação, nossos espectros evidenciaram positivamente a formação de zeólitas ZSM-5 e ZSM-11, conforme figuras 07 e 08, páginas 93 e 94, e os resultados de D.O. foram :

Tabela 01 - Densidades Óticas de Zeólitas (dados de I.R.) :

Dados de Coudurier et al [127]: Dados deste trabalho :		
ZSM-5	0,72	0,47
ZSM-11(1)	0,60	0,64
ZSM-11(2)	0,41	----

A ZSM-11(2) foi preparada propositalmente com má cristalização para comparação com as outras amostras, estudando a dependência da análise de Difração de Raio-X na identificação.

Os resultados mostraram baixa cristalinidade para a ZSM-5 do presente trabalho, só que esta conclusão é contraditória com os nossos dados de Difractometria, que apontam para uma cristalização apreciável; e mesmo considerando que este critério de razão das absorbâncias (D.O.) seja inequívoco, não existe comprometimento da atividade do catalisador uma vez que, no mesmo trabalho citado [127], testes de adsorção de n-hexano comprovam que os valores baixos de D.O. não interfeririam dramaticamente na atividade. Já para a ZSM-11, os resultados foram dentro da previsão.

2.2.3 - Superfície Específica/Isotermas de Adsorção BET :

O acesso à superfície catalítica dos reagentes gasosos é extremamente importante na seleção dos materiais sólidos que funcionarão como catalisadores para reações heterogêneas. Seria desejável a maior área possível para previsão de um máximo de conversão dos reagentes, só que os materiais não apresentam homogeneidade na distribuição dos sítios ativos, por toda extensão de sua estrutura; nesse caso a atividade seria diretamente proporcional à área de superfície exposta ao adsorvato, o que não é em geral observado.

As aplicações das medidas de área são variadas e cruciais no ponto de vista da aplicação eficiente do catalisador num processo industrial; o estudo da desativação do catalisador por

envenenamento e fatores térmicos, ou mesmo a atividade como suporte de promotores, também são monitoradas por medições de área específica. Tratamos de uma medida associada diretamente a predição do desempenho do material e a definição da função da superfície na reação heterogênea gasosa [68, 128].

Os ensaios a temperaturas constantes são os testes experimentais mais utilizados para obtenção das isotermas de adsorção, dados vitais para análise da fenomenologia das adsorções na interfase sólido-gás.

As isotermas relacionam a quantidade adsorvida por unidade de adsorvente sob temperatura constante. Podem ocorrer adsorções físicas e químicas sendo que, a última é bem mais complexa demandando maior energia, sendo mais forte e com energia de ativação mais elevada; ocorre mais em monocamadas e sua dessorção é mais difícil e complicada por transformações químicas.

Os adsorventes porosos sofrem ainda o efeito da condensação capilar, e isto traduz a enorme sobreposição de fenômenos sendo que, a sua forma e interpretação podem resultar em grande complexidade.

As famílias de isotermas de adsorção de Brunauer, explicam um grande elenco de casos mas, não esgotam as possibilidades como no caso da adsorção de Criptônio a 90 K sobre Carbone grafitizado a 3000 K.

Langmuir admitiu que a superfície do sólido consiste num certo número de sítios ativos para adsorção, considerando vários fatores tais como : a) Que a velocidade de dessorção do gás seja proporcional ao número de sítios ocupados; b) A fração de área coberta pelo gás adsorvido; c) A constante de equilíbrio ($K = K_a/K_d$, pela abordagem de Boer); d) Que a adsorção ocorra em monocamada; e) A quantidade adsorvida é proporcional à pressão quando esta for baixa, atingindo valor máximo para pressões elevadas, resultando na expressão :

$$P / \nu = 1 / K \nu_m + P / \nu_m \quad [\text{Eq. 3-1}]$$

Onde: P = Pressão; ν = Quantidade adsorvida sob P ; K = Constante de equilíbrio; ν_m = Quantidade adsorvida necessária para formar uma monocamada.

Para medir a validade das isotermas de Langmuir (Tipo I de Brunauer), o gráfico de P/ν em função de P deve ser uma reta, cujo coeficiente angular é: $1/\nu_m$ e a intersecção com o eixo das ordenadas é $1/(K \nu_m)$ [129, 130].

Brunauer, Emmett e Teller, estenderam o tratamento de Langmuir, para o caso da adsorção em multicamadas, o chamado Método B.E.T.. Este modelo admite que: a) Sobre cada camada adsorvida, outra pode formar-se; b) A equação de Langmuir é aplicável a cada camada; c) O calor de adsorção da primeira camada pode ter um valor especial mas, os relativos a outras camadas é igual ao calor de vaporização do adsorvato líquido; d) A evaporação ou a condensação só se dá em camadas expostas.

A expressão resultante é:

$$P / \nu (P_0 - P) = 1 / \nu_m c + (c-1) / \nu_m c \cdot P / P_0 \quad [\text{Eq. 3-2}]$$

Onde: P_0 = Pressão de saturação de N_2 (D);

c = Constante relativa a energia de condensação;

Obs.: Os demais termos já foram definidos na [Eq. 3-1].

A [Eq. 3-2] representa uma reta onde podemos calcular ν_m e c a partir do coeficiente angular, $1/(\nu_m \cdot c)$ e da intersecção com o eixo das ordenadas, $(c-1)/\nu_m \cdot c$ [131].

Utilizamos o Aparelho para Determinação de Superfície Específica de Sólidos Porosos CG-2000, que é uma técnica cromatográfica sendo que, a amostra ocupa o lugar da coluna e a fase móvel será constituída por N_2 (g) sob pressões controladas; o detetor é de condutividade térmica e os circuitos convencionais empregados para este fim. A adsorção do gás pela amostra mantida na temperatura do N_2 (D), (77 K), se traduz por um pico do cromatograma; atingido o equilíbrio a pena retorna a posição normal, e aí retira-se o frasco Dewar contendo o N_2 (D) provocando a dessorção do N_2 (g) anteriormente adsorvido, o que se verifica pela formação de um pico contrário ao primeiro. Sob condições

controladas especiais as áreas destes picos são proporcionais às quantidades adsorvidas ou dessorvidas [68].

Tabela n° 02- Áreas Superficiais Específicas (CG-2000) ($m^2.g^{-1}$)

Resultados de literatura :		Deste trabalho :
ZSM-5	299,00 ⁽¹⁾	311,82
ZSM-11	-----	241,48
SiO ₂	300,00 - 800,00 ⁽²⁾	-----

obs. (1) Referência [65].

(2) Boudart, M.; Chemical Technology, 370 (1974).

O valor obtido para a ZSM-5 apareceu dentro do limite de 10%, (4,29%), [68], sendo portanto uma identificação positiva.

Para a ZSM-11 não temos o dado de literatura, e a sílica aparece para comparação com os alumino-silicatos, mostrando que o aumento de complexidade de uma estrutura cristalina tridimensional paga o seu preço, em área, em relação a um material amorfo.

2.2.4 - Análises Químicas :

A importância do conhecimento da concentração de certos elementos nas zeólitas, aponta muitas vezes respostas para questões relativas a sua atividade catalítica. Para citar alguns exemplos, a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ou Si/Al) é fundamental para estudarmos o caráter hidrofílico ou hidrofóbico da zeólita [51, 53], o número de sítios ácidos [23], e o tipo de acidez exibida [48].

O teor de Sódio (contra-íon), direciona a atividade do catalisador, comprovado por testes de conversão, com enfoque na seletividade de produtos. A concentração de Alumínio, pode determinar troca de simetria entre uma estrutura aparentemente ortorrômbica e simetria monoclinica [132] .

Para que pudéssemos avaliar estas propriedades citadas, fizemos as seguintes análises : a) Gravimetria para o Silício; b) Retro-titulação complexométrica para determinação de Alumínio; c) Análises por Espectrofotometria de Absorção Atômica para informar o teor de : Sódio, Ferro e Potássio, respectivamente em termos de Na_2O , Fe_2O_3 e K_2O , e ainda confirmar as análises anteriores de Silício e Alumínio, em termos de SiO_2 e Al_2O_3 .

2.2.4.1 - Análise de Silício :

Tratamos quantidade previamente seca e pesada de material que foi transferida para um cadinho de Platina tarado, com Ácido Nítrico 1:1, e Ácido Fluorídrico 40%, P.A.; sob aquecimento lento e controlado, em capela, vaporizamos o Haleto de Silício formado até a secura. Repetimos o tratamento várias vezes para eliminação completa da sílica.

O método é gravimétrico e portanto sujeito às falhas específicas deste tipo de análise.

No final o material é levado por algumas horas a estufa mantida em 373 K, sendo depois resfriado em dessecador e pesado.

Este método é denominado "Perda ao Fogo", retirado de IPT-BR-SP - Métodos de Análises Químicas Adotadas no IPT - n° 771 Santini, P.; Moro, S.L.; 48 (1967).

2.2.4.2 - Análise de Alumínio :

De Flaschka, [133], e outras referências retiramos métodos de análise de Alumínio, ambos envolvendo retro-titulações complexométricas (E.D.T.A.), uma utilizando o indicador Xilenol Orange (derivado de Vermelho de Cresol) em meio ácido tamponado e a outra com o tradicional Ério-Black-T em meio básico.

O E.D.T.A. na forma sódica foi preparado e padronizado por solução de Zinco padrão.

A análise com indicador XO ocorreu tamponada a pH = 5,0; a outra com Ério-T sob tampão a pH = 10,0. Em ambas fizemos uso de solução padrão de Zinco para determinação do excesso de E.D.T.A., que por diferença forneceu o teor de Alumínio na amostra.

Resumindo : Método "A" - Adicionamos à solução de amostra o tampão 5,0 e o XO (solução aquosa a 0,1%), e imediatamente apareceu a coloração vermelho ou violeta do complexo M-XO; adicionamos excesso de E.D.T.A. e a solução vira para amarelo-limão. Titulamos o excesso do complexante com solução de Zinco padrão.

Método "B" : Adicionamos à solução de amostra o Büffer 10,0 e o Ério-T (solução sólida a 1% em NaCl); adicionamos E.D.T.A. em excesso e titulamos com solução de Zinco padrão, até a viragem de azul-esverdeado para o vermelho.

Bibby et al, [132], publicaram um interessante artigo onde a determinação do teor de Alumínio em ZSM-5, é feita pela análise de picos de Difração de Raio-X de Pó. Um importante enriquecimento é a constatação da presença de heterogeneidade na distribuição do Alumínio na estrutura zeolítica, que são fases cristalinas mais ricas, ou não, em Alumínio, coexistindo com o ambiente zeolítico, e não raras vezes manifestando desvios na atividade catalítica. Este fato tem preocupado os responsáveis pela aplicação do catalisador nos processos

industriais, uma vez que a reprodutibilidade de estrutura está em sintonia com a atividade, e deve ser realizável ou então, inviabilizaria a aplicação do referido material.

Análises adicionais utilizando Espectrofotometria de Absorção Atômica para determinação do teor de contra-íons tais como : Na^+ , Fe^{3+} , e K^+ foram realizadas e a oportunidade de checar as análises de SiO_2 e de Al_2O_3 não foi perdida.

Os resultados finais foram os seguintes :

Tabela n° 03- Análises Químicas de Componentes de Zeólitas (%) :

(*) Amostra ⁽¹⁾	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	K_2O
1. ZSM-5	79,7	4,70	1,20 ⁽³⁾	0,18	0,34
2. ZSM-5 ⁽²⁾	90,8	4,17	0,15 ⁽⁴⁾	0,13	0,01
3. ZSM-11	76,5	5,42	0,31	0,15	0,11
4. ZSM-11 ⁽²⁾	83,2	4,29	0,23	0,12	0,06

Obs. (1) Todas na forma H^+ -ZSM, conforme Mole e Whiteside, [43]

(2) Ativadas com HCl , conforme Rajadhyaksha e Anderson, [19]

(3) Contra-íon Na^+ parcialmente trocado por H^+ por tratamento com Nitrato de Amônio, a 0,1 M.

(4) Ativação com HCl reduziu dramaticamente o teor de Na^+ .

(*) Exclusive a água.

Notou-se aqui a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na faixa de 14-22 (ver tabela 05, pág. 56) dentro dos valores registrados nas patentes, [65, 66], e em dezenas de outros trabalhos posteriores, que sinalizam para uma faixa desta relação da ordem de 6-50.

2.3 - Testes de Conversão :

Nas figuras de números : 02, 03 e 04, páginas 32, 33 e 48 podemos observar o sistema de reação, detalhe do micro-reator e forno envolvente com detalhe de operação, desenvolvidos para o trabalho descrito nesta dissertação.

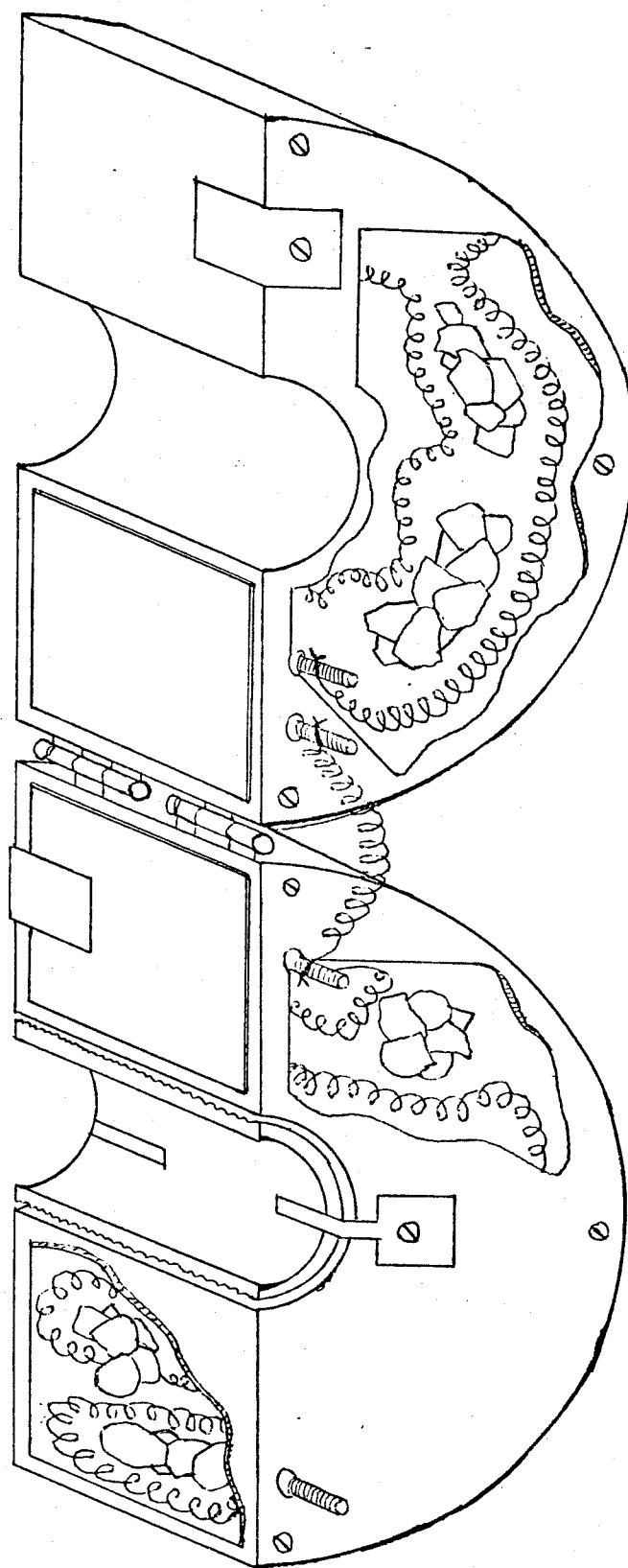
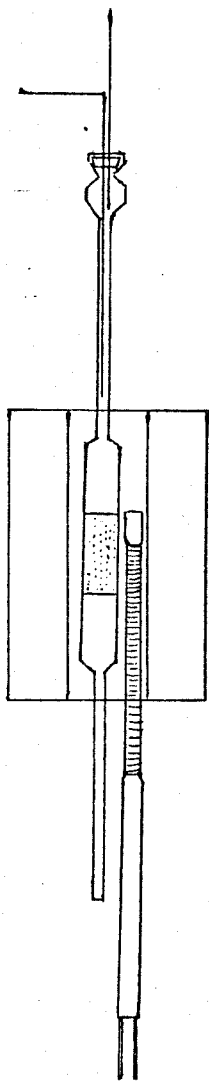


Fig. 04- Forno Envolvente Tipo Abraçadeira ou "Sanduiche" e Detalhe da Situação do Forno em Operação.

O sistema de reação foi desenvolvido apoiado nos trabalhos de Costa, [134] e de Rondini et al, [135], muito embasamento teórico veio de Ciola, [68], e dados valiosos sobre micro-reatores, leitos empacotados, reações da petroquímica foram resgatados de Carberry e Butt, [80], Doraiswamy e Tajbl, [124], e Paparatto et al, [109].

O funcionamento do conjunto é simples e automatizado; uma vez carregado o reator, é acondicionado no interior do forno envolvente, conectamos os "traps" (juntas 24x40) na linha e os mergulhamos nos frascos Dewar contendo Nitrogênio líquido; caso programemos recolhimento de gases produtos de reação, conectamos também o saco duplo de polietileno dotado de válvula de latão; na sequencia ligamos o gás de arraste e ajustamos o controlador de temperatura para a temperatura desejada. O sistema fica purgando e estabilizando as condições por 40 a 60 minutos, e uma quantidade considerável de água é condensada na linha. Ligamos a micro-bomba ajustada conforme nossa necessidade, e o Etanol tem acesso pela agulha de aço até um ponto profundo do reator, muito próximo da ação da resistência do forno e vaporiza-se imediatamente.

