

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS
SUPERIORES A PARTIR DA CONVERSÃO DO
ETANOL UTILIZANDO CATALISADORES
SUPORTADOS EM ZSM-5**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DIRLÉIA DOS SANTOS LIMA

PORTO ALEGRE, RS
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**OBTENÇÃO DE HIDROCARBONETOS
SUPERIORES A PARTIR DA CONVERSÃO DO
ETANOL UTILIZANDO CATALISADORES
SUPORTADOS EM ZSM-5**

DIRLÉIA DOS SANTOS LIMA

Dissertação de Mestrado apresentada como
requisito parcial para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração:
Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Orientador:
Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez

PORTO ALEGRE, RS
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Obtenção de Hidrocarbonetos Superiores a partir da Conversão do Etanol utilizando Catalisadores suportados em ZSM-5*, elaborada por Dirléia dos Santos Lima como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Edson Luiz Foletto - UFSM

Prof. Dr. Elisa Barbosa Coutinho - UFRGS

Prof. Dr. Juliana da Silveira Espindola – FURG

Prof. Dr. Líliliana Amaral Féris – UFRGS

Sumário

Sumário	iv
Agradecimentos	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xii
Lista de Abreviaturas e Siglas	xiii
Introdução	1
Capítulo 1	3
Revisão Bibliográfica	3
1.1 Etanol	3
1.2 Catálise	5
1.3 Zeólitas	6
1.3.1. Histórico	6
1.3.2. Características	6
1.3.3 Zeólita ZSM-5	7
1.3.4 Síntese	9
1.4 Impregnação de metais sobre zeólitas	11
1.5 Caracterização dos catalisadores	12
1.5.1 Área específica	14
1.5.2 Difração de raios-X	14
1.5.3 Dessorção à Temperatura Programada	15
1.5.4 Oxidação à Temperatura Programada	15
1.6 Desativação dos catalisadores	15
<i>Capítulo 2</i>	17
Materiais e Métodos	17
2.1 Reagentes	17
2.2 Preparação dos catalisadores	18

2.2.1	Catalisadores preparados utilizando a HZSM-5 comercial como suporte	18
2.2.2	Catalisadores preparados utilizando a HZSM-5 sintetizada como suporte	19
2.3	Síntese da zeólita HZSM-5	20
2.3.1	Preparação do hidrogel	20
2.3.2	Cristalização	21
2.3.3	Obtenção da forma ácida da zeólita	21
2.4	Caracterização dos catalisadores	22
2.4.1	Área Específica	22
2.4.2	Difração de raios-X	22
2.4.3	Dessorção à Temperatura Programada	23
2.4.4	Oxidação à Temperatura Programada	23
2.5	Ensaio de atividade catalítica dos catalisadores	23
2.5.1	Procedimento Experimental	24
<i>Capítulo 3</i>		27
Resultados e Discussão		27
3.1	Caracterização dos catalisadores	27
3.1.1	Área Específica BET	27
3.1.2	Difração de raios-X	30
3.1.3	Dessorção à Temperatura Programada de Amônia	31
3.2	Ensaio de atividade catalítica	37
3.2.1	Testes com diferentes temperaturas de reação	37
3.2.2	Influência do tempo de residência	49
3.2.3	Teste de estabilidade dos catalisadores	50
3.3	Caracterização dos catalisadores após a reação	55
3.3.1	Oxidação à Temperatura Programada	56
Conclusões		66
Sugestões para Trabalhos Futuros		68
Referências		69

Agradecimentos

Agradeço à Deus por ter me dado força e permitido que eu chegasse até aqui.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela oportunidade de realização deste trabalho.

À CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual não teria sido possível a realização deste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, em especial, ao meu orientador Prof. Dr. Oscar William Perez Lopez por toda confiança, paciência, didática e ensinamentos repassados.

Aos colegas e amigos Ana Cardinale, Carolina Scaraffuni, Fábio Berndt, Gabriela de Jesus, Henrique Mezzomo, Juliano Sebben, Luis Fernando, Natasha Sievers, Neumara Bender e Santiago Ortiz pela convivência diária, apoio e amizade.

Aos colegas do Laboratório de Processos Catalíticos (ProCat) e aos funcionários do Departamento de Engenharia Química pelo auxílio, convívio e amizade.

À minha família, principalmente meus pais e meu irmão Eliseu Lima, por todo o incentivo e carinho recebido durante esse período. O apoio de vocês foi e é fundamental para mim. Aos demais amigos que estiveram presentes durante essa etapa. Muito Obrigada.

Resumo

O petróleo é a principal matéria-prima empregada para produzir combustíveis, lubrificantes e produtos petroquímicos. Atualmente, devido ao fato desta fonte não ser renovável e estimar-se a sua extinção, busca-se por fontes renováveis de energia que possam vir a substituí-la. Nesse contexto, o etanol vem sendo investigado por ser uma alternativa sustentável para a obtenção de hidrocarbonetos de maior valor agregado, tais como, eteno, propeno, benzeno, tolueno, entre outros, através de sua conversão catalítica em condições controladas. Este trabalho teve por finalidade avaliar o efeito de diferentes catalisadores metálicos suportados em zeólita HZSM-5 na reação de conversão do etanol em produtos de maior valor agregado. Para isso, prepararam-se catalisadores com 2,5 % em massa dos metais La, Ca, Li, Mg e Ni impregnados na zeólita HZSM-5 comercial. A seguir foram preparados catalisadores a partir da modificação da zeólita HZSM-5 com diferentes teores de Ni e, na sequência, amostras com diferente combinação de Ni e La. Posteriormente, a zeólita HZSM-5 foi sintetizada em laboratório e impregnada através da combinação entre os metais Ni e Zn. Os catalisadores antes do seu emprego nos ensaios catalíticos foram caracterizados por medidas de área específica S_{BET} , DRX e TPD-NH₃. As amostras após a reação foram caracterizadas por TPO. Os ensaios de atividade foram conduzidos em reator tubular de leito fixo, com carga de catalisador de 100 mg, na faixa de temperaturas entre 300 e 400 °C, utilizando-se uma vazão de alimentação de etanol na faixa de 0,2 a 1,2 mL.h⁻¹. Foram realizados três tipos de ensaios: com diferentes temperaturas de reação, teste de influência do tempo de residência e teste de estabilidade dos catalisadores. Os testes de atividade catalítica da zeólita comercial modificada, conduzidos em diferentes temperaturas de reação, sugerem que o metal e sua quantidade, assim como a temperatura de reação, influenciam na seletividade para formação dos hidrocarbonetos superiores. Quanto aos catalisadores preparados a partir da modificação da zeólita sintetizada através da combinação de Ni e Zn, observou-se a influência do teor de cada metal e a necessidade de serem empregadas temperaturas de reação mais elevadas (400 °C) para obtenção dos hidrocarbonetos pesados. O teste de avaliação do tempo de residência mostrou que vazões menores (0,3-0,4 mL.h⁻¹) favorecem a formação dos produtos pesados. Através do teste de estabilidade constatou-se que ao final de 10 horas de reação a conversão do etanol ainda foi de 100%, mas que a seletividade dos catalisadores para os hidrocarbonetos superiores foi diminuindo ao longo da reação devido à deposição de carbono sobre o catalisador.

Palavras Chave: catálise heterogênea; conversão do etanol; zeólita HZSM-5; catalisadores suportados; hidrocarbonetos superiores.

Abstract

The crude oil is the main raw material used to produce fuels, lubricants and petrochemicals. Currently, due to its increasing price some alternatives for petroleum replacement are being investigated. Among them, the renewable ones, such as ethanol, are receiving great attention. The catalytic conversion of ethanol is a potential source for obtaining liquid hydrocarbons, such as benzene, toluene, etc., that are of great interest in chemical industry. This work aim to evaluate the effect of different metals on HZSM-5 supported catalysts for the ethanol conversion into variable products. A series of catalysts containing 2.5 wt% of the metals La, Ca, Li, Mg and Ni were impregnated on commercial HZSM-5. Other series were prepared with different amounts of Ni, and with different combination of Ni and La on commercial HZSM-5. Subsequently, the HZSM-5 zeolite was synthesized in the laboratory and impregnated with Ni and/or Zn. Samples were characterized by specific area S_{BET} , XRD and NH_3 -TPD. The spent catalysts were characterized by TPO. The catalyst activity was evaluated by catalytic conversion of ethanol experiments, carried out in a tubular fixed bed reactor with catalyst weight of 100 mg in the temperature range between 300 and 400 °C, using a feed rate of ethanol in the range of 0.2 to 1.2 mL.h⁻¹. Three types of experiments were performed: with different reaction temperatures, different residence time and test of catalyst stability. The results with different reaction temperatures suggest that the type and the amount of metal used for the modification of commercial HZSM-5 zeolite influence the selectivity for the formation of higher hydrocarbons as well as the reaction temperature. For the catalysts prepared by modification of the synthesized HZSM-5 using Ni and/or Zn, the influence of the content of each metal and the reaction temperature can be observed. The residence time test showed that the lower flow rates favor the formation of heavy products. Total ethanol conversion was obtained during the 10 h reaction experiments for catalysts stability evaluation. However the catalysts selectivity for higher hydrocarbons decreased toward the end of the reaction due to the formation and deposition of coke on the catalyst surface.