Ao final de 60 a 90 minutos de operação desligamos a alimentação e mantemos por um tempo adicional o forno e o gás de arraste nas mesmas condições; depois cuidadosamente e lentamente procedemos ao descongelamento dos "traps", lavamos os dois com um solvente puro pré-testado em CG/MS (Éter Etílico) e armazenamos os produtos para análises [104, 106].

2.3.1 - Evidencias de Conversão :

Para teste preliminar de atividade do catalisador, preparamos o sistema com N_2 como gás de arraste a 6 ml. min^{-1} e mantivemos o sistema estabilizando por uma hora; a velocidade espacial (WHSV) foi ajustada em $0,7 \text{ h}^{-1}$ e a temperatura do forno a 573 K, sob pressão atmosférica. Estas condições de reação foram estabelecidas com o objetivo de converter totalmente o Etanol, pelo longo tempo de trânsito sobre o leito empacotado, e

foram apoiadas nas referências [16, 34, 43]. O sistema operou por três horas.

Os produtos de reação da fase líquida, trapeados sob Nitrogênio líquido (77 K), foram analisados por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear Protônica e Infra-vermelho, com o objetivo único de evidenciar a conversão total do reagente [93]. O espectro de R.M.N.-¹H, comparado com o padrão Sadtler para o Etanol, revelou evidência positiva de conversão pelo desaparecimento do singlete a 2,58 ppm e o quadruplete a 3,70 ppm (Fig. n° 09, pág. 95). O espectro de I.R. revelou conversão pela inexistência de bandas de : 440, 890, 1050, 1100, 1280, e 1460 cm⁻¹ (Fig. n° 10, pág. 96), conforme CRC's Handbook of Standard Spectra.

2.3.2 - Condições de Reação :

Efetuamos um estudo variando as condições de temperatura, alimentação (WHSV), e o fluxo foi mantido constante, tendo o Argônio sido utilizado como gás vetor carregando os efluentes a 8 ml.min⁻¹ [18].

Fizemos cinco corridas com o catalisador ZSM-5 e igual quantidade com o ZSM-11.

A tabela abaixo, resume as condições controladas das corridas :

Tabela 04 - Condições Controladas de Corridas :

Amostra :	Catalisador :	Temperatura (K) :	W.H.S.V. (h^{-1}) (*)
A	ZSM-5	623	0,74
B	ZSM-5	673	0,74
C	ZSM-5	723	0,74
D	ZSM-5	673	1,11
E	ZSM-5	673	1,48
F	ZSM-11	623	0,74
G	ZSM-11	673	0,74
H	ZSM-11	723	0,74
I	ZSM-11	673	1,11
J	ZSM-11	673	1,48

(*) = Weight Hourly Space Velocity $\approx$ Velocidade Espacial e/ou Alimentação; corresponde a massa do reagente (g) por grama de catalisador, por hora. (Unidade : $hora^{-1}$).

Na tabela acima observamos que, as amostras : A, B e C foram obtidas com temperatura variável e alimentação constante; idem para F, G e H. As amostras : D, E e J foram obtidas a temperatura constante e alimentação variável; idem para G, I e J.

A velocidade espacial 0,74 corresponde a um volume bombeado de reagente a uma taxa de $1,0 \text{ ml.h}^{-1}$ [103].

2.3.3 - Regeneração do Catalisador :

Durante os ensaios preliminares de evidências de conversão do reagente [93], e também sob condições de temperatura e alimentação controladas numa segunda fase do projeto [103], observamos logo no primeiro quarto de hora de operação, o aspecto amarelado da parte superficial do leito catalítico, indicando a coqueificação. Terminada a corrida, e desmontado o

leito, pudemos observar que a região em contato com o vidro do micro-reator apresentava coloração marrom, e o material que estava alojado mais no interior, tons de bege claro. A evidência era notória, o coque estava sendo formado mais na superfície apontando a existência de um gradiente de temperatura.

Em contato pessoal com Souza, P.H.G., um dos autores do trabalho [136], apresentado na 40^a Reunião Anual da S.B.P.C., pude me inteirar que os reatores utilizados em seu projeto, possuíam um desenho que permitia a passagem da resistência elétrica de maneira bem eficiente, não permitindo gradientes; o reator era totalmente rodeado pelo elemento aquecedor, reduzindo consequentemente a ocorrência de regiões com temperaturas diversas e assim heterogeneidade no ambiente reacional.

Csicsery, [42], afirmou que a zeólita ZSM-5 por absoluta falta de espaço, uma vez que possui poros intermediários ($\approx 5 \text{ \AA}$), restringe a polimerização de precursores do carvão.

Na ausência de Hidrogênio e metais agentes de hidrogenação, a coqueificação quase não ocorre no catalisador ZSM-5 [42, 54].

A regeneração na maioria dos casos, contempla estes catalisadores com uma atividade adicional, acima dos valores manifestados, quando da primeira utilização.

Magnoux et al. [137], mostrou que a desativação começa pela oclusão dos sítios ácidos locados nas intersecções dos canais por alquilaromáticos com um ou dois anéis; em seguida moléculas mais volumosas geradas lentamente também nos sítios ácidos externos, ou de preferência pelo crescimento das moléculas do carvão localizadas sobre os sítios ácidos próximos da superfície externa, bloqueiam os poros. A formação do coque na superfície externa já foi observada durante o processo M.T.G..

Um interessante trabalho de Sexton et al. [138], mostrou através de análises de Espectroscopia Fotoeletrônica de Raio-X, que indubitavelmente o enchimento dos poros com carvão, precedia a deposição na superfície da ZSM-5; até $> 8\%$ de coque não é observada deposição superficial, de 8 a 12% uma ou duas monocamadas são depositadas na superfície, e o processo de oclusão

dos poros continua, e > 15% de coque os poros estão completos e a parte externa passa a acumular carvão.

Regeneramos os catalisadores ZSM-5 e -11, por tratamento térmico a 773 K em mufla, seguido de nova ativação, conforme [19]. O catalisador a seguir foi novamente, empelotado, classificado, seco e resfriado; testes adicionais de conversão foram realizados de acordo com o item 2.3.1 .

Ficou evidenciada mais uma vez a conversão total do Etanol, através de regeneração simples e não dispendiosa.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO :

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO :

A nossa proposta inicial foi a preparação das zeólitas, sua caracterização, testes preliminares de sua atividade catalítica (o que denominei : Evidências de Conversão) e finalmente um estudo cinético envolvendo, variação de temperatura e alimentação.

1 - Preparação e Caracterização de ZSM-5 e ZSM-11 :

Não existem dúvidas que obtivemos sucesso na síntese hidrotérmica das zeólitas, realizada em ampolas de vidro sob pressão autógena. As caracterizações através de Difractometria de Raio-X de Pó, Superfície Específica, Espectroscopia de Infra-vermelho e Análise Química corroboraram o êxito desta síntese.

A análise de Raio-X, mostra identificação positiva pelo número de bandas coincidentes com o padrão (Figs. n^{os}. 05 e 06, pág. 91 e 92) as intensidades relativas também são concordantes.

O espectro de Infra-vermelho, apresenta a banda estrutural característica de 550 cm^{-1} , em adição a outra de 450 cm^{-1} , ou seja não há dúvida que os materiais sintetizados apresentam estrutura zeolítica (Figs. 07 e 08, págs. 93 e 94); a relação de densidades óticas que foi sugerida para analisar a cristalinidade, em nosso trabalho apresentou bons resultados para a ZSM-11 e ruins para a ZSM-5, embora os difratogramas de Raio-X contradigam este dado, pelo bom padrão de bandas conseguido.

Os dados de Superfície Específica, estão em sintonia com os da patente de Argauer & Landolt [65], mas a evolução das gêneses cristalinas dos alumino-silicatos pelo uso de equipamentos mais sofisticados, e.g. autoclaves com agitação e ainda acompanhamento por Microscopia Eletrônica de Varredura, [38], das várias fases da gênese, pela interrupção do processo, permitem que se obtenha hoje valores para área da ordem de $400\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, para a zeólita ZSM-5.

A Análise Química, pode ser agilmente avaliada pela tabela abaixo :

Tabela nº 05 - Relações dos Óxidos Componentes de Zeólitas :

Amostra ⁽¹⁾	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ :	Na ₂ O/SiO ₂ :	Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ :	K ₂ O/SiO ₂ :
1) ZSM-5	16,96	$15,05 \cdot 10^{-3}$	$2,26 \cdot 10^{-3}$	$4,27 \cdot 10^{-3}$
2) ZSM-5 ⁽²⁾	21,77	$1,65 \cdot 10^{-3}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$
3) ZSM-11	14,11	$4,05 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$
4) ZSM-11 ⁽²⁾	19,39	$2,76 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$	$7,20 \cdot 10^{-4}$

Obs. : (1) Todas inicialmente na forma H⁺ - ZSM-5, conforme Mole e Whiteside, [43].

(2) Zeólitas ativadas com HCl, conforme Rajadhyaksha e Anderson, [19].

Podemos observar que as amostras 1 e 2 apresentaram relações SiO₂/Al₂O₃ diferentes pelo teor mais elevado de SiO₂ na 2, e Al₂O₃ na 1 (veja tabela nº 03, pág. 47), isto justifica a relação bem maior da amostra 2; a ativação do catalisador, [19] utilizando HCl causou uma desaluminação nas zeólitas, que diminui a sua acidez e sua hidrofiliçidade mas, aumentou sua seletividade.

O mesmo pode ser observado para as amostras 3 e 4 de ZSM-11.

A ativação também removeu os contra-ions presentes no material, pois afinal o tratamento com Nitrato de Amônio (amostras 1 e 3), e a ativação com HCl (amostras 2 e 4), transformaram os catalisadores na forma H⁺ - ZSM. O teor destes contra-ions se reduzem a uma concentração muito baixa, e o efeito da ativação ressaltou ainda mais este aspecto, como no caso das amostras 1 e 2 a relação Na₂O/SiO₂, diminuiu nove vezes, e a K₂O/SiO₂, diminuiu trinta e oito vezes !

2 - Testes Preliminares e Regeneração :

Os testes que evidenciaram a atividade catalítica das zeólitas na conversão do Etanol, já foram comentados e as figuras números 09 e 10, pág. 95 e 96, mostram os espectros de RMN-¹H e de Infra-vermelho, onde as bandas características do Etanol não apareceram nos registros, e assim entendemos serem estas evidências de conversão positiva de Etanol através de ZSM-5 e ZSM-11.

Este mesmo teste foi repetido no caso das regenerações dos catalisadores utilizados nas reações de conversão de Etanol, principalmente pela sua simplicidade e rapidez, e a regeneração revelou-se fácil, não dispendiosa, e com efeitos de melhoria nas atividades dos catalisadores, se comparados com a sua primeira utilização.

3 - Reações Sob Condições Controladas :

As amostras de denominação : A a J, (tabela nº 04, pág. 51) foram obtidas como produto de conversão de Etanol, recolhidos em "traps" a 77 K, sob condições de temperatura e alimentação variáveis.

As tabelas a seguir encerram dados de análise realizadas por C.G./M.S. :

A escolha do tipo de ativação já nos remetia a uma produção apreciável de hidrocarbonetos aromáticos [19].

As condições escolhidas de temperatura acima de 573 K eram as mais indicadas para a obtenção de aromáticos [13, 14, 110].

Analisando os dados das tabelas, locamos quatro gráficos, dois de produtos (m%) versus temperatura , um de cada catalisador ; e mais dois de produtos (m%) versus velocidade espacial (W.H.S.V.).

Passamos agora a análise dos gráficos. Podemos observar que, o aumento de temperatura incrementa a produção de Tolueno e Xilenos de um modo geral (Gráficos n^{os}. 01, a 04, páginas 60, a 63,); nestes regimes de temperaturas mais elevados nota-se que, cai a produção de produtos mais pesados em geral.

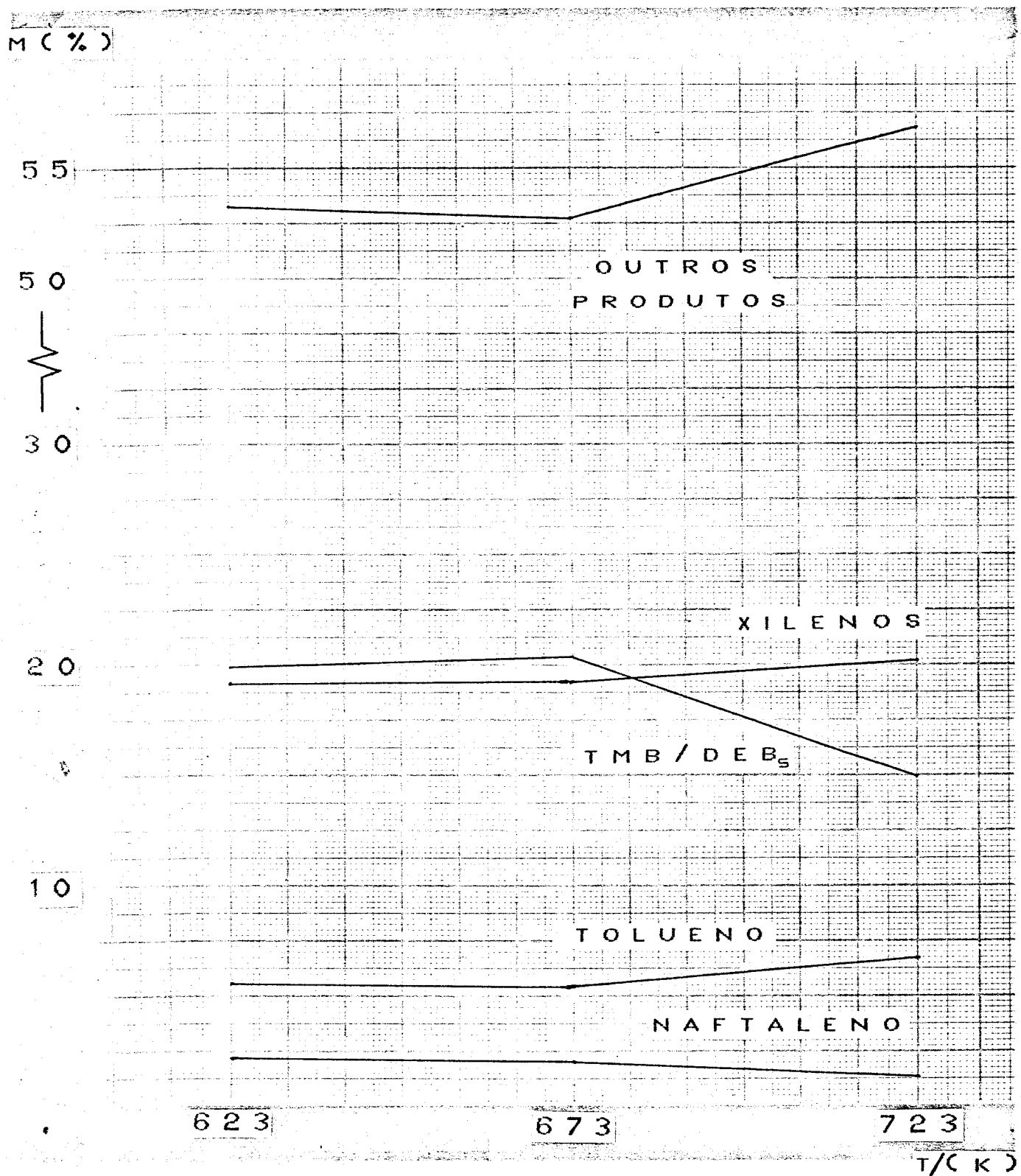


Gráfico nº 01 - Resultados em Função da Temperatura - ZSM-5

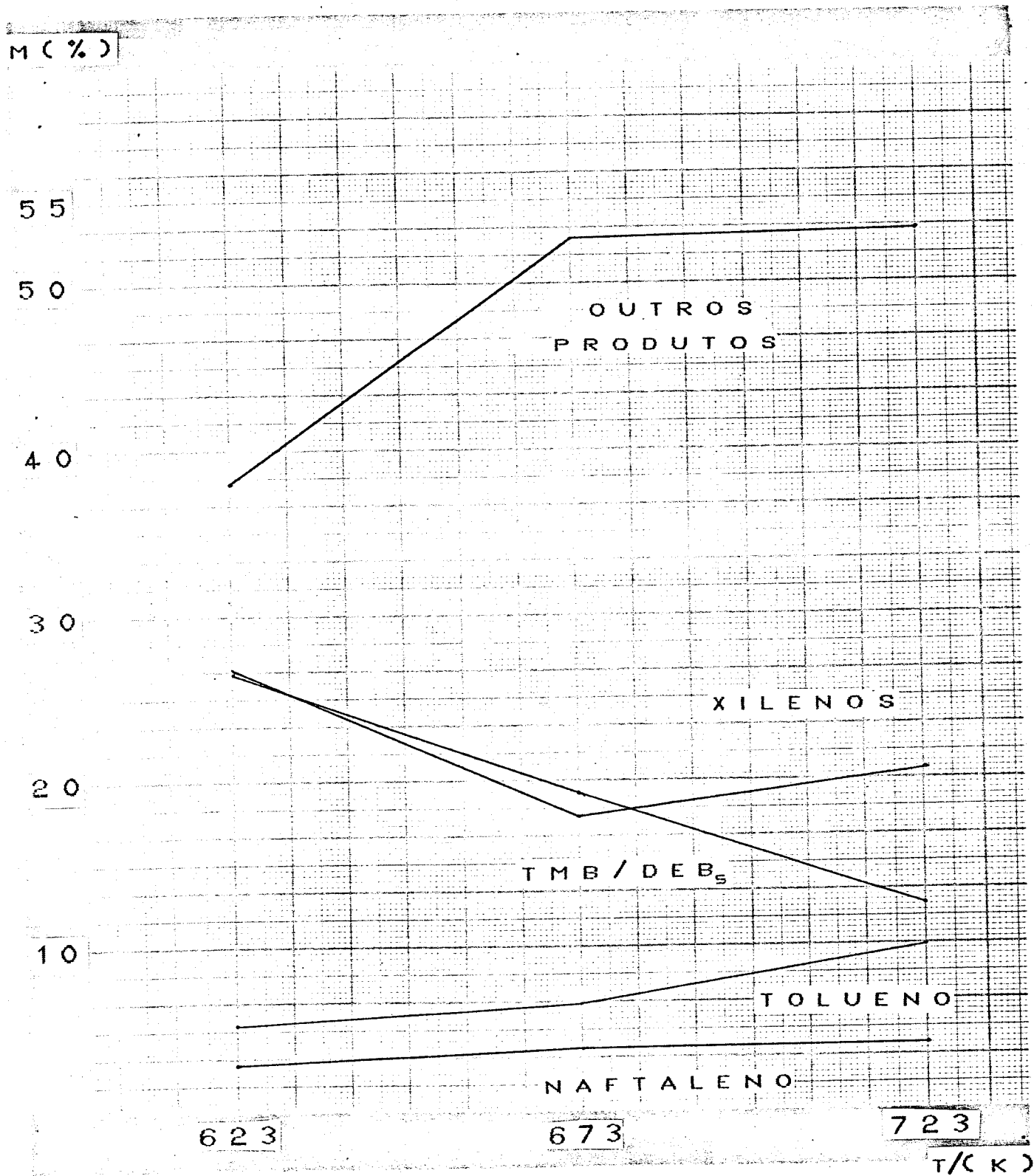


Gráfico nº 02 -- Resultados em Função da Temperatura - ZSM-11

M (%)