Key-words: heterogeneous catalysis; conversion of ethanol; HZSM-5 zeolite; supported catalysts; higher hydrocarbons.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Em (a) moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A. Em (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros (Fonte: LUNA e SCHUCHARDT, 2001).	7
Figura 1.2. Estrutura da zeólita ZSM-5, onde se observam os poros de forma elíptica (Fonte: MEIER, 1996).	8
Figura 1.3. Síntese hidrotérmica de zeólitas. Os materiais iniciais são convertidos em produtos cristalinos (Fonte: CUNDY, 2005).	9
Figura 1.4. (a) conversão de etanol em eteno e (b) conversão de etanol em hidrocarbonetos líquidos (Fonte: NICHELE e PEREZ-LOPEZ, 2007).	12
Figura 3.1. Difrátogramas de raios-X das zeólitas ZC e ZS.	30
Figura 3.2. Influência das modificações com La, Ca, Li e Mg, na acidez da HZSM-5 comercial.	31
Figura 3.3. Influência da modificação com Ni na acidez da HZSM-5 comercial por TPD-NH ₃	33
Figura 3.4. Influência das modificações da combinação entre Ni e La na acidez da HZSM-5 comercial.	34
Figura 3.5. Curvas de TPD-NH ₃ para os catalisadores da série Ni-Zn/ZS.	35
Os ensaios de atividade catalítica serão abordados na seguinte ordem: (i) testes com diferentes temperaturas de reação; (ii) teste de influência do tempo de residência e (iii) testes de estabilidade dos catalisadores.	37
Figura 3.6. Conversão do etanol <i>versus</i> temperatura para o catalisador 2,5Li/ZC.	37
Figura 3.7. Produtos leves da conversão do etanol sobre catalisadores de La, Ca, Li e Mg suportados em HZSM-5.	38
Figura 3.8. Produtos intermediários da conversão do etanol sobre catalisadores de La, Ca, Li e Mg suportados em HZSM-5.	38

Figura 3.9. Produtos pesados da conversão do etanol sobre catalisadores de La, Ca, Li e Mg suportados em HZSM-5.....	39
Figura 3.10. Distribuição de produtos, por tempo de retenção, para o catalisador 2,5Ni/ZC.....	40
Figura 3.11. Produtos pesados da conversão do etanol sobre catalisadores Ni/ZC.....	41
Figura 3.12. Produtos leves as conversão do etanol sobre catalisadores Ni/ZC.....	42
Figura 3.13. Produtos intermediários da conversão do etanol sobre catalisadores Ni/ZC.....	43
Figura 3.14. Produtos pesados da conversão do etanol sobre catalisadores Ni-La/ZC.....	44
Figura 3.15. Produtos leves da conversão do etanol sobre catalisadores Ni-La/ZC.....	45
Figura 3.16. Produtos intermediários da conversão do etanol sobre catalisadores Ni-La/ZC.....	45
Figura 3.17. Distribuição de produtos, por tempo de retenção, para o catalisador 1,5Ni-1La/ZC.....	46
Figura 3.18. Produtos pesados da conversão do etanol sobre catalisadores Ni-Zn/ZS.....	47
Figura 3.19. Produtos leves da conversão do etanol sobre catalisadores Ni-Zn/ZS.....	47
Figura 3.20. Produtos intermediários da conversão do etanol sobre catalisadores Ni-Zn/ZS.....	48
Figura 3.21. Distribuição de produtos, por tempo de retenção, para o catalisador 1,5Ni-1Zn/ZS.....	49
Figura 3.22. Teste de influência do tempo de residência para o catalisador 2,5Ni/ZC (T=325 °C).....	50
Figura 3.23. Produtos leves formados ao longo do teste de estabilidade dos catalisadores (T=325 °C).....	51
Figura 3.24. Produtos intermediários formados ao longo do teste de estabilidade dos catalisadores (T=325 °C).....	51
Figura 3.25. Produtos pesados formados ao longo do teste de estabilidade dos catalisadores (T=325 °C).....	52
Figura 3.26. Distribuição de produtos para o catalisador 2,5Ni/ZC no teste de estabilidade.....	53

Figura 3.27. Distribuição de produtos para o catalisador 2Ni-0,5La/ZC no teste de estabilidade.	53
Figura 3.28. Formação dos produtos durante o teste de estabilidade para o catalisador 1,5Ni-1Zn/ZS (T=400 °C).	54
Figura 3.29. Distribuição de produtos para o catalisador 1,5Ni-1Zn/ZS no teste de estabilidade (T=400 °C).....	55
Figura 3.30. Variação de massa na TPO para os catalisadores de La, Ca, Li, Mg e Ni suportados em HZSM-5.	56
Figura 3.32. Variação de massa na TPO para os catalisadores Ni/ZC após a reação em diferentes temperaturas.	57
Figura 3.33. Derivadas de massa na TPO dos catalisadores de Ni impregnados em ZC.....	58
Figura 3.34. Variação de massa na TPO dos catalisadores da série Ni-La/ZC.....	59
Figura 3.35. Derivadas de massa na TPO dos catalisadores de Ni-La/ZC.....	60
Figura 3.36. Variação de massa na TPO dos catalisadores Ni-Zn/ZS.	61
Figura 3.37. Derivadas de massa na TPO dos catalisadores da série Ni-Zn/ZS.....	61
Figura 3.38. Análise de TPO do catalisador 2,5Ni/ZC empregado no teste de estabilidade.	62
Figura 3.39. Variação de massa na TPO dos catalisadores Ni-La/ZC empregados no teste de estabilidade.	63
Figura 3.40. Derivadas de massa na TPO dos catalisadores da série Ni-La/ZC utilizados no teste de estabilidade.	64
Figura 3.41. Análise de TPO do catalisador 1,5Ni-1Zn/ZS utilizado no teste de estabilidade.	65

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Técnicas de caracterização utilizadas para catalisadores (Fonte: SILVA <i>et al.</i> , 2008).....	13
Tabela 2.1. Relação dos reagentes utilizados na síntese dos catalisadores e nos ensaios catalíticos.....	17
Tabela 2.2. Catalisadores impregnados com diferentes metais em HZSM-5 comercial. ...	18
Tabela 2.3. Catalisadores impregnados em HZSM-5 comercial com diferentes teores de Ni.....	19
Tabela 2.4. Catalisadores impregnados em HZSM-5 comercial contendo Ni e La.	19
Tabela 2.5. Catalisadores preparados a partir da impregnação da HZSM-5 sintetizada com Ni e Zn.....	20
Tabela 2.6. Classificação dos produtos segundo o tempo de retenção na coluna cromatográfica.	24
Tabela 2.7. Ensaios catalíticos para os catalisadores suportados em HZSM-5 comercial..	25
Tabela 2.8. Ensaios catalíticos para os catalisadores suportados em HZSM-5 sintetizada.	26
Tabela 3.1. Área específica BET dos catalisadores preparados com La, Ca, Li, Mg e Ni.....	28
Tabela 3.2. Área específica BET dos catalisadores preparados com Ni.....	28
Tabela 3.3. Área específica BET dos catalisadores preparados a partir de Ni e La.....	29
Tabela 3.4. Área específica BET para catalisadores Ni-Zn suportados em HZSM-5 sintetizada.	29
Tabela 3.5. Deconvolução dos dados de acidez dos catalisadores com metais diversos...	32
Tabela 3.6. Deconvolução dos dados de acidez dos catalisadores Ni/ZC.....	33
Tabela 3.7. Deconvolução dos dados de acidez dos catalisadores Ni-La/ZC.....	34
Tabela 3.8. Deconvolução dos dados de acidez dos catalisadores Ni-Zn/ZS.....	36

Lista de Abreviaturas e Siglas

BET	Método de determinação de área específica desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller
CG	Cromatografia Gasosa
DME	Éter dimetílico
DRX	Difração de raios-X
DTA	Análise Térmica Diferencial
FID	Detector de ionização de chama
HC	Hidrocarbonetos
HZSM-5	Forma ácida da zeólita ZSM-5
M	Metal impregnado na zeólita HZSM-5
M/ZSM-5	Catalisadores a base de HZSM-5 modificada por metais
NaZSM-5	Forma sódica da zeólita ZSM-5
TCD	Detector de condutividade térmica
TG	Termogravimetria
TPD	Dessorção à temperatura programada
TPD-NH ₃	Dessorção à temperatura programada de amônia
TPO	Oxidação à temperatura programada
TPR	Redução à temperatura programada
ZC	Zeólita Comercial
ZS	Zeólita Sintetizada
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil-5

Introdução

O petróleo tem uma importância ímpar, sendo responsável pelo fornecimento de um terço da energia primária consumida no planeta. Sua composição química, baseada em hidrocarbonetos de grande heterogeneidade molecular, faz do petróleo a principal matéria-prima empregada para produzir: combustíveis, lubrificantes e produtos petroquímicos (QUELHAS *et al.*, 2011). Desta forma, alterações no suprimento ou no uso do petróleo teriam desdobramentos econômicos, políticos e sociais importantes para a maior parte das nações do mundo (SILVA, 2010).

Como os hidrocarbonetos aromáticos são obtidos através da reforma catalítica (um dos processos envolvidos no refino de petróleo), devido à escassez e ao aumento do preço do petróleo, a obtenção de hidrocarbonetos (em especial C3-C4 olefinas e aromáticos) através da conversão do etanol tem atraído considerável interesse já há algum tempo. Nessa busca vêm sendo desenvolvidos processos biotecnológicos que permitem a utilização de diversas fontes de biomassa para a produção de etanol, (GAYUBO *et al.*, 2010).

A condição de seletividade e a acidez moderada da zeólita ZSM-5 são adequadas para a transformação do etanol em eteno, C3-C4 olefinas ou em hidrocarbonetos superiores (GAYUBO *et al.*, 2010). Também, observou-se, através de experimentos realizados para a reação de conversão de etanol, com diferentes metais impregnados sobre a zeólita ZSM-5, que o rendimento final de produtos BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno) é maior que no caso do uso da zeólita pura e, em alguns casos a reação pode ser realizada a temperaturas relativamente mais baixas (MACHADO *et al.*, 2006 e GAYUBO *et al.*, 2010).

Esse trabalho aborda a preparação de catalisadores metálicos suportados em HZSM-5 comercial e sintetizada para utilização na reação catalítica de conversão do etanol, visando a obtenção de hidrocarbonetos superiores.

O primeiro capítulo apresenta uma revisão bibliográfica sobre reação de transformação do etanol e alguns trabalhos encontrados na literatura referentes à síntese e modificações da zeólita HZSM-5 e sua aplicação em ensaios catalíticos de conversão do etanol e do metanol para a obtenção de hidrocarbonetos superiores.

O segundo capítulo apresenta os materiais e a metodologia utilizados nesse trabalho, tanto no preparo dos catalisadores quanto nas técnicas de caracterizações dos mesmos e, também, para a realização dos ensaios de atividade catalítica das amostras.