50

40

30

20

10

OUTROS
PRODUTOS

TMB / DEB_s

XILENOS

TOLUENO

NAFTALENO

0.74

1.11

1.48

WHSV/(h⁻¹)

Gráfico nº 03 - Resultados em Função da Alimentação - ZSM-5

M (%)

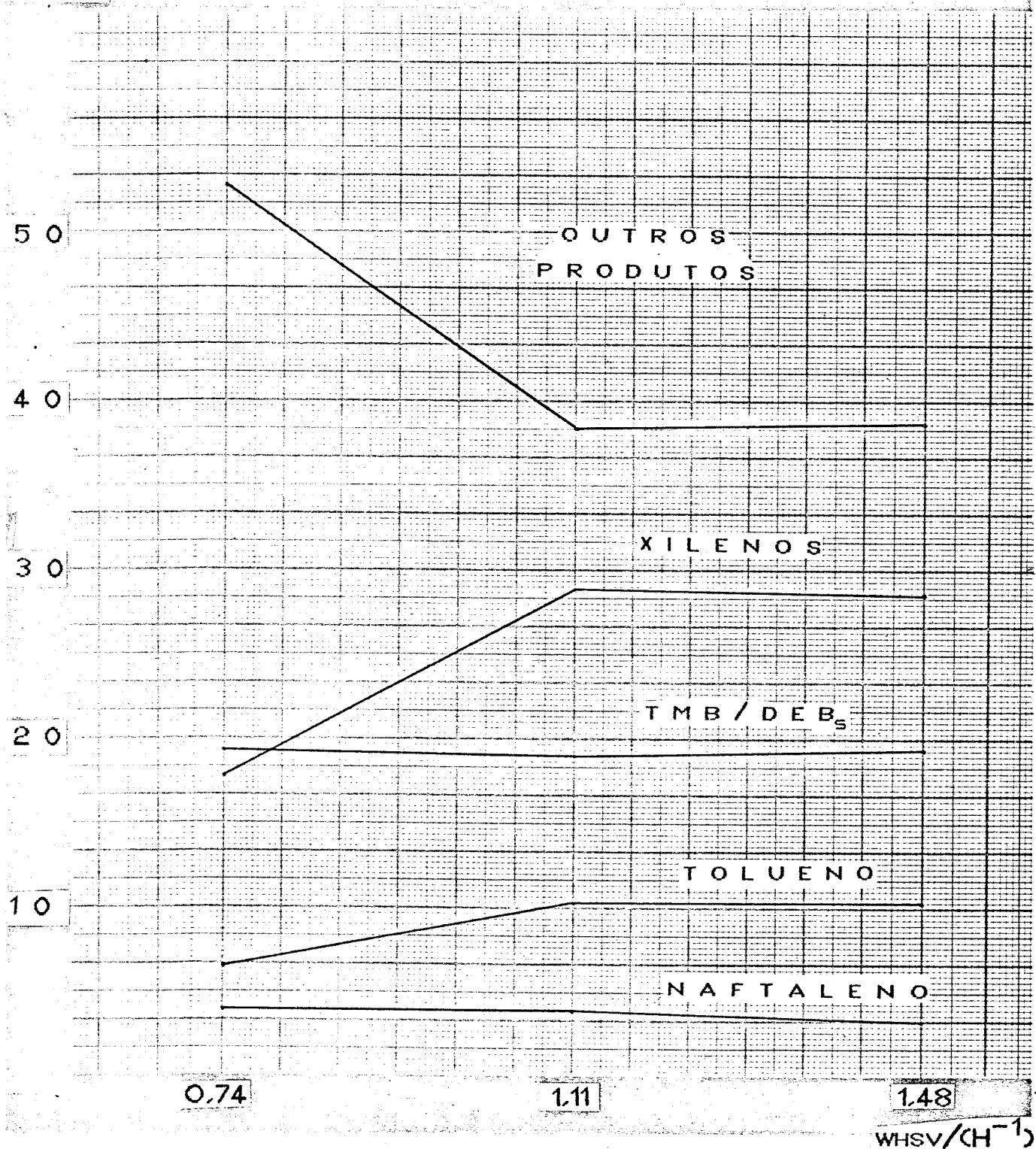


Gráfico nº 04 - Resultados em Função da Alimentação - ZSM-11

O aumento na velocidade espacial (W.H.S.V.), sob temperatura constante (673 K), produz incremento de quase todos produtos excetuando os mais pesados; aqui a suposição de que o tempo de trânsito sobre o leito é exagerado, é bastante plausível uma vez que, a uma taxa de conversão elevada (> 98%), isto é, bastante eficiente, pode-se praticar velocidades espaciais muito mais altas.

É explícita a seletividade em Xilenos, e previsível fartamente pela literatura tanto para corridas com Etanol, Metanol ou outros compostos orgânicos oxigenados [13, 14, 16-19, 34, 38, 42, 44, 48, 53, 86, 94, 104-106, 110, 112, 136, 139].

A concentração praticamente constante de Naftaleno, sugere uma produção muito limitada, nas condições reacionais utilizadas, de precursores de coque.

Para as reações catalisadas por ZSM-5 (Gráf. n° 01) as temperaturas 623 e 673 K são adequadas para proporcionar uma boa produção de hidrocarbonetos aromáticos na faixa C₈-C₁₀; acima destas temperaturas ocorre incremento de produtos mais pesados com sacrifício das outras frações.

Para as reações sob ZSM-11 (Gráf. n° 02), as frações C₈-C₁₀, são mais produzidas a 623 K; sob temperaturas mais elevadas um decréscimo acentuado é observado.

As flutuações no rendimento em função da temperatura se devem em grande parte a mudanças de controle cinético, isto é, energia de ativação elevada, para o controle termodinâmico, que é traduzido aqui pelos parâmetros de difusão verificados nos canais da estrutura zeolítica [35].

Com as variações na velocidade espacial as reações catalisadas por ZSM-5 (Gráf. n° 03) a produção de frações intermediárias são mais favorecidas a taxas acima de 1,11 h⁻¹, pois com WHSV inferior, produtos mais pesados são gerados e a coqueificação é maior e mais rápida.

Para o caso do catalisador ZSM-11 (Gráf. n° 04), valem os comentários feitos para o ZSM-5 à respeito da velocidade espacial, mas com a informação adicional de que a seletividade em Xilenos é bem maior para o ZSM-11, a prejuízo principalmente da

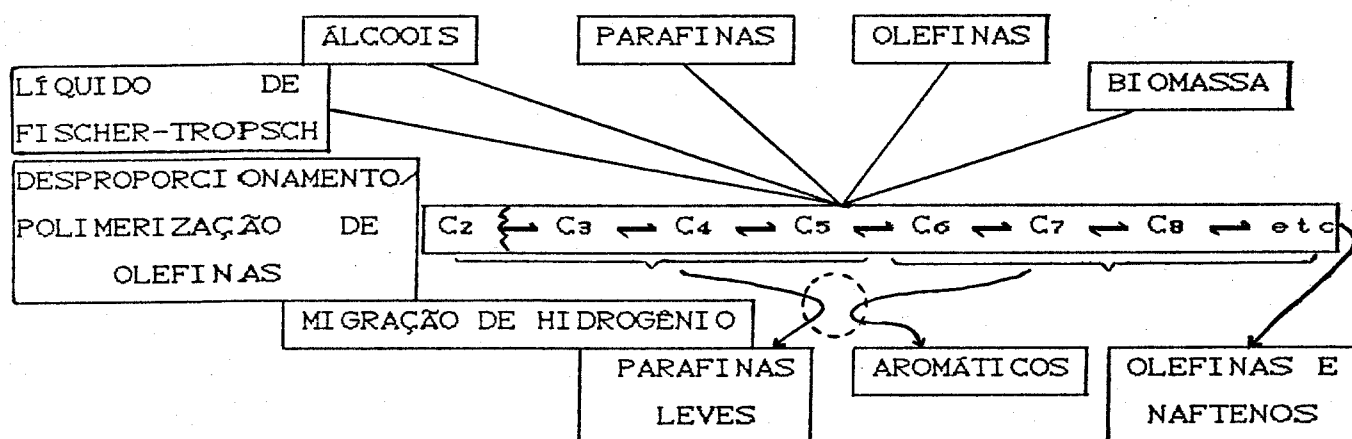
fração TMB/DEBs.

Os dados adicionais referente às análises de GC/MS, estão nos anexos; os cromatogramas das amostras de A-J estão nos gráfs. n^{os}. 06 a 09, págs. 98 a 101 a integração de uma das amostras está sendo mostrada na tabela n^o 08, pág. 102, e a busca pelo banco de dados NBS, no gráfico n^o 10, página 103.

4 - Mecanismos de Reação :

A maioria dos trabalhos publicados envolvendo a catálise por zeólitas via de regra empregam como reagente principal o Metanol. Quanto ao fato de utilizarmos o Etanol, a existência do hidrogênio- β não altera substancialmente os mecanismos, apenas uma queda de reatividade é observada em testes de trapeamento químico, utilizando Benzeno [112] e C_2H_6 , C_3H_8 e Benzeno [116]. Neste último trabalho é evidenciado o enfraquecimento das ligações H- β durante os testes.

Weisz [53] ilustrou seu trabalho com o diagrama baseado no conceito de "caixa de olefinas", de etapas de conversão sob leito de catalisadores ácidos :

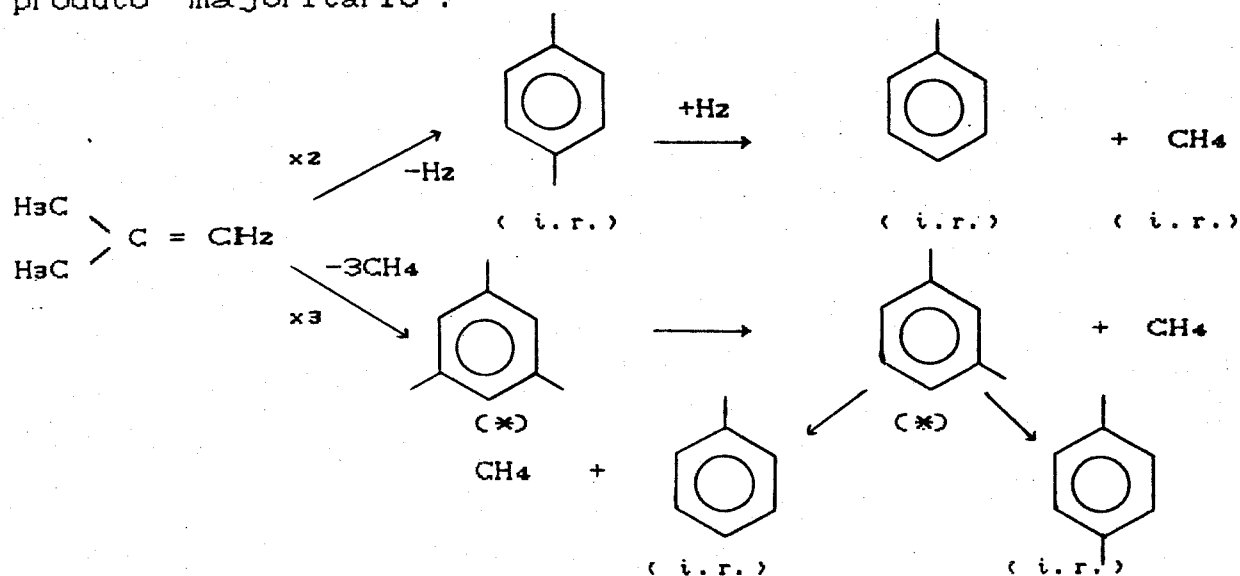


A idéia encerrada na "caixa de olefinas" é que inicialmente acontece a geração de olefinas; depois transformações do tipo oligomerização, polimerização e craqueamento levam aos produtos que são distribuídos conforme o equilíbrio termodinâmico.

No caso do Metanol, a rápida alquilação de olefinas por este álcool é implementada pelos processos de crescimento de cadeias entre as olefinas, ocorre à medida que o reagente está disponível.

As espécies com seis ou mais átomos de Carbono, seguem as reações de migração de hidrogênio formando aromáticos e parafinas.

Sayed e Cooney [48] propuseram um mecanismo de formação de aromáticos de Metanol, baseado no isobuteno que é produto majoritário :



Obs.: (i. r.) = Detectado por Espectroscopia de Infra-vermelho.

(*) = Intermediários formados nas intersecções dos canais ou na superfície externa.

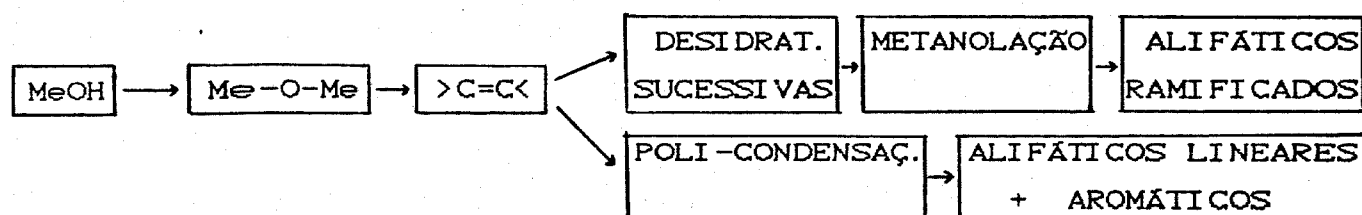
(x2) = Ciclização Dipolar Dimérica.

(x3) = Ciclização Dipolar Trimérica.

Este esquema explica por que Tolueno e p-Xileno são os produtos aromáticos predominantes [16, 50]. Para incrementar o p-Xileno, o m-Xileno isomeriza sob ZSM-5 não ocorrendo a reação inversa [48].

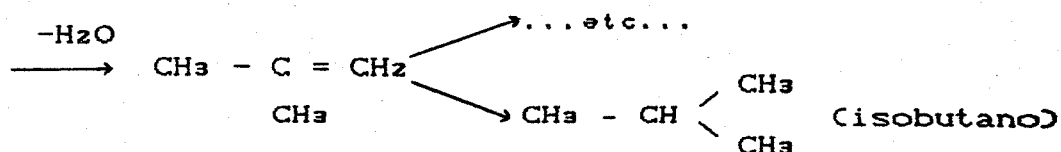
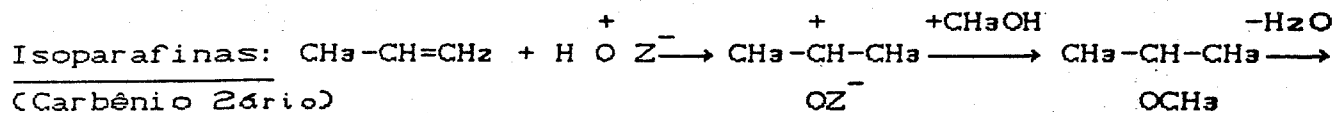
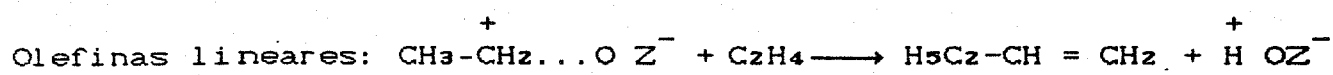
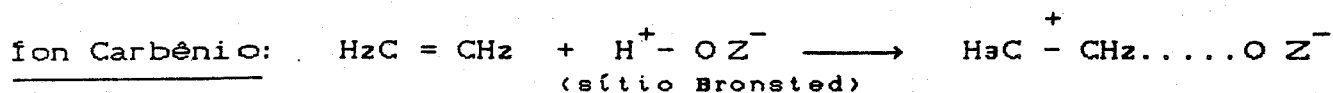
Anderson et al [34] incluíram também C_3H_6 como espécie precursora de aromáticos além do isobuteno, e ainda apontaram problemas de reprodutibilidade nas reações envolvendo o Etanol.