O terceiro capítulo apresenta os resultados obtidos para a caracterização dos materiais preparados antes e após seu emprego na reação catalítica e, os resultados para os ensaios catalíticos com diferentes temperaturas de reação, teste de avaliação da influência do tempo de residência na formação dos produtos e teste de estabilidade dos catalisadores preparados.

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão abordadas as principais informações encontradas na literatura sobre a reação de conversão do etanol para obtenção de hidrocarbonetos superiores, principalmente o que diz respeito à utilização de catalisadores sintetizados a partir da zeólita ZSM-5.

1.1 Etanol

O etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) é um composto orgânico leve que devido à presença do grupo hidroxila (OH) em sua composição torna-se uma substância polar, ou seja, possui polos eletrônicos distintos em sua cadeia (MASSABANI, 2006). Devido a essa característica, o álcool se mistura facilmente com a água e outros líquidos que também são polares. É característico do etanol ser altamente inflamável, podendo entrar em combustão, se submetido a uma fonte de calor, a partir de $13\text{ }^\circ\text{C}$. Em seu estado puro, o álcool é altamente tóxico, já em misturas de baixo teor ele pode ser ingerido pelo ser humano de forma moderada (NOVACANA, 2014).

O etanol não é um produto encontrado de forma pura na natureza. Para produzi-lo, é necessário extrair o álcool de outras substâncias. A forma mais simples e comum de obtê-lo é através das moléculas de açúcar, encontradas em vegetais como cana-de açúcar, milho, beterraba, batata, trigo e mandioca. O processo que utiliza essas matérias-primas é chamado de fermentação, porém há mais duas maneiras de se produzir o etanol, constituídas por reações químicas que são a hidratação do etileno e a redução do acetaldeído (MASSABANI, 2006).

A hidratação do etileno consiste em uma síntese química entre moléculas de água (H_2O) e moléculas do etileno (C_2H_4), resultando no etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Esse método, controlado em laboratório, utiliza ácidos como catalisadores, tais como ácido sulfúrico

(H_2SO_4) e ácido fosfórico (H_3PO_4), que possibilitam que a reação aconteça. Fora do Brasil, a hidratação do etileno é o principal processo de fabricação do etanol (atualmente, estima-se que cerca de 80% do etanol produzido nos EUA seja através da hidratação do etileno).

O acetaldeído ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$), também chamado de etanal, possui estrutura molecular muito semelhante ao álcool etílico, diferindo apenas pela ausência da hidroxila(OH). A redução do acetaldeído ocorre através da ação de um agente redutor, que faz com que o mesmo ganhe um íon de hidrogênio (H^+) que se liga ao oxigênio formando a hidroxila, e conseqüentemente, o etanol. A matéria-prima desse processo costuma ser o acetileno (C_2H_2), que em processo de hidratação produz o acetaldeído, que finalmente produz o etanol. A redução do acetaldeído tem apenas interesse acadêmico, devido a essa rota ser economicamente inviável.

Pela possibilidade de ser obtido de vegetais, o etanol é considerado um combustível renovável, ou seja, não se esgota, ao contrário do petróleo que por ser uma fonte não renovável de energia se estima que virá a extinguir-se. É também um combustível sustentável, pois grande parte do gás carbônico lançado na atmosfera em sua produção é absorvido pela própria cana-de-açúcar durante a fotossíntese. É calculado que o etanol reduz em 89% a emissão de gases de efeito estufa se comparado à gasolina. Além disso, ele lança menos gases poluentes em comparação com os combustíveis derivados do petróleo, o que o torna um dos mais viáveis ecologicamente (NOVACANA, 2014).

Conversão de álcoois

Na indústria petroquímica são empregadas zeólitas para converter álcoois de baixo peso molecular em hidrocarbonetos de maior valor agregado (MAKARFI *et al.*, 2009). Um exemplo é a utilização do etanol, proveniente de carboidratos naturais, no processo de produção de gasolina a partir de sua conversão sobre catalisadores heterogêneos como as zeólitas HZSM-5 (MADEIRA *et al.*, 2012).

Takahashi *et al.* (2013) estudaram as diferenças entre os mecanismos de produção de propileno do metanol e etanol sobre catalisadores ZSM-5 e observaram que o mecanismo de conversão do metanol depende da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da zeólita ZSM-5 pois, para a razão mais alta, propileno foi formado a partir do éter dimetílico (DME) enquanto que, para a razão mais baixa, o mesmo foi formado a partir do etileno que foi obtido a partir do DME.

Já, para o mecanismo de conversão do etanol verificou-se ser independente da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ da zeólita ZSM-5, pois o propileno foi diretamente produzido via etileno (formado por uma reação de desidratação intramolecular).

No trabalho de Barthos *et al.* (2006) que trata da decomposição e aromatização do etanol sobre catalisadores suportados em ZSM-5, são apresentadas algumas reações que podem ocorrer durante a conversão do etanol sobre esses materiais, que são:

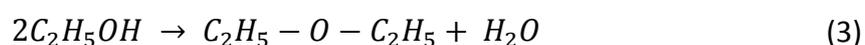
Formação de espécies etóxi:



Desidratação intramolecular que leva a formação de alcenos:



Desidratação intermolecular que leva a formação de éter:



Desidrogenação que é favorecida por catalisadores contendo cobre e forma acetaldeído:



Como um mecanismo de reação para a obtenção de hidrocarbonetos aromáticos a partir do eteno (2ª etapa da reação), pode ser utilizado um mecanismo proposto para a aromatização do metano (XU e LIN, 1999).