Derouane et al [16] explicaram o esquema de conversão de Metanol da seguinte forma :



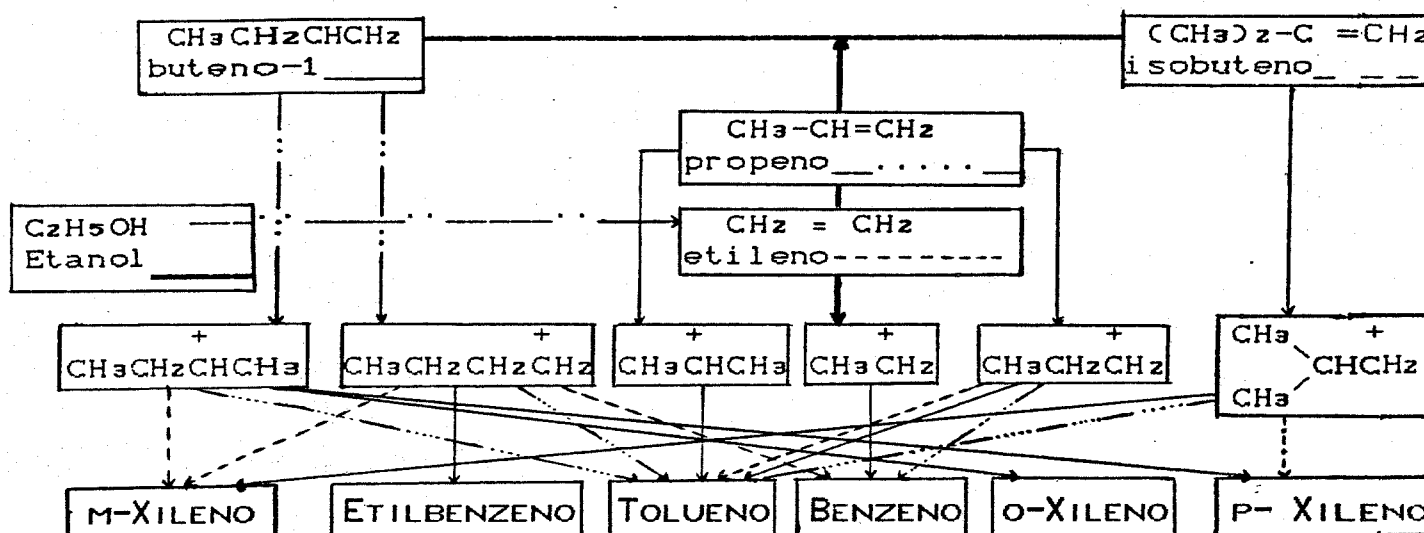
O Etanol seguiria o mesmo diagrama de conversão, só que desidratando diretamente a C_2H_4 [16]. Ainda no mesmo trabalho, o mecanismo de desidratação intramolecular é sugerido apoiado por evidências de R.M.N.

A formação de olefinas é sugerida pela formação de íons carbênio [67-72]; e a adição sucessiva forma olefinas maiores (oligomerização). Esquemas de mecanismos/íons carbênio :



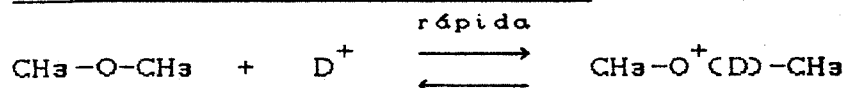
Utilizando Água, Benzeno e Metanol totalmente deuterados Anderson et al [52] comprovaram que a conversão de Metanol ocorre pela metilação eletrofílica de intermediários olefínicos.

Dejaifve et al [50] através de mecanismo tipo íon carbênio, explicou a aromatização segundo uma inicial cicloadição "concertada" de olefinas C_2-C_4 e seus íons carbênios, conforme o esquema a seguir adaptado para o Etanol :

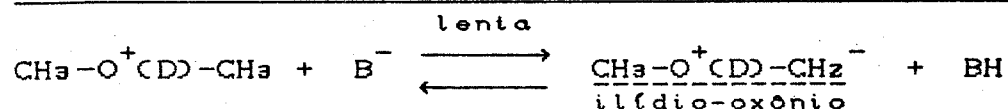


Mole e Whiteside [43] utilizando D_2O , na conversão do $MeOH$ a C_2H_4 e outros hidrocarbonetos a 573 K, registraram a presença de $Me-O-Me$ residual deuterado além do C_2H_4 , e sugeriram que as etapas de formação do éter e do C_2H_4 seriam comuns. Esta conclusão a duas etapas competitivas, formação da ligação C-D do éter e a C-C. Os dados foram interpretados em termos de um mecanismo tipo ilídio-oxônio [14, 43, 71] para formação de C_2H_4 .

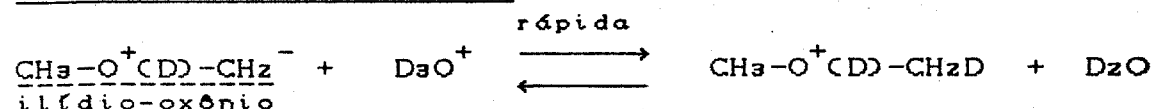
Deuteração (e protonação) :



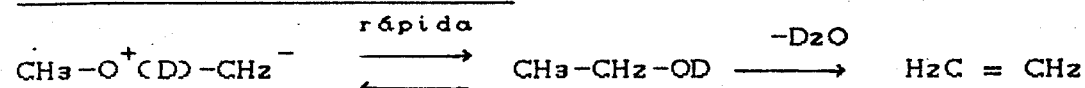
Desprotonação do átomo C p/ base "B" $\rightarrow$ ilídio-oxônio :



Abstração de D^+ de D_2O :



Rearranjo Tipo Stevens :



- Existem dúvidas se o C_2H_4 seria primário [13, 49, 56, 58, 59]

V - CONCLUSÕES :

V - CONCLUSÕES :

Confrontando os resultados com os objetivos propostos, podemos de forma ágil sintetizar que, as zeólitas ZSM-5 e ZSM-11 foram preparadas com êxito e as caracterizações corroboram suas identidades.

Os testes de conversão, foram positivos e as regenerações bem sucedidas.

Os testes envolvendo variações das condições reacionais, geraram produtos consistentes com dados de literatura [19].

O equipamento é relativamente simples e não dispendioso e sua operação também; porisso é sugerido aqui que, a viabilização da tecnologia de catalisadores do tipo zeolítico necessitaria de maior implementação em nosso país pois, não se trata em lutar por um *ecletismo* científico mas, por uma necessidade básica nacional.

O Etanol representa a realidade do "*plantio de nosso próprio petróleo*", [3, 12, 23], uma vez que proporciona um leque de variadas opções industriais, e o uso de uma tecnologia avançada na produção de catalisadores contemplaria estas possibilidades com flexibilidade e seletividade no atendimento a insumos básicos de nossa Industria Química [74-77].

A produção de hidrocarbonetos aromáticos do Etanol, representa ação estratégica hoje, pois as perspectivas futuras para produção e comercialização do petróleo são ameaçadoras [15].

O custo dos catalisadores do tipo ZSM, não são elevados, e as condições de operação do sistema, demandam somente temperatura e não pressão [13, 14, 16, 18, 27, 34, 42, 43].

A manutenção destes catalisadores é simples e barata; o tempo de operação é longo até que a coqueificação reduza a atividade sobremaneira. Jatos de vapor de água são comumente usados para restaurar a atividade quase totalmente do material sem que se descarreguem os reatores para regeneração. Sua atividade aumenta após a primeira regeneração [137, 138].

No caso do presente trabalho, o perfil dos produtos obtidos para os dois catalisadores utilizados não se constituiu numa diferença considerável, embora o desenvolvimento de estruturas zeolíticas seja um campo vasto, e sem dúvida concorrerá para diversificação de aplicações [2, 14, 27, 39, 42, 45] .

A reprodutibilidade de estrutura constitui um grande desafio [33, 118], mas que pode ser facilmente contornada pela atuação política voltada para a P & D, na produção interna de catalisadores visando o abastecimento de nosso parque industrial, e alijando o secular hábito do terceiro mundo em adquirir a peso de ouro, o *Know-how* de países desenvolvidos sem repasse de tecnologia.

Horizontes amplos são almejados por aqueles que ingressam numa atividade de pesquisa aplicada como esta, e o panorama é alentador, senão vejamos, tratamentos destes materiais por extrusão elevam a atividade em até 200 % , a inclusão de aditivos / promotores é um campo vastíssimo, e as soluções para nossos problemas tendem a ser resolvidos; alguns exemplos : inclusão de Alumínio como *binders*, seguido de extrusão, [140]; platina suportada em zeólitas, [86, 100]; Cromo, Zinco e Alumínio na proporção de 1:1:1 suportados em zeólitas [87]; Berílio-silicatos com estrutura zeolítica, [88]; estudos envolvendo trocas iônicas e/ou impregnações com vários metais, [23, 46]; a Química de Fischer-Tropsch aplicadas às zeólitas, [7-11, 96]; zeólita natural Mordenita fluorinada por tratamento com HF, [97]; Níquel suportado em zeólitas, [98]; Cobre suportado em zeólitas, [100]; zeólitas com Fósforo, [101, 107]; Magnésio, [136]; Boro-silicatos com a estrutura zeolítica, [56]; e substituição parcial do Alumínio por Gálio numa zeólita ZSM-5, [115]. Se todos estes exemplos só para citar o aspecto corriqueiro da troca iônica e/ou impregnação de metais nas zeólitas, não despertarem num pesquisador da área qualquer reação de ansiedade por mais conhecimento, creio que perdi meu verbo.

As perspectivas são imensas, no eixo da utilização de uma matéria-prima nobre de forma racional, apontando para a independência no campo da energia

E na Industria Química teríamos a reinvenção da Química Orgânica a partir de dois átomos de Carbono.

As revelações da variabilidade Química dos retículos silicosos tem importantes aplicações, não apenas em tecnologia de catalisadores mas, na Química dos Óxidos de Silício, mineralogia das zeólitas e outros Óxidos de Silício e para a Geoquímica [53] .

A evolução da catálise por zeólitas no Brasil proporcionaria um destacado exemplo para a simbiose entre pesquisa básica e o desenvolvimento industrial além do que, incentivo ao Proálcool alvo de críticas sazonais , só que responsável pela reabertura de alguns caminhos de pesquisa já relegados mas, valorosos, além da criação de novas áreas que, substituiriam a Petroquímica em nosso país pela Alcoolquímica, uma vez que, não vemos potencialidade para a auto-suficiência na produção de petróleo.

Também é justo registrar, o reconhecimento da comunidade científica internacional, do valor da viabilização desta forma alternativa de energia renovável em nosso país e de suas consequências estratégicas, ante a nossa política de comércio exterior [12] .

BIBLIOGRAFIA:

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS :

- (01) Shreve, R.N.; Brink Jr., J.A.; "Indústrias de Processos Químicos, 4a. Edição, Editora Guanabara Dois (1980).
- (02) Jewur, S.S.; "Conversão Catalítica do Etanol"; *Química Nova* 7, (2), 67 (1984).
- (03) Menezes, T.J.B.; "Etanol, o Combustível do Brasil", Editora Agronômica Ceres (1980).
- (04) Fahey, D.R.; *American Chemical Society - Div. Pat. Chem.*, Pat. nº 50704, 570 (1980).
- (05) Daroda, R.J.; Blackhorow, J.R.; Wilkinson, G.; "Synthesis of Two-Carbon Compounds by Homogeneous Fischer-Tropsch Type Reactions", *Journal of the Chemical Society - Chem. Communications*, 1098, (1980).
- (06) Bradley, J.S.; "Homogeneous Carbon Monoxide Hydrogenation to Methanol Catalysed by Soluble Rutenium Complexes", *Journal of the American Chemical Society*, 101, 7419 (1979).
- (07) Caesar, P.D.; Brennan, J.A.; Garwood, W.E.; Ciric, J.; "Advances in Fischer-Tropsch Chemistry", *Journal of Catalysis*, 56, 274 (1979).
- (08) Oukaci, R.; Wu, J.C.S.; Goodwin Jr., J.G.; "Secondary Reactions During CO + H₂ on Zeolites-supported Metal Catalysts. Influence of Alkali Cations", *Journal of Catalysis*, 107, 471 (1987).

- (09) Lee, D-K.; Ihm, S-K.; "Metal Loading Effect on CO + H₂ of CoY Zeolites Preparing by Ion Exchange and Carbonyl Complex Impregnation", *Journal of Catalysis*, 106, 386 (1987)
- (10) Miller, J.T.; Nevitt, T.D.; "Isoparaffin Synthesis : Hydrogenation of Carbon Monoxide Over Cadmium Catalysts", *Journal of Catalysis*, 103, 512 (1987).
- (11) Mahay, A.; Lemay, G.; Adnot, A.; Szöghy, I.M.; Kaliaguine, S.; "Deoxygenation of Methanol with CO Over Fe/ZSM-5 Catalysts" *Journal of Catalysis*, 103, 480 (1987).
- (12) Spinks; A.; "Alternatives to Fossil Petrol", *Chemistry in Britain*, 18, 99 (1982).
- (13) Chang, C.D.; Silvestri, A.J.; "MTG - Origin, Evolution, Operation", *Chemical Technology*, 17, 624 (1987).
- (14) Chang, C.D.; "Hydrocarbons from Methanol", *Catalysis Review - Sci. Eng.*, 25, (1), 1 (1983).
- (15) Dewitt, J.; "Sabendo Usar Não Vai Faltar", *Química e Derivados*, 249, 34 (1987).
- (16) Derouane, E.G.; Nagy, J.B.; Dejaifve, P.; Van Hooff, J.H.C.; Spekman, B.P.; Védrine, J.C.; Naccache, C.; "Elucidation of the Mechanism of Conversion of Methanol and Ethanol to Hydrocarbons on a New Type of Synthetic Zeolite", *Journal of Catalysis*, 53, 40 (1978).
- (17) Meisel, S.L.; McCullough, J.P.; Lechthaler, C.H.; Weisz, P.B.; "Gasoline from Methanol in One Step", *Chemical Technology*, 6, 86 (1976).

- (18) Chang, C.D.; Silvestri, A.J.; "The Conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons Over Zeolite Catalysts", *Journal of Catalysis*, 47, 249 (1977).
- (19) Rajadhyaksha, R.A.; Anderson, J.R.; "Activation of ZSM-5 Catalysts", *Journal of Catalysis*, 63, 510 (1980).
- (20) Huheey, J.E.; "Química Inorgánica. Principios de Estructura y Reactividad", 2a. Edición, Harper & Row Latinoamericana (1981).
- (21) Jacobs, P.A.; "Acid Zeolites: An Attempt to Develop Unifying Concepts", *Catalysis Review - Sci. Eng.*, 24, 415 (1982).
- (22) Breck, D.W.; "Molecular Sieve Zeolites-I" in: *Advances in Chemistry Series 101*, Edited by Gould, R.F.; A.C.S. (1971)
- (23) Whan, D.A.; "Structure and Catalytic Activity of Zeolites", *Chemistry in Britain*, 17, 532 (1981).
- (24) Barrer, R.M.; Whyte, E.A.D.; "The Hydrothermal Chemistry of Silicates (Part II). Synthetic Crystalline Sodium Aluminosilicates", *Journal of the Chemical Society*, 1561 (1952).
- (25) Barrer, R.M.; Denny, P.J.; "The Hydrothermal Chemistry of Silicates(Part IX). Nitrogenous Aluminosilicates", *Journal of the Chemical Society*, 971 (1961).
- (26) Weisz, P.B.; Frilette, V.J.; "Intracrystalline and Molecular Shape-Selective Catalysis by Zeolite Salts", *The Journal of Physical Chemistry*, 64, 382 (1960).

- (27) White Jr., T.E.; Dalla Betta, R.A.; "Zeolite Advances in the Chemical and Fuel Industries: A Technical Perspective" *Catalysis Review - Sci. Eng.*, 24, (4), 567, (1982).
- (28) Kokotailo, G.T.; Chu, P.; Lawton, S.L.; Meier, W.M.; "Synthesis and Structure of Synthetic Zeolite ZSM-11", *Nature*, 275, 119 (1978).
- (29) Kokotailo, G.T.; Lawton, S.L.; Olson, D.H.; Meier, W.M.; "Structure of Synthetic Zeolite ZSM-5", *Nature*, 272, 437 (1978).
- (30) Flanigen, E.M.; Bennett, J.M.; Grose, R.W.; Cohen, J.P.; Patton, R.L.; Kirchner, R.M.; Smith, J.V., "Silicalite, a New Hydrofobic Crystalline Silica Molecular Sieve", *Nature*, 271, 512 (1978).
- (31) Mercer, B.W.; Ames, L.L.; "Zeolites Ion Exchange in Radioactive and Municipal Wastewater Treatment", in: *Natural Zeolites - Occurrence, Properties, Use*; Edited by Sand, L.B.; Mumpton, F.A.; Pergamon Press, 1st. Edition (1978).
- (32) Torii, K.; "Utilization of Natural Zeolites in Japan", *Apud* 31, pag. 443.
- (33) Costa, E.; Uguina, M.A.; Lucas, A.; Blanes, J.; "Synthesis of ZSM-5 Zeolites in the $C_2H_5OH-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ System", *Journal of Catalysis*, 107, 317 (1987).
- (34) Anderson, J.R.; Fogar, K.; Mole, T.; Rajadhyaksha, R.A.; Sanders, J.V.; "Reactions on ZSM-5-Type Catalysts", *Journal of Catalysis*, 58, 114 (1979).
- (35) Palekar, M.G.; Rajadhyaksha, R.A.; "Sorption Accompanied by Chemical Reaction on Zeolites", *Catalysis Review -Sci. Eng.*, 28, (4), 371 (1986).

- (36) Beran, S.; "Model Calculations of the Electrostatic Field in ZSM-5 Zeolites and its Effect on Molecules", *Journal of Molecular Catalysis*, 45, 225 (1988).
- (37) Chen, N.Y.; Reagan, W.J.; "Evidence of Autocatalysis in Methanol to Hydrocarbons Reactions Over Zeolites Catalysts *Journal of Catalysis* 59, 123 (1979).
- (38) Bremer, H.; Reschetilowski, W.; Son, D.Q.; Wendlandt, K.P. Nau, P-E; Vogt, F.; "Acidität und Katalytische Eigenschaften des Zeoliths ZSM-5", *Zeitschrift für Chemie*, 21, 77 (1981).
- (39) Jewur, S.S.; "Química de Zeólitas e Catálise", *Química Nova*, 8, (2), 99 (1985).
- (40) Abbot, J.; Wojciechowski, B.W.; "The Nature of Active Sites in the Isomerization of 1-Hexene on Cracking Catalysts, *Journal of Catalysis*, 90, 270 (1984).
- (41) Datka, J.; Tuznik, E.; "I.R. Studies of Acidic Properties of Na-H-ZSM-5 Zeolites", *Journal of Catalysis*, 102, 43 (1986).
- (42) Csicsery, S.M.; "Shape-Selective Catalysis in Zeolites", *Zeolites*, 4, 202 (1984).
- (43) Mole, T.; Whiteside, J.A.; "Conversion of Methanol to Ethylene Over ZSM-5 Zeolite in the Presence of Deuterated Water", *Journal of Catalysis*, 75, 284 (1982).
- (44) Bryant, D.E.; Kranich, W.L.; "Alcohol Dehydration Over Zeolites", *Journal of Catalysis*, 8, 8 (1967).
- (45) Skeels, G.W.; Flank, W.H.; "Acidity in Zeolite ZSM-5", *Intrazeolite Chemistry*, 369 (1983).

- (46) Garwood, W.E.; "Conversion of C₂-C₁₀ Hydrocarbons to Higher Olefins Over Synthetic Zeolite ZSM-5", *Intrazeolite Chemistry*, 383 (1983).
- (47) Védérine, J.C.; Auroux, A.; Bolis, V.; Dejaifve, P.; Naccache, C.; Wierzchowski, P.; Derouane, E.G.; Nagy, J.B.; Gilson J.P.; Van Hooff, J.H.C.; Van den Berg, J.P.; Wolthuizen, J.; "Infrared, Microcalorimetric, and E.S.R. Investigations of the Acidic Properties of the H-ZSM-5 Zeolite", *Journal of Catalysis*, 59, 248 (1979).
- (48) Sayed, M.B.; Cooney, R.P.; "A Mechanism for Methanol Conversion Over HZSM-5 Catalyst", *Australian Journal of Chemistry*, 35, 2483 (1982).
- (49) Dessau, R.M.; LaPierre, R.B.; "On the Mechanism of Methanol Conversion to Hydrocarbons Over HZSM-5, *Journal of Catalysis*, 78, 136 (1982).
- (50) Dejaifve, P.; Védérine, J.C.; Bolis, V.; Derouane, E.G.; "Reaction Pathways for the Conversion of Methanol and Olefins on H-ZSM-5 Zeolites", *Journal of Catalysis*, 63, 331 (1980).
- (51) Olson, D.H.; Haag, W.O.; Lago, R.M.; "Chemical and Physical Properties of the ZSM-5 Substitutional Series", *Journal of Catalysis*, 61, 390, (1980).
- (52) Anderson, J.R.; Mole, T.; Christov, V.; "Mechanism of Some Conversions Over ZSM-5 Catalyst", *Journal of Catalysis*, 61, 477 (1980).
- (53) Weisz, P.B.; "The Remarkable Active Site", *Chemical Technology*, 17, 368 (1987).

- (54) Chen, N.Y.; Garwood, W.E.; "Some Catalytic Properties of ZSM-5, a New Shape Selective Zeolite", *Journal of Catalysis*, 52, 453 (1978).
- (55) Dessau, R.M.; "On the H-ZSM-5 Catalysed Formation of Ethylene from Methanol or Higher Olefins", *Journal of Catalysis*, 99, 111 (1986).
- (56) Ratnasamy, P.; Hedge, S.G.; Chandwadkar, A.J.; "The Acidity and Catalytic Activity of Alumino- and Borosilicate Pentasil Zeolites: A Comparison", *Journal of Catalysis*, 102, 467 (1986).
- (57) Dessau, R.M.; Schmitt, K.D.; Kerr, G.T.; Woolery, G.L.; Alemany, L.B.; "On the Presence of Internal Silanol Groups in ZSM-5 and Annealing of these Sites by Steaming", *Journal of Catalysis*, 104, 484 (1987).
- (58) Mole, T.; "Comments on the H-ZSM-5 Catalysed Formation of Ethylene from Methanol or Higher Olefins", *Journal of Catalysis*, 103, 524 (1987).
- (59) Dessau, R.M.; "Response to Comments on the H-ZSM-5 Catalysed Formation of Ethylene from Methanol", *Journal of Catalysis*, 103, 526 (1987).
- (60) Corma, A.; Wojciechowski, B.W.; "The Chemistry of Catalytic Cracking", *Catalysis Review - Sci. Eng.*, 27 (1), 29 (1985).
- (61) Topsøe, N.-Y.; Joensen, F.; Derouane, E.G.; "IR Studies of the Nature of the Acid Sites of ZSM-5 Zeolites Modified by Steaming", *Journal of Catalysis*, 110, 404 (1988).
- (62) Moore, W.J.; "Físico-Química", Vol. I, Editora Edgard Blücher (1976).

- (63) Moore, W.J.; "Físico-Química", Vol. II, Editora Edgard Blücher, (1976).
- (64) Levine, I.N.; "Physical Chemistry", Mc Graw-Hill Kogakusha (1978).
- (65) Argauer, R.J.; Landolt, G.R.; U.S. Patent 3,702,886 (1972).
- (66) Chu, P.; U.S. Patent 3,709,979 (1973).
- (67) Sykes, P.; "Guia de Mecanismos da Química Orgânica", Ao Livro Técnico/Edusp, 2a. Edição (1969).
- (68) Ciola, R.; "Fundamentos da Catálise", Editora Moderna, 1a. Edição, (1981).
- (69) Hendrickson, J.B.; Cram, D.J.; Hammond, G.S.; "Organic Chemistry", 3rd. Edition, Mc Graw-Hill Book Co. (1970).
- (70) Pine, S.H.; Hendrickson, J.B.; Cram, D.J.; Hammond, G.S.; "Organic Chemistry", 4th. Edition, Mc Graw-Hill Kogakusha (1981).
- (71) Allinger, N.L.; Cava, M.P.; De Jongh, D.C.; Johnson, C.R.; Lebel, N.A.; Stevens, C.L.; "Química Orgânica", 2a. Edição Editora Guanabara Dois (1978).
- (72) March, J.; "Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structure", 2nd. Edition, Mc Graw-Hill Kogakusha (1977).
- (73) Saunders, W.H.; Cockerill, A.F.; "Mechanism of Elimination Reactions", John Wiley & Sons Inc. (1973).

- (74) Baccaro, A.M.; "Alcoolquímica : Problemas e Perspectivas", in : "Química e Derivados", 2º Congresso Brasileiro de Alcoolquímica, Editor : Fairbanks, E.; 203, 20 (1983).
- (75) Coronado, J.; "Proálcool", *Apud* 74, 30.
- (76) Nothenberg, M.; "Pesquisa", *Apud* 74, 52.
- (77) Nothenberg, M.; "Congresso", *Apud* 74, 58.
- (78) Chen, N.Y.; Garwood, W.E.; "Industrial Application of Shape Selective Catalysis", *Catalysis Review - Sci. Eng.*; 28, (2 & 3), 185 (1986).
- (79) Bao, S.; Tau, L-M.; Davis, B.H.; "Investigation of Hydrogen Transfer from Carbon-14 Ring Labeled Methylcyclohexane During the Methanol to Gasoline Reaction", *Journal of Catalysis*, 111, 436 (1988).
- (80) Carberry, J.J.; Butt, J.B.; "On the Status of Catalytic Reaction Engineering", *Catalysis Review - Sci. Eng.*, 10, (2), 221 (1974).
- (81) Derouane, E.G.; Gabelica, Z.; "A Novel Effect of Shape Selectivity: Molecular Traffic Control in Zeolites ZSM-5", *Journal of Catalysis*, 65, 486, (1980).
- (82) Heinemann, H.; "Technological Applications of Zeolites in Catalysis", *Catalysis Review - Sci. Eng.*; 23, (1 & 2), 315 (1981).
- (83) Rabo, J.A.; "Unifying Principles in Zeolite Chemistry and Catalysis", *Catalysis Review - Sci. Eng.*; 23, (1 & 2), 293 (1981).

- (84) Kerr, G.T.; "The Synthesis and Properties of Two Catalytically Important Zeolites", *Catalysis Review - Sci. Eng.*, 23, (1 & 2), 281 (1981).
- (85) King, D.L.; Cusumano, J.A.; Garten, R.L.; "A Technological Perspective for Catalytic Processes Based on Synthesis Gas", *Catalysis Review - Sci. Eng.*, 23, (1 & 2), 233 (1981).
- (86) Inui, T.; Okazumi, F.; "Propane Conversion to Aromatic Hydrocarbons on Pt + H-ZSM-5 Catalysts", *Journal of Catalysis*, 90, 366 (1984).
- (87) Chang, C.D.; Miale, J.N.; Socha, R.F.; "Syngas Conversion to Ethane over Metal-Zeolite Catalysts", *Journal of Catalysis*, 90, 84 (1984).
- (88) Romannikov, V.N.; Chumachenko, I.S.; Mastikhin, V.M.; Ione, K.G.; "Synthesis and Study of Catalytic Properties of Berilium Silicates Having Zeolite Type Structure", *Journal of Catalysis*, 94, 508 (1985).
- (89) Choudhary, V.R.; Singh, A.P.; "Influence of Decomposition Conditions of TPA-ZSM-5 on Surface and Catalytic Properties of the Resulting H.Na-ZSM-5", *Journal of Catalysis*, 94, 573 (1985).
- (90) Fajula, F.; Ibarra, R.; Figueras, F.; Gueguen, C.; "Hydrogenation of n-Butenes Using Zeolite Catalysts. Influence of the Al Content on Activity", *Journal of Catalysis*, 89, 60 (1984).
- (91) Behrsing, T.; Mole, T.; Smart, P.; Western, R.J.; "Homologation of Olefins by Methanol over ZSM-5 Zeolite", *Journal of Catalysis*, 102, 151 (1986).

- (92) Garwood, W.E.; "Conversion of C₂-C₁₀ Hydrocarbons to Higher Olefins Over Synthetic Zeolite ZSM-5", *Intrazeolite Chemistry*, 383 (1983).
- (93) Bernardi Jr., E.; Stein, E.; Vichi, E.J.S.; "Preparação e Caracterização de Zeólitas tipo ZSM e sua Utilização como Catalisador na Conversão de Etanol", *Ciência e Cultura*, 36, 576 (1984).
- (94) Matsumura, Y.; Hashimoto, K.; Watanabe, S.; Yoshida, S.; "Dehydrogenation of Ethanol Over ZSM-5 Type Zeolites", *Chemistry Letters*, 121 (1981).
- (95) Choudhary, V.R.; Sun, Y-M.; White, J.M.; "Sorption and Diffusion of Benzene in H-ZSM-5 : Effect of Ratio Si/Al. Degree of Ionic Exchange and Pre-treatment Conditions", *Journal of Catalysis*, 102, 328 (1986).
- (96) McMahon, K.C.; Suib, S.L.; Johnson, B.G.; Bartholomew Jr.; C.H.; "Dispersed Cobalt-containing Zeolite Fischer-Tropsch Catalysts", *Journal of Catalysis*, 106, 47 (1987).
- (97) Ghosh, A.K.; Kydd, R.A.; "Acidity and Activation of Fluorinated Mordenita", *Journal of Catalysis*, 103, 399 (1987).
- (98) Riley, M.; Anthony, R.G.; "Decomposition of Dec-OH e Dec-CHO Over Ni-ZSM-5 and H-ZSM-5", *Journal of Catalysis*, 103, 87 (1987).
- (99) Abbot, J.; Wojciechowski, B.W.; "Catalytic Reaction of Ciclooctane and Ethyl-ciclohexane on HY Zeolite", *Journal of Catalysis*, 107, 571 (1987).

- (100) Dessau, R.M.; "Shape-Selective Reactions of Zeolites. Selectivity of Metal-Catalysts Hydrogenation and Oxidation Using ZSM-5", *Journal of Catalysis*, 77, 304 (1982).
- (101) Védrine, J.C.; Auroux, A.; Dejaifve, P.; Ducarne, V.; Hoser, H.; Zhou, S.; "Catalytic and Physical Properties of Phosphorus-Modified ZSM-5 Zeolite", *Journal of Catalysis*, 73, 147 (1982).
- (102) Kaeding, W.W.; Chu, C.; Young, L.B.; Weinstein, B.; Butter, S.A.; "Selective Alkylation of Toluene With Methanol to Produce p-Xylene", *Journal of Catalysis*, 67, 159 (1981).
- (103) Bernardi Jr., E.; Stein, E.; Vichi, E.J.S.; "Desidratação Catalítica de Etanol Através de Zeólitas : ZSM-5 e ZSM-11. Obtenção de Aromáticos do Etanol em uma Etapa", *Ciência e Cultura*, 40, 605 (1988).
- (104) Araujo, A.S.; Medeiros, G.G.; Carvalho, J.M.; Jewur, S.S.; "Desproporcionamento do Tolueno sobre a Zeólita HZSM-5", *Ciência e Cultura*, 40, 521 (1988).
- (105) Chang, C.D.; Lang, W.H.; Silvestri, A.J.; "Synthesis Gas Conversion to Aromatic Hydrocarbons", *Journal of Catalysis*, 56, 268 (1979).
- (106) Wang, I.; Chen, T-J.; Chao, K-J.; Tsai, T-C.; "The Comparison of Cracking Activity, Product Selectivity, and a Steam Stability of ZSM-5 to Other Cracking Catalysts", *Journal of Catalysis*, 60, 140 (1979).
- (107) Kaeding, W.W.; Butter, S.A.; "Production of Chemical from Methanol. Low Molecular Weight Olefins", *Journal of Catalysis*, 61, 155 (1980).

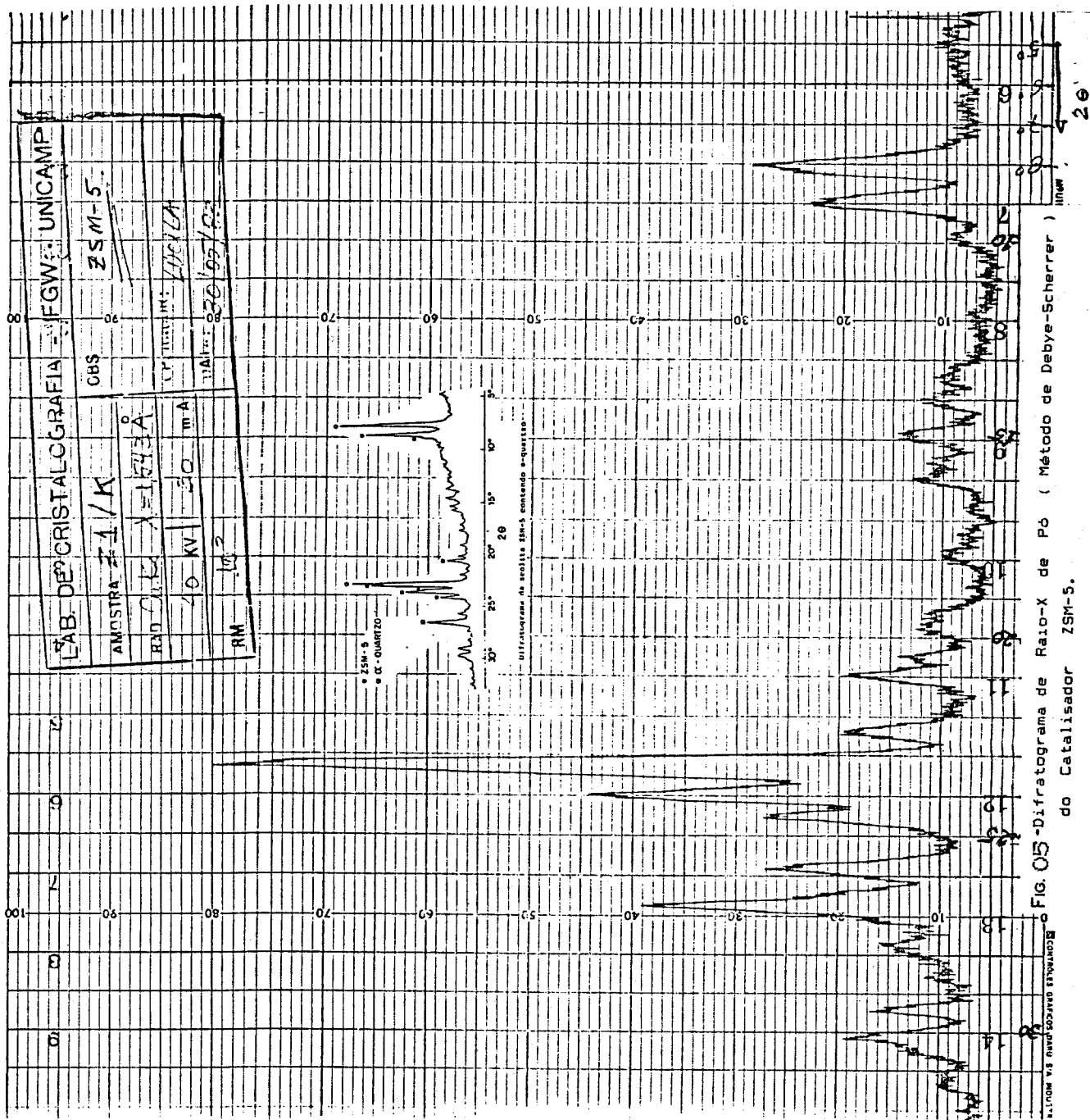
- (108) Fukase, S.; Wojciechowski, B.W.; "The Cracking of Cumene on HZSM-5", *Journal of Catalysis*, 102, 452 (1986).
- (109) Paparatto, G.; Moretti, E.; Leofanti, G.; Gatti, F.; "Toluene Ethylation on ZSM Zeolites", *Journal of Catalysis*, 105, 227 (1987).
- (110) Bessel, S.; Seddon, D.; "The Conversion of Ethene and Propane to Higher Hydrocarbons Over ZSM-5", *Journal of Catalysis*, 105, 270 (1987).
- (111) Akolekar, D.B.; Choudhary, V.R.; "Acidity and Catalytic Properties of H.Na-ZSM-8 Zeolite: Effect of H^+ Exchange, Pretreatment Condition, and Poisoning of Stronger Acid Sites", *Journal of Catalysis*, 105, 416 (1987).
- (112) Dass, D.V.; Odell, A.L.; "Development of Benzene Sequestration Test for Reaction Intermediates in the Conversion of Methanol and Other Small Molecules to Gasoline Over H-ZSM-5", *Journal of Catalysis*, 110, 310 (1988).
- (113) Kaeding, W.W.; Holland, R.E.; "Shape-Selective Reactions With Zeolite Catalysts. Alkylation of Benzene With Propylene to Produce Cumene", *Journal of Catalysis*, 109, 212 (1988).
- (114) Hardy, R.H.; Davis, B.H.; "Toluidine Isomerization by HZSM-5", *Journal of Catalysis*, 111, 146 (1988).
- (115) Gnep, N.S.; Doyemet, J.Y.; Guisnet, M.; "Role of Gallium Species on the Dehydrocyclodimerization of Propane on ZSM-5 Catalysts", *Journal of Molecular Catalysis*, 45, 281 (1988).
- (116) Nováková, J.; Kubelková, L.; Dolejšek, Z.; "Intermediates in Methanol and Ethanol Transformation on HZSM-5 Zeolite Studied by Chemical Trapping and Deuterium Labeling", *Journal of Molecular Catalysis*, 45, 365 (1988).