1.2 Catálise

A catálise pode ser homogênea (reagentes e catalisadores em uma única fase, e produtos podendo estar em fase diferente) ou heterogênea (reagentes, catalisadores e produtos em fases diferentes). Para a indústria, a catálise heterogênea é mais vantajosa, pois o uso de catalisadores sólidos facilita a separação dos produtos, sendo que estes possuem alta estabilidade térmica e apresentam também, altas atividades e seletividades perante vários tipos de reações (TWIGG, 1996).

Os catalisadores heterogêneos mais comuns são sólidos finamente divididos ou porosos utilizados em reações em fase gasosa ou fase líquida, que apresentam uma grande área superficial para a reação (ATKINS, 2001). Dentre os materiais microporosos utilizados na catálise heterogênea, as zeólitas tornaram-se promissoras devido às suas singulares propriedades físico-químicas e catalíticas.

1.3 Zeólitas

1.3.1. Histórico

As zeólitas foram reconhecidas pela primeira vez em 1756 por Cronstedt através da descoberta da stilbita (LUZ, 1995). A origem da palavra zeólita deriva do grego: zeo (ebulir) e lithos (pedra) e foi utilizada para designar uma nova classe de minerais naturais constituída de aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino-terrosos (Na, K, Mg, Ca, etc) (FOLETTO *et al.*, 2000).

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos cuja estrutura é formada basicamente por tetraedros de silício e alumínio, do tipo TO_4 (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...), unidos nos vértices por átomos de oxigênio, contendo canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares (LUZ, 1995).

A síntese das zeólitas, como conhecemos hoje em dia, deve-se ao trabalho de Richard Berron e Robert Milton, no final da década de 1940. Em 1953, Milton e seus colegas já haviam sintetizado 20 zeólitas, incluindo 14 minerais naturais (CUNDY, 2005).

1.3.2. Características

As zeólitas são aluminossilicatos altamente cristalinos e hidratados que possuem uma estrutura que apresenta canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares, nas quais se encontram os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa (FOLETTO *et al.*, 2000).

Uma característica considerável das zeólitas é sua grande porosidade, devido a isto em 1932 McBain criou o conceito de peneira molecular. Esse termo se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada nos canais, como ilustrado na Figura 1.1 (LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

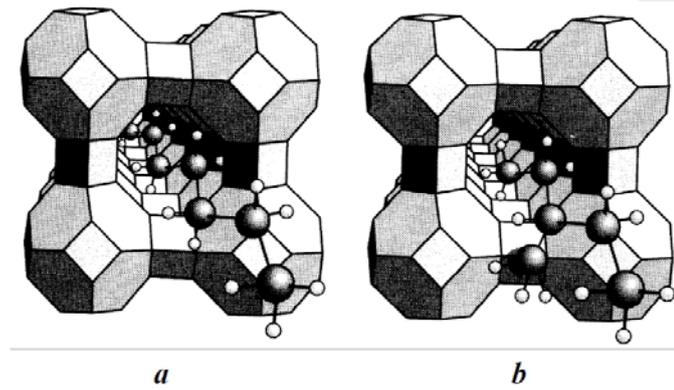


Figura 1.1. Em (a) moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A. Em (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros (Fonte: LUNA e SCHUCHARDT, 2001).

As zeólitas são geralmente preparadas na forma sódica (NaZSM-5) e através da troca iônica é obtida a sua forma ácida (HZSM-5).

Tanto para a zeólita na forma sódica quanto para a forma ácida, quando a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ for aproximadamente 30 a superfície interna se torna bastante hidrofílica. Entretanto, quando essa razão estiver em torno de 1000 a superfície interna adquire alto grau de caráter apolar (superfície hidrofóbica) (VIEIRA FERREIRA *et al.*, 2009).

A eficiência das zeólitas em catálise se deve a algumas características peculiares desses materiais (LUNA e SCHUCHARDT, 2001):

- (i) Alta área superficial e capacidade de adsorção;
- (ii) Propriedades de adsorção que variam num amplo espectro desde altamente hidrofóbicas a altamente hidrofílicas;
- (iii) Uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada;
- (iv) Tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; e
- (v) Uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, i.e., seletividade de reagente, de produto e de estado de transição.

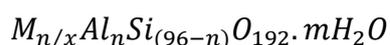
1.3.3 Zeólita ZSM-5

O fenômeno da seletividade nas zeólitas pode ser usado para conduzir uma reação catalítica na direção do produto desejado, evitando reações paralelas indesejadas (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Nesse contexto, com a finalidade de produzir gasolina a partir do

metanol, a zeólita ZSM-5 foi sintetizada pela primeira vez pelo laboratório da *Mobil Corporation* e definida como *Zeolite Socony Mobil-5* (onde “5” refere-se à abertura média de seus poros em Å) (CALSAVARA *et al.*, 2000).