- (117) Medeiros, G.G.; Araujo, A.S.; Carvalho, J.M.; Jewur, S.S.; "Estudo de Parâmetros Cinéticos em Reações de Obtenção de Xileno", *Ciência e Cultura*, 40, 522 (1988).
- (118) Erdem, A.; Sand, L.B.; "Crystallization and Metastable Phase Transformations of Zeolite ZSM-5 in the (TPA)₂O-Na₂O-K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O System", *Journal of Catalysis*, 60, 241 (1979).
- (119) Aronson, M.T.; Gorte, R.J.; Farneth, W.E.; "An Infrared Spectroscopy Study of Simple Alcohols Adsorbed on H-ZSM-5", *Journal of Catalysis*, 105, 455 (1987).
- (120) Chan, I.Y.; Csencsits, R.; O'Keefe, M.A.; Grönsky, R.; "Computer-Simulated Images of Platinum Clusters in the Channels of Y Zeolites : Zone-Axis Results", *Journal of Catalysis*, 103, 466 (1987).
- (121) McLafferty, F.W.; "Interpretation of Mass Spectra", 2nd. Edition, W.A. Benjamin Inc. (1973).
- (122) Reed, R.I.; "Aplication of Mass Spectrometry to Organic Chemistry", Academic Press, 67 (1966).
- (123) Beynon, J.H.; "Mass Spectrometry and its Aplications to Organic Chemistry", Elsevier Publishing Company, (1960).
- (124) Doraiswamy, L.K.; Tajbl, D.G.; "Laboratory Catalytic Reactors", *Catalysis Review - Sci. Eng.*, 10, (2), 177 (1974)
- (125) Weetall, H.H.; "Covalent Coupling Methods for Inorganic Support Materials" in : *Methods in Enzymology*, Vol. XLIV, Edited by K. Mosbach, Academic Press Inc., 138 (1985).
- (126) Cullity, B.D.; "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing (1967).

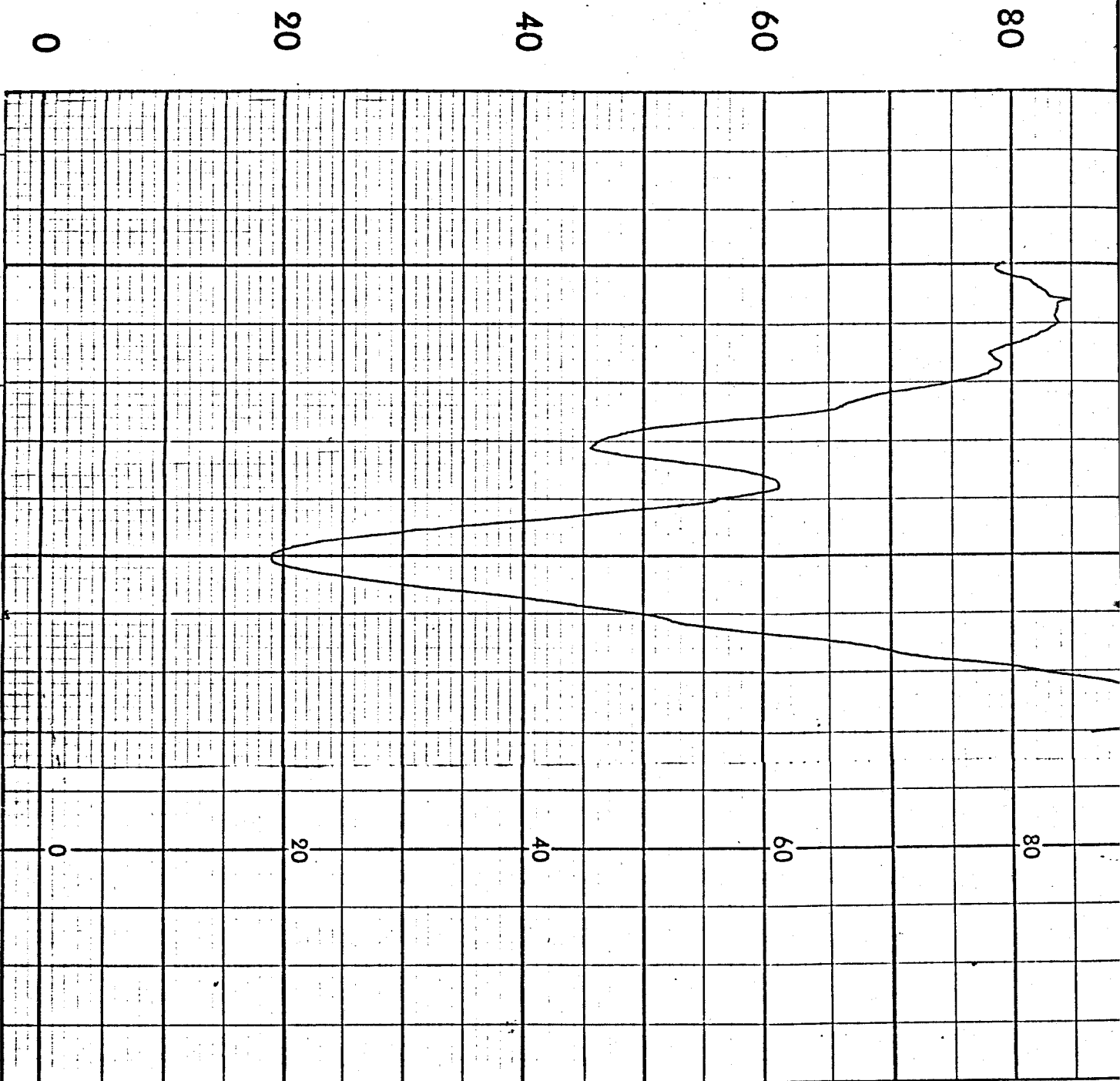
- (127) Coudurier, G.; Naccache, C.; Védrine, J.C.; "Uses of I.R. Spectroscopy in Identification ZSM Zeolites Structures"; *Journal of Chemical Society, Chem. Communication*, 1413 (1982)
- (128) Shaw, D.J.; "Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies", Editora Edgard Blücher/Edusp (1975).
- (129) Rabockai, T.; "Físico-Química de Superfícies", Secretaria Geral da O.E.A.; Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. (1979).
- (130) Dawson, A.W.; "Physical Chemistry of Surfaces", 4th. Edition John Wiley & Sons. (1982).
- (131) Fripiat, J.; Chaussidon, J.; Jelli, A.; "Chimie-Physique des Phénomènes de Surface", Masson et Cie. Editeurs (1971).
- (132) Bibby, D.M.; Aldridge, L.P.; Milestone, N.B.; "Determination of Aluminum Content of the Zeolite ZSM-5 from Peak Positions in the X-Ray Powder Diffraction Pattern", *Journal of Catalysis*, 72, 373 (1981).
- (133) Flaschka, H.A.; "EDTA Titrations, an Introduction to Theory and Practice", 2nd. Edition, Pergamon Press (1967).
- (134) Costa, A.; "Cyclohexanol Dehydration", *Journal of Chemical Education*, 59, 1066 (1982).
- (135) Rondini, J-A.; Feighan, J.A.; Downey, B.J.; "Laboratory Research in Catalysis", *Journal of Chemical Education*, 52, 129 (1975).
- (136) Souza, P.H.G.; Costa, S.R.R.; Frety, R.; "Influencia no Teor de Mg em H-ZSM-5 Sobre a Para Seletividade na Alquilação do Tolueno com Metanol", *Ciência e Cultura*, 40, 619 (1988).

- (137) Magnoux, P.; Cartraud, P.; Mignard, S.; Guisnet, M.; "Coking Aging and Regeneration of Zeolites. Comparison of Deactivation Modes of H-Mordenite, HZSM-5, and HY During n-Heptane Cracking", *Journal of Catalysis*, 106, 242 (1987).
- (138) Sexton, B.A.; Hughes, A.E.; Bibby, D.M.; "An XPS Study of Coke Distribution on ZSM-5", *Journal of Catalysis*, 109, 126, (1988).
- (139) Chang, C.D.; Lang, W.H.; Smith, R.L.; "The Conversion of Methanol and Other O-Compounds to Hydrocarbons Over Zeolite Catalysts. Pressure Effects", *Journal of Catalysis*, 56, 169, (1979).
- (140) Shihabi, D.S.; Garwood, W.E.; Chu, P.; Miale, J.N.; Lago, R.M.; Chu, C.T-W.; Chang, C.D.; "Aluminium Insertion into High-Silica Zeolite Framework - Binder Activation of High-Silica ZSM-5", *Journal of Catalysis*, 93, 471 (1985).

• - A N E X O S :



TRANSMITTANCE (PERCENT)



ORIGIN _____
 PURITY _____
 SAMPLING METHOD _____
Kujol

THICKNESS:

1. _____

2. _____

3. _____

DATE _____

OPERATOR _____

REMARKS _____

ENERGY MODE _____

GAIN 6.0

SCAN TIME:

FINE 1.0

COARSE 100

SUPPRESSION 2

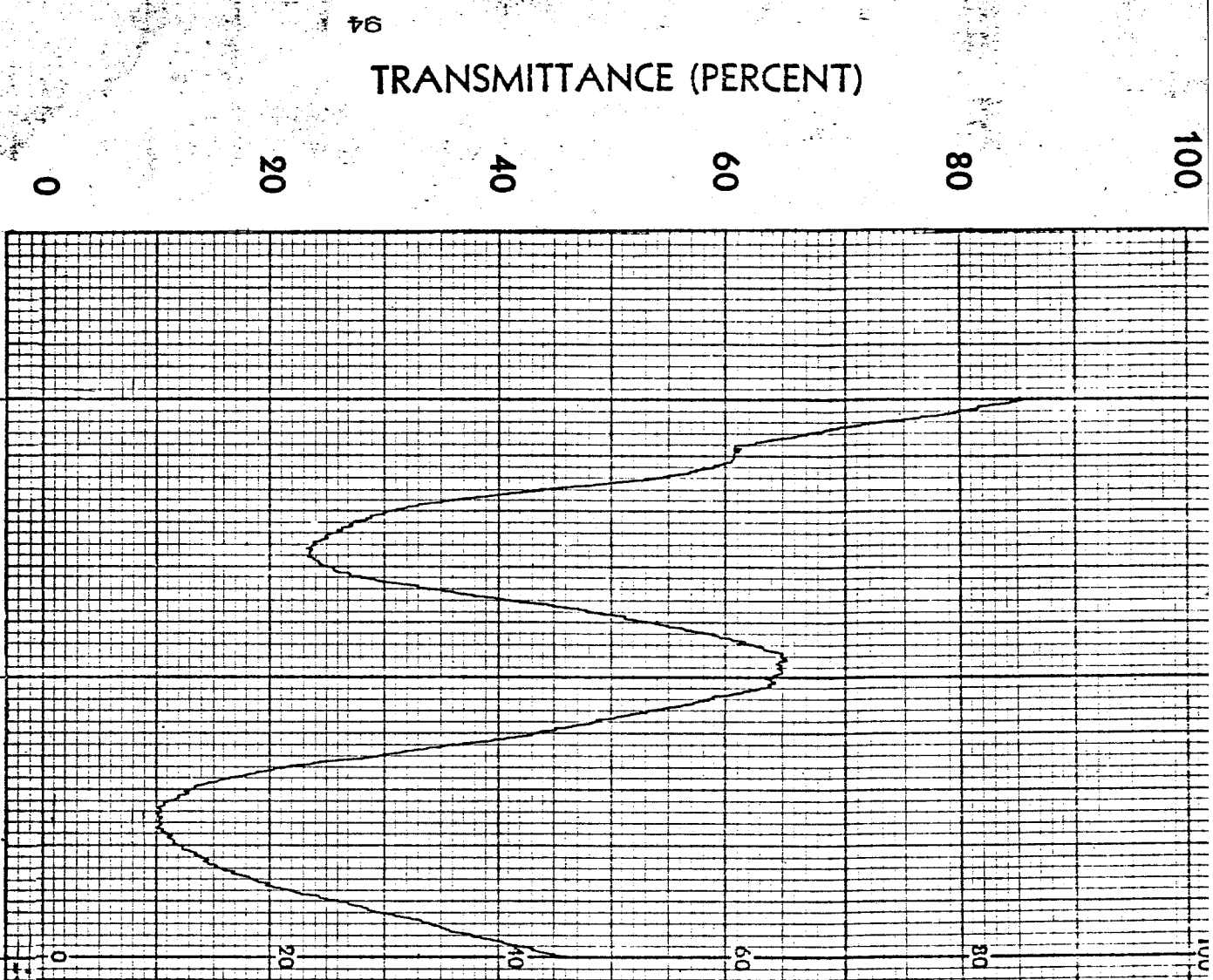
SPLIT PROGRAM _____

TIME CONSTANT 7

PARAMETER MODE: (A) B C I

MODEL 180

$0 \nu / (cm^{-1})$



SPECTRUM NO. 02J

SAMPLE ZSM-11

ORIGIN (E.B.J.)

PURITY

SAMPLING METHOD NVJOL

THICKNESS:

1.

2.

3.

DATE

OPERATOR YB

REMARKS

ABGISA Expansion - 2,5

ENERGY MODE Jo

GAIN 6.0

SCAN TIME:

FINE 1

COARSE 100

SUPPRESSION 6

SLIT PROGRAM 5

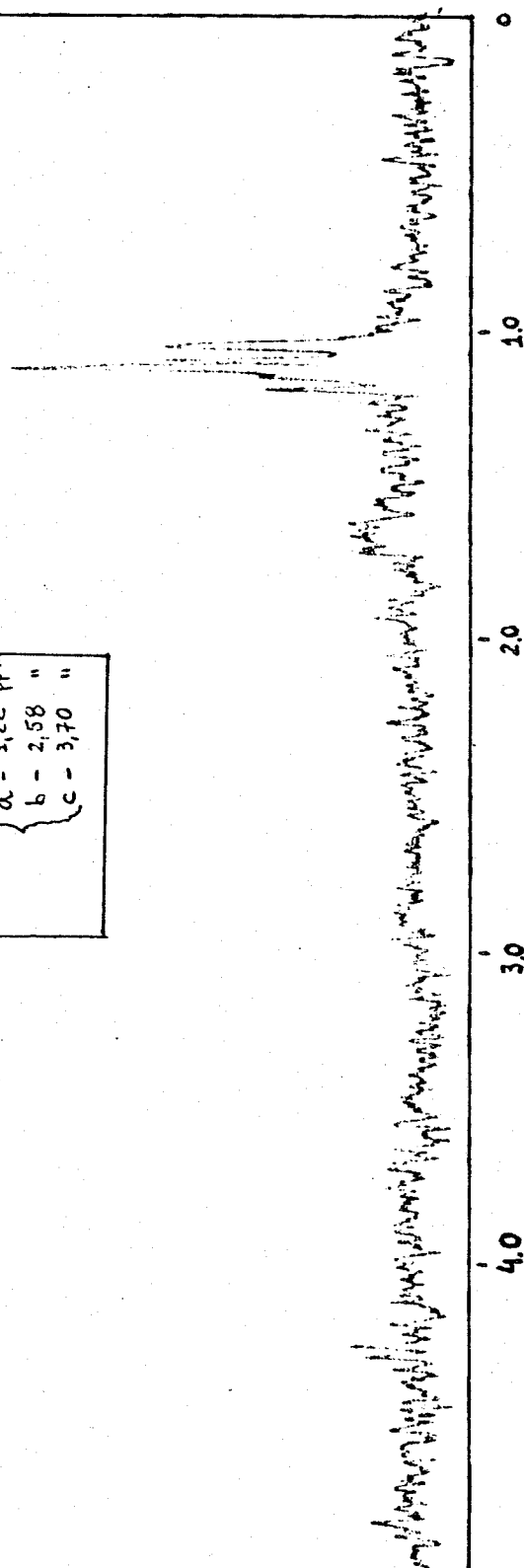
TIME CONSTANT 1

PARAMETER MODE: (A) B C D

MODEL 180

Fig. 08 - Espectro de I.R. de Zeólita ZSM-11.