A zeólita ZSM-5 possui uma estrutura com poros tridimensionais formada pela intersecção de canais retos com canais em zig-zag ambos contendo anéis de 10 tetraedros TO_4 . As aberturas destes canais são elípticas, possuindo dimensões de 5,4 x 5,6 Å na direção cristalográfica [010] e de 5,1 x 5,5 Å na direção [100], conforme mostrado na Figura 1.2. A intersecção dos canais formam cavidades no interior da zeólita com diâmetro de aproximadamente 9 Å (DEROUANE & VEDRINE, 1980).

A zeólita ZSM-5 é um material cristalino da família pentasil que se caracteriza por um alto teor de silício ($Si/Al > 15$). Sua estrutura cristalina apresenta uma célula unitária contendo 96 tetraedros do tipo TO_4 definida pela seguinte composição química (PACE *et al.*, 2000):



Onde: M é o cátion de valência x; o índice n varia entre $0 \leq n \leq 6$; m corresponde ao número de moléculas de água presente na célula unitária.

As aplicações da ZSM-5 foram se ampliando, tendo-se estudado inclusive a sua incorporação no catalisador de craqueamento catalítico. Muitas de suas aplicações industriais devem-se à sua alta seletividade em determinadas reações catalíticas e ao alto grau de estabilidade térmica e ácida (FOLETTO *et al.*, 2000).

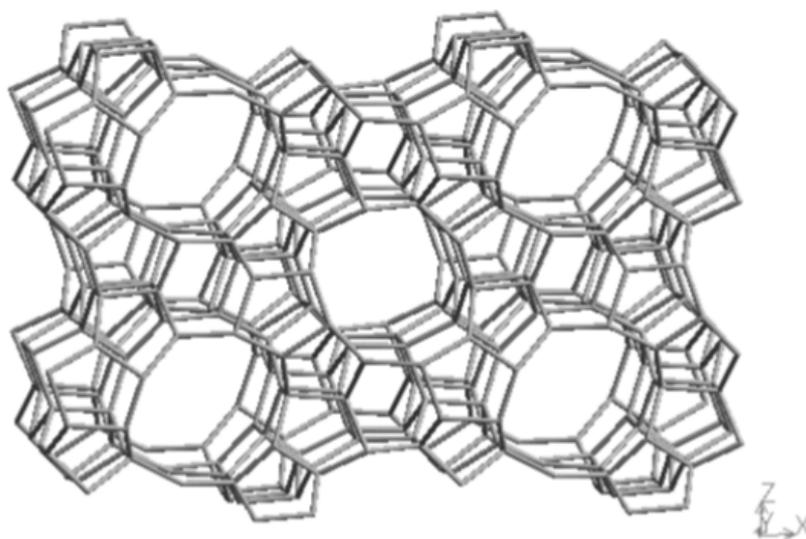


Figura 1.2. Estrutura da zeólita ZSM-5, onde se observam os poros de forma elíptica (Fonte: MEIER, 1996).

1.3.4 Síntese

A síntese hidrotérmica de zeólitas, apresentada esquematicamente na Figura 1.3, pode ser descrita da seguinte forma (CUNDY, 2005):

- Reagentes amorfos, contendo sílica e alumina, são misturados em conjunto com uma fonte de cátions, normalmente em meio básico (pH elevado).
- A mistura reacional é aquecida, geralmente (temperaturas superiores a 100 °C) em uma autoclave.
- Durante algum tempo depois de elevar a temperatura de síntese, os reagentes permanecem amorfos.
- Após o período de indução, produto cristalino (zeólita) já pode ser detectado.
- Gradualmente, essencialmente todo o material amorfo é substituído por uma massa aproximadamente igual de cristais (que são recuperados por filtração, lavagem e secagem).

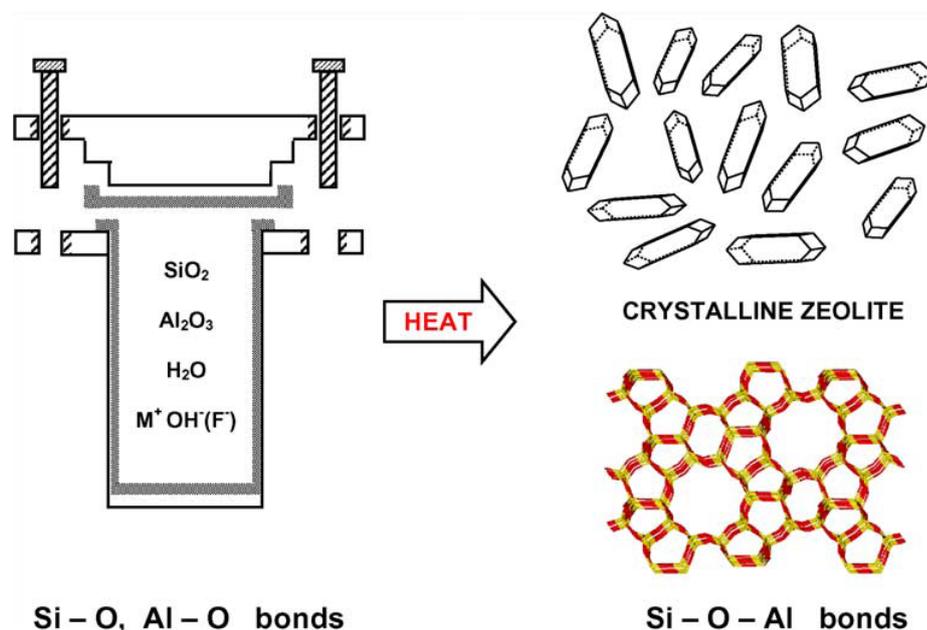


Figura 1.3. Síntese hidrotérmica de zeólitas. Os materiais iniciais são convertidos em produtos cristalinos (Fonte: CUNDY, 2005).

Os principais fatores que influenciam na síntese da zeólita são (CUNDY, 2005):

- Escolha dos reagentes de partida (vantagens cinéticas);

- b) Período de indução (tempo entre o início da reação e o aparecimento dos primeiros cristais);
- c) Tratamento hidrotérmico;
- d) Transformação da fase amorfa em cristalina (sementes de cristalização);
- e) Quantidade de base adicionada;
- f) Uso de templates;
- g) Razão Si/Al;

Quanto ao uso de templates, um estudo realizado por Sang *et al.* (2004) mostra que nas mesmas condições de síntese, e utilizando diversos templates foram produzidas diferentes zeólitas ZSM-5 com elevada cristalinidade.

Clearfield e Shiralkar (1989) relataram a síntese de ZSM-5 com e sem o uso de templates e encontraram apenas uma ligeira diferença nas propriedades de sorção entre estas amostras. No entanto, a estabilidade da estrutura da ZSM-5 sintetizada sem template foi inferior quando comparada à que foi sintetizada usando o template.

Madeira *et al.* (2012) realizaram um trabalho onde foram avaliados 5 catalisadores HZSM-5 com razão Si/Al variando de 16 a 500. Observou-se que a razão Si/Al influencia na acidez total do catalisador (quanto menor for essa razão, maior será a acidez devido a maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted) e conseqüentemente na distribuição dos produtos.

O efeito das unidades estruturais, da razão Si/Al e da incorporação de óxidos na atividade e seletividade de zeólitas ZSM-5 foi estudado por Makarfi *et al.* (2009). Nesse estudo observou-se que os templates utilizados influenciaram na seletividade dos catalisadores obtidos e que a razão Si/Al influencia no rendimento de hidrocarbonetos líquidos e aromáticos. Também, mostrou-se que a incorporação da zeólita ZSM-5 com Ga₂O₃ aumenta o rendimento de produtos aromáticos e a vida útil do catalisador.

No estudo realizado por Furumoto *et al.* (2011) que trata sobre o efeito da acidez da zeólita ZSM-5 na conversão do etanol para propileno foram preparados catalisadores do tipo HZSM-5(M) (M=Al, Ga e Fe) com diferentes razões SiO₂/M₂O₃, através de substituição na estrutura isomórfica da zeólita ZSM-5. Altos rendimentos em propileno foram obtidos pela conversão do etanol sobre os catalisadores HZSM-5(Al) e HZSM-5(Ga). O rendimento de propileno dependeu fortemente da razão SiO₂/M₂O₃ e do valor do fator tempo de residência W/F (g_{cat}/mL/min). O catalisador HZSM-5(Fe) formou etileno ao invés de

propileno para todas as razões $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3$. A estabilidade hidrotérmica do catalisador HZSM-5(Ga) foi maior que a da amostra HZSM-5(Al).

1.4 Impregnação de metais sobre zeólitas

A combinação das propriedades de seletividade e acidez das zeólitas pentasil com a atividade de diferentes espécies de metais pode influenciar a distribuição de produtos e a estabilidade do catalisador na conversão de etanol (MACHADO *et al.*, 2006).

Conforme o trabalho de Machado *et al.* (2005) a incorporação de ferro na zeólita ZSM-5 leva a um bom desempenho na transformação do etanol em hidrocarbonetos líquidos e gasosos, preferencialmente aromáticos, sendo que o melhor resultado foi obtido para a amostra preparada por troca iônica com baixo teor de Fe, especialmente com co-alimentação de hidrogênio durante a reação.

Segundo Machado *et al.* (2006) a incorporação de ferro na zeólita ZSM-5 ocasiona bom desempenho na transformação do etanol em hidrocarbonetos líquidos e gasosos e, quanto maior o teor de ferro nas amostras, menor é a produção de hidrocarbonetos líquidos, mas o período de reação é alargado, devido a modificações nos sítios ativos da zeólita.

No trabalho de Valle *et al.* (2005) em que estudou-se o efeito da incorporação de níquel na acidez e na estabilidade da zeólita HZSM-5 nos processos MTO (metanol to olefins), foi encontrado que a incorporação de Ni na zeólita HZSM-5 implica em uma diminuição na acidez total e na força ácida desse material e, também, aumenta a estabilidade hidrotérmica do mesmo.

NI Youming *et al.* (2011) em um estudo sobre a aromatização