<u>Ethanol:</u>	
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	
(a) (b)	
$\left\{ \begin{array}{l} a - 1,22 \text{ ppm} \\ b - 2,58 \text{ " } \\ c - 3,70 \text{ " } \end{array} \right.$	



solvente CS_2
 amplitude 130
 filtro 3

FIG. 09 - Espectro de RMN ^1H da Fração Líquida Produzida na Reação.

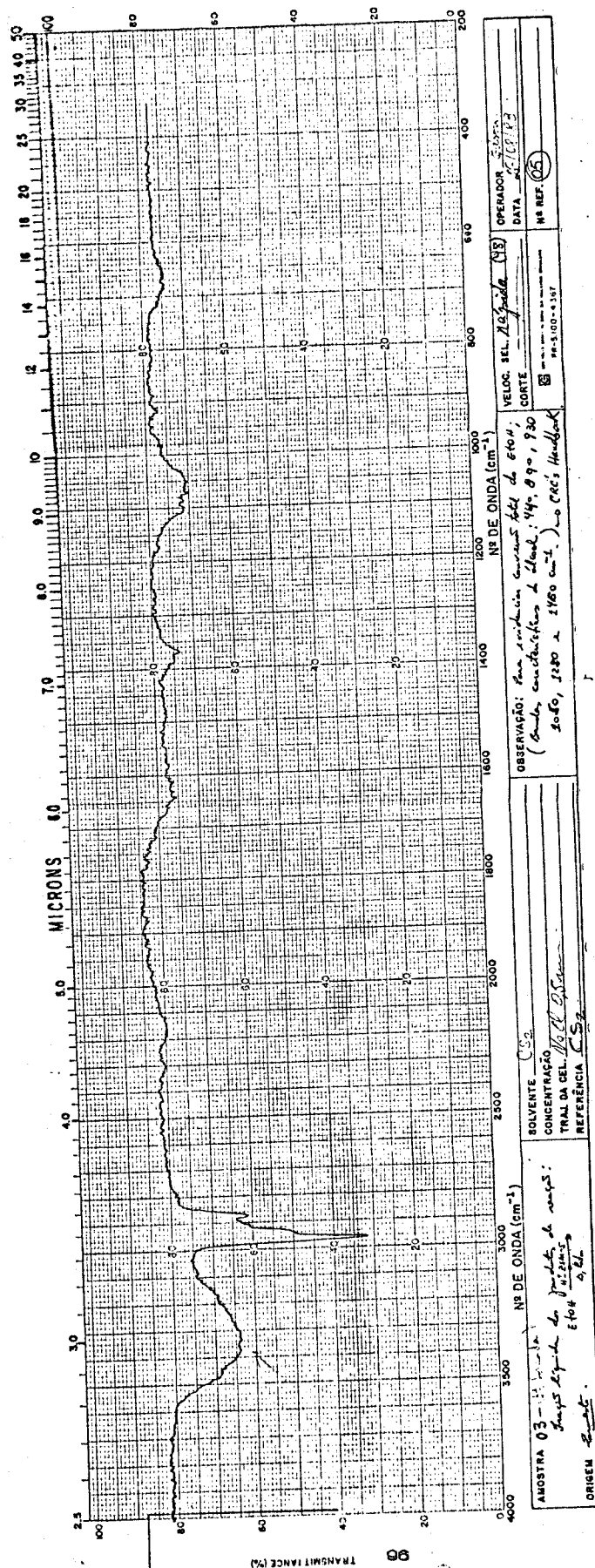
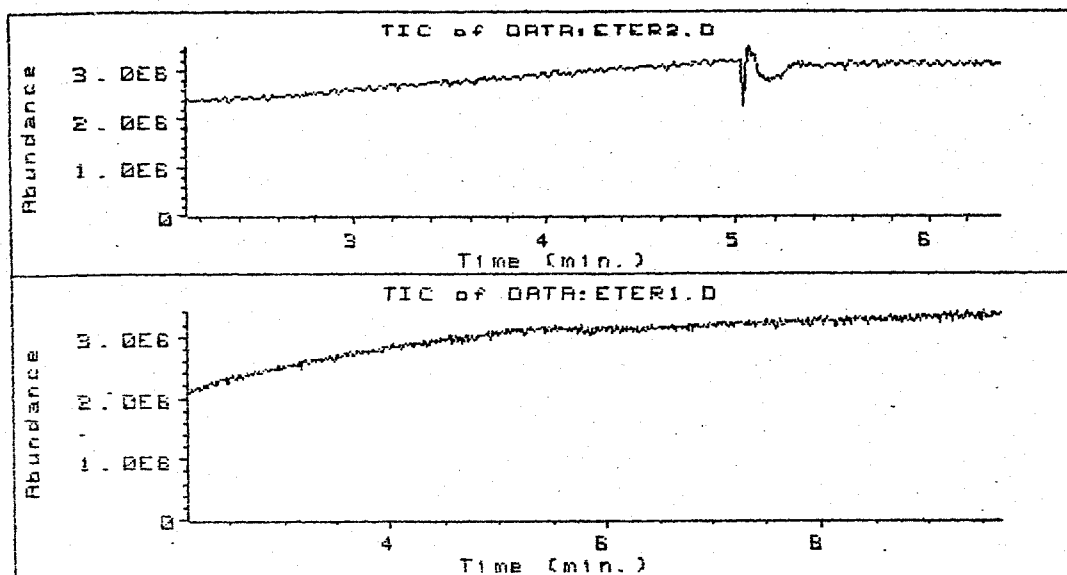


Fig. nº 10 - Espectro de I.R. / Fração Líquida Produzida na Reação.



DRAW done :
[DE]

T: null.
Z: TIC of DATA:ETER1.D
Y: TIC of DATA:ETER2.D
X: null.

Exit
[F10]

Spectrum
[F1]

Zoom
[F2]

New Data
[F3]

SPECTRUM
[F4]

CHROMATO
[F5]

ENVIRON
[F6]

QUIT
[F7]

Grafico nº 05 - Cromatograma dos Solventes Utilizados.

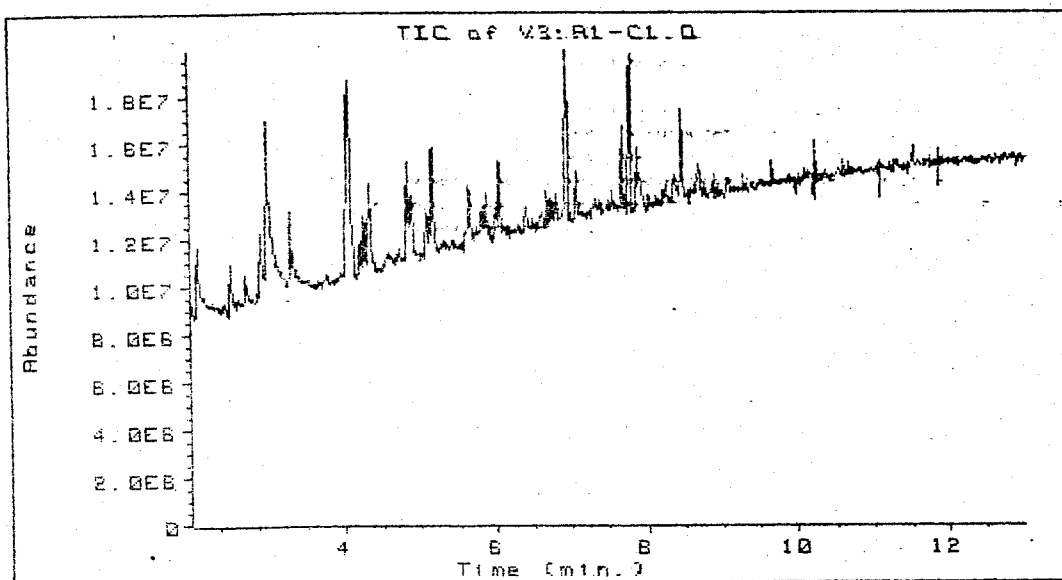
Solvente-1 : Éter Etilico, Aldrich, P.A., A.C.S.

Solvente-2 : Éter de Petróleo, Cin. Química, R.A.

Informações Adicionais :

- 1.) Sistema HP-5970/CG-MS com auto-calibração utilizando PFTBA. (*)
- 2.) Rampas de temperaturas utilizadas nas análises :
 - a) 50 C - 2,50 min - 20 C/min - 100 C - 1 min - 5 C/min - 220 C
1 min - 60 C/min - 275 C - 7 min.; Tempo total : 41,5 min.
 - b) 50 C - 1 min - 20 C/min - 275 C - 6 min.; T. tot.: 18,0 min
- 3.) Temperatura de ajuste do injetor = 205 C.
- 4.) Temperatura de ajuste do detetor = 300 C.

(*) = Perfluorotributilamina .



T: null.

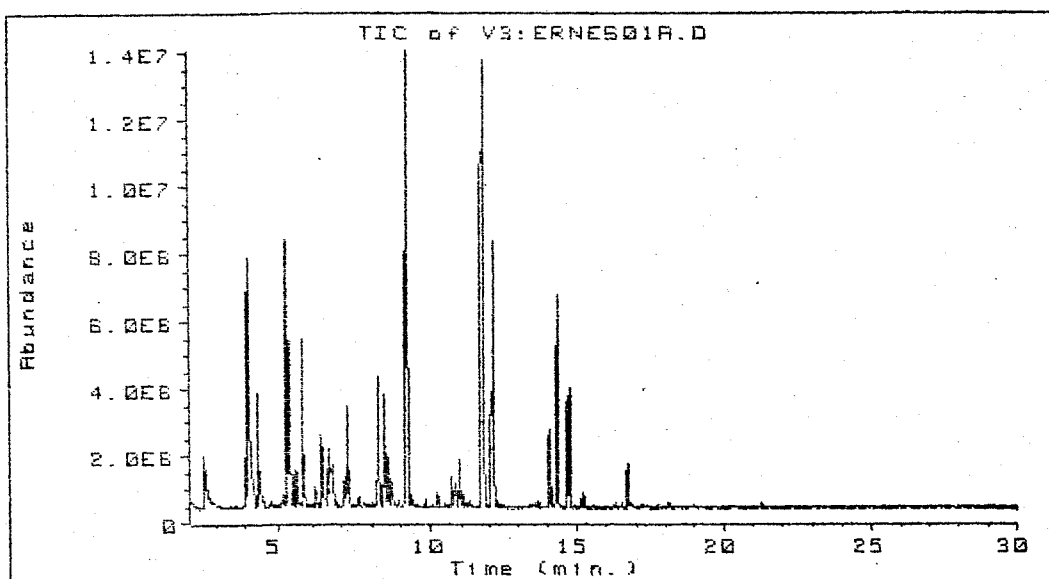
Z: TIC of V3:R1-C1.D

Y: Scan 505 (8.524 min) of V3

X: Set of 4 MS

DRAW done

[DE]



T: Scan 36 (2.563 min) of V3:

Z: TIC of V3:ERNES01A.D

Y: Scan 160 (4.075 min) of V3

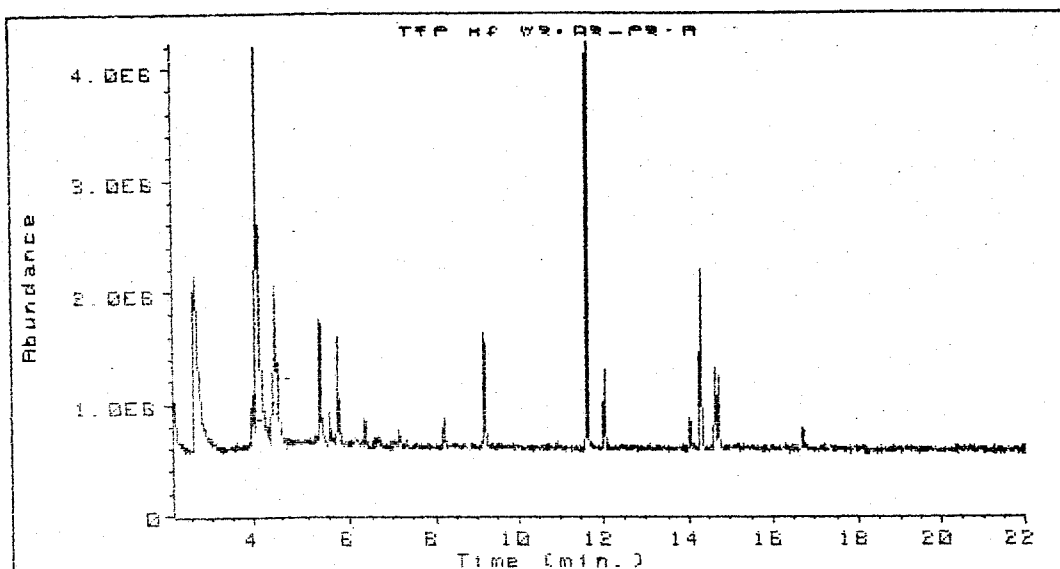
X: Scan 36 (2.563 min) of V3:

DRAW done

[ENVIRON]



Gráfico nº 06 - Cromatogramas das Amostras : A e B .



T: null.

Z: TIC of V3:A3-C3.D

Y: Scan 1200 (16.707 min) of

X: Set of 4 MS

DRAW done

[ENVIRON]

Chromatogram

Mass Spectrum

Reference

Library

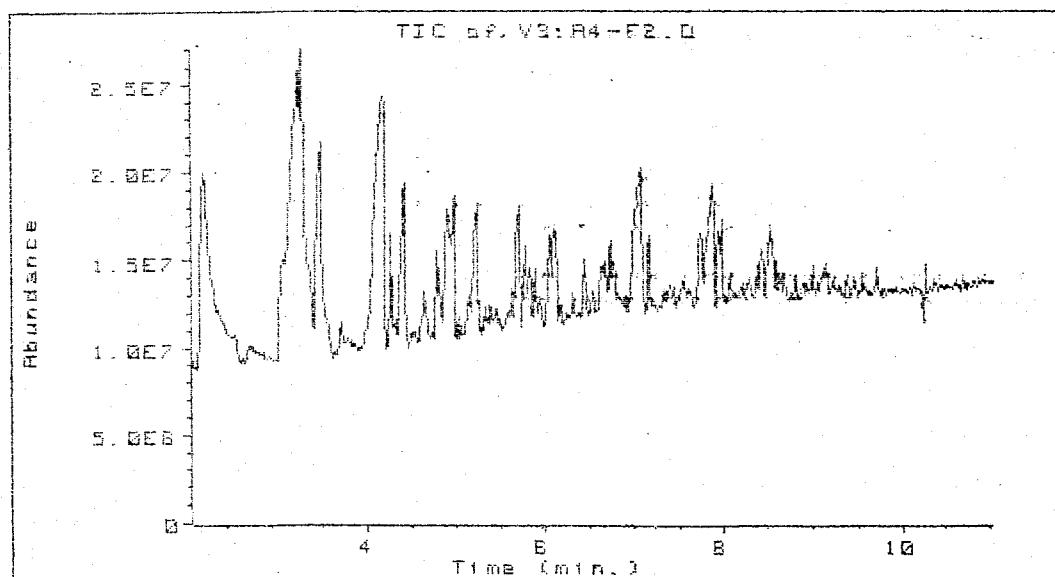
Sample

Reference

Library

Sample

Reference



T: null.

Z: TIC of V3:A4-F2.D

Y: Set of 4 MS

Y: Scan 505 (8.524 min) of V3

DRAW done

[DE]

Chromatogram

Mass Spectrum

Reference

Library

Sample

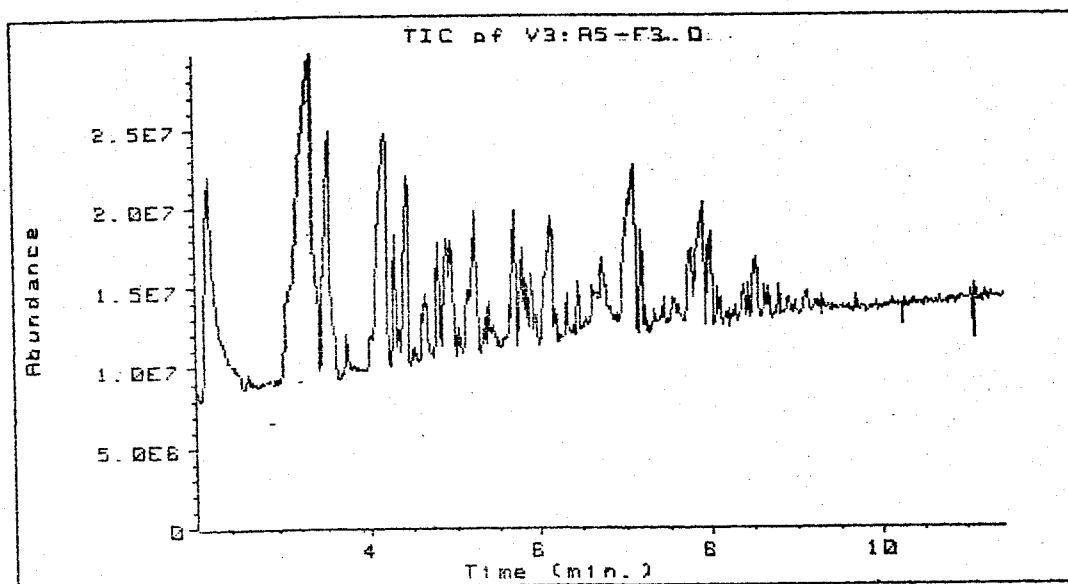
Reference

Library

Sample

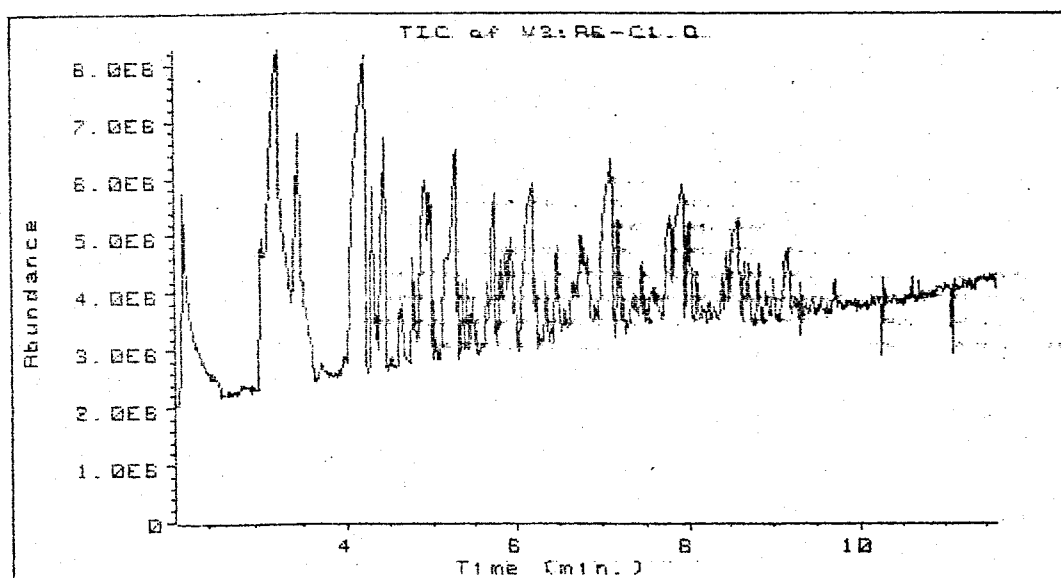
Reference

Gráfico nº 07 - Cromatogramas das Amostras : C e D .



T: null.
 Z: TIC of V3:A5-F3.D
 Y: null.
 X: Scan 394 (7.101 min) of V3

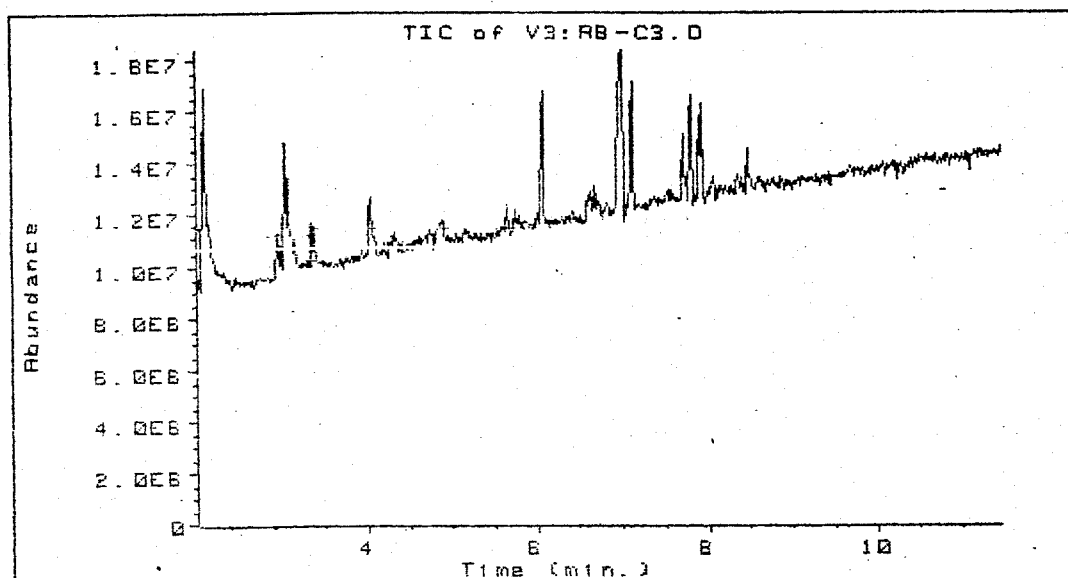
DRAW done
 [ENVIRON]



T: null.
 Z: TIC of V3:A6-C1.D
 Y: Set of 4 MS
 X: Scan 505 (8.524 min) of V3

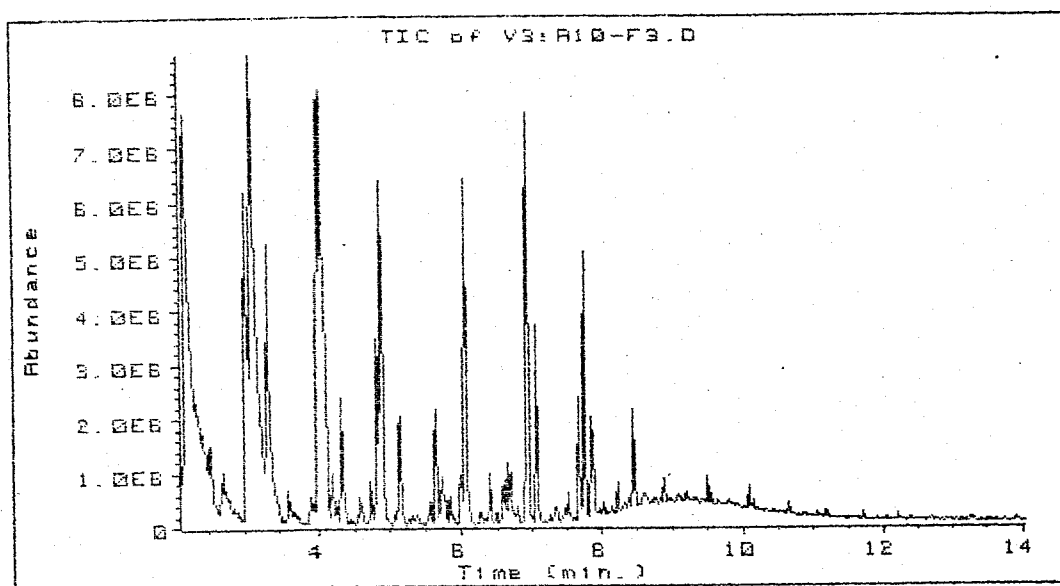
DRAW done
 [DE]

Gráfico nº 08 - Cromatogramas das Amostras : E e F .



T: null.
 Z: TIC of V3:RB-C3.D
 Y: null.
 X: null.

DRAW done
 [DE]



T: null.
 Z: TIC of V3:A10-F3.D
 Y: Set of 4 MS
 X: Scan 417 (8.441 min) of V3

DRAW done
 [DE]



Gráfico nº 09 - Cromatogramas das Amostras : H e J .

*** Area Percent ***

Report by Signal

Operator: ALBERTO FUKAI

2 Feb 88 2:02 pm

Sample Info : A10-F3

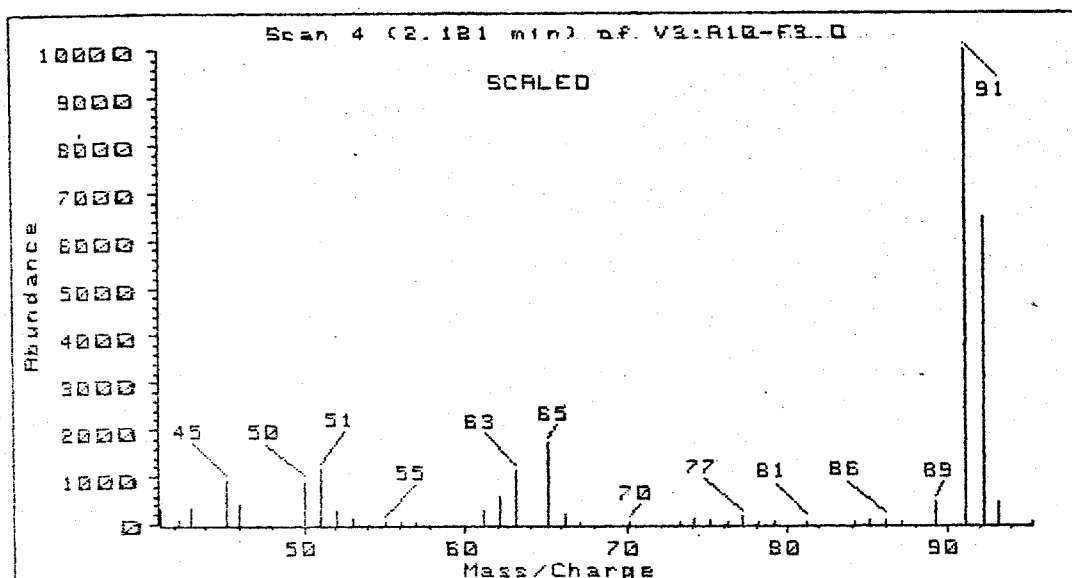
Misc Info: 500-1M-200/M-2750-BM

Integration File Name : DATA:A10-F3.I

Bottle Number : 0

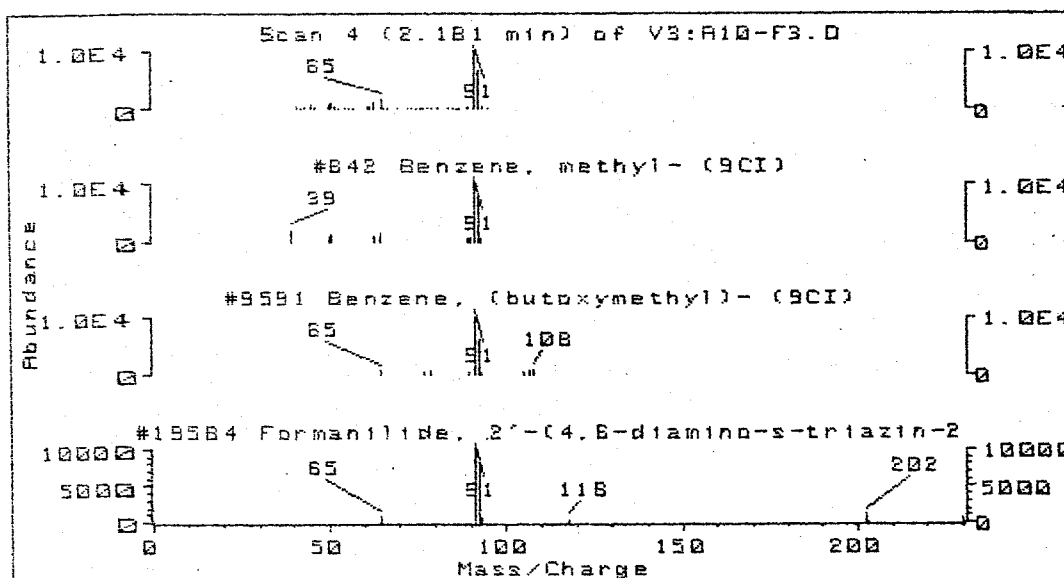
Ret Time	Type	Total Ion Area	of A10-F3 Height	Area %	Ratio %
2.178	PH	4.89528E+008	7403792	15.757	93.07
2.530	VV	60170388	1376007	1.936	11.44
2.704	VV	51798761	888471	1.667	9.85
3.038	VV	1.67124E+008	5942262	5.378	31.77
3.127	VV	5.26083E+008	8665399	16.930	100.00
3.346	VV	1.70274E+008	4752556	5.480	32.37
3.635	BV	8076113	495102	0.260	1.54
3.909	BV	14175898	540755	0.456	2.69
4.023	VV	3.93482E+008	6129605	12.663	74.79
4.168	VV	18449370	852186	0.594	3.51
4.300	VV	55310909	2171159	1.780	10.51
4.570	VV	10386241	497668	0.334	1.97
4.706	VV	16926058	787525	0.545	3.22
4.798	VV	76467740	3492338	2.461	14.54
4.863	VV	1.59358E+008	6106958	5.128	30.29
5.127	VV	55884082	1944226	1.798	10.62
5.625	VV	52271127	2095812	1.692	9.94
5.718	VV	23489381	883510	0.756	4.46
5.835	VV	10743546	487778	0.346	2.04
5.986	PV	15174245	893686	0.488	2.88
6.047	VV	1.60964E+008	6118701	5.180	30.60
6.396	VV	16206556	858011	0.522	3.08
6.577	PV	7717981	600982	0.248	1.47
6.619	VV	16808427	780895	0.534	3.16
6.669	VV	17672966	991932	0.569	3.36
6.712	VV	13131061	773847	0.423	2.50
6.942	BV	1.99683E+008	7303681	6.426	37.96
7.074	VV	60329046	3389876	1.941	11.47
7.667	PV	41655455	2035928	1.341	7.92
7.758	VV	87779122	4808586	2.825	16.69
7.866	VV	37463359	1854272	1.206	7.12
7.892	VV	22242666	1525092	0.716	4.23
8.227	VV	7621036	532806	0.245	1.45
8.441	VV	35345791	1693270	1.137	6.72
8.876	VV	7750471	436852	0.249	1.47

Tabela n° 08 - Integração dos Picos da Amostra J .



T: Set of 4 MS
 Z: TIC of V3:A10-F3.D
 Y: Scan 39 (2.701 min) of V3:
 X: Scan 4 (2.181 min) of V3:A

DRAW done
 [DE]



T: null.
 Z: TIC of V3:A10-F3.D
 Y: Set of 4 MS
 X: Scan 4 (2.181 min) of V3:A

DRAW done
 [MS2]

Gráfico nº 10 - Análise de MS com Banco de Dados, NBS .
 (pico de 2,181 min do cromatograma da amostra J).

DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL

TABELA DE DADOS - Nº 09

DETERMINAÇÃO Nº 01.

..OPERADOR Adley/Ernesto DATA 17/02/84.

AMOSTRA ZEÓLITA ZSM-5 (forma-Na⁺)/Ernesto/Vichi.

(Obs.: Ref. - 299,0 m²/g, conf. Pat.USA, 3,702,886/Argauer & Landolt)

Temperatura de limpeza: 120°C durante 80 min					
Vazão de N ₂ durante a limpeza 40,0 ml/min					
M _a	MASSA DA AMOSTRA	Tubo + amostra	g		
		Tubo vazio	g		
		Massa da amostra	0,58388 g		
P _{atm}	Pressão atmosférica (mm Hg)	medida	711,2		
		correção	-2,8		
		corrigida	708,4		
T _{amb}	Temperatura ambiente	(ver. atrás) °C			
		+ (")	273,16		
		- (")	°K		
P _w	Pressão de vapor da água à temperatura ambiente	(mm Hg)	23,198	22,648	23,0622,78522,922-
V _f	Volume do fluxímetro de bolha calibrado com água ou Hg (cm ³)		100	100	100 100 100
V _{of}	Volume do fluxímetro de bolha (CNPT) = $= \frac{V_f \cdot 273,16}{760} \cdot \frac{(P_{atm} - P_w)}{T_{amb}}$ (cm ³)		82,710	82,887	82,75482,84382,799

CONDIÇÕES DE TRABALHO INICIAIS

Pressão He/N ₂ na referência	3 atm
Vazão He/N ₂ na referência	100 ml/min
Pressão He/N ₂ análise	0,8 atm
Vazão He/N ₂ análise	300 ml/min
Corrente do detector (mA)	162
Fundo de escala do registrador (mV)	5
Atenuação inicial X (104)	10

DETERMINAÇÃO DA ÁREA SUPERFICIAL

TABELA DE DADOS - Nº 10

DETERMINAÇÃO Nº. 02.

OPERADOR, M^{re} Carmo/Ernesto DATA 02/09/88

AMOSTRA ZEOLITA ZSM-11/Ernesto/Prof. Vichi.

Temperatura de limpeza: °C durante min	
Vazão de N ₂ durante a limpeza ml/min	
M _a MASSA DA AMOSTRA	Tubo + amostra g
	Tubo vazio g
	Massa da amostra 0,32045 g
P _{atm} Pressão atmosférica (mm Hg)	medida :714,0
	correção ---0---
	corrigida 714,0
T _{amb} Temperatura ambiente	25,0 °C
	+ 273,16
	298,16 °K
P _w Pressão de vapor da água à temperatura ambiente (mm Hg)	23,756
V _f Volume do fluxímetro de bolha calibrado com água ou Hg (cm ³)	100,0
V _{of} Volume do fluxímetro de bolha (CNPT) = $= \frac{V_f \cdot 273,16}{760} \cdot \frac{(P_{atm} - P_w)}{T_{amb}} \text{ (cm}^3\text{)}$	83,206

CONDIÇÕES DE TRABALHO INICIAIS

Pressão He/N ₂ na referência	3 atm
Vazão He/N ₂ na referência	100 ml/min
Pressão He/N ₂ análise	0,8 atm
Vazão He/N ₂ análise	300 ml/min
Corrente do detector (mA)	162
Fundo de escala do registrador (mV)	5
Atenuação inicial X (106)	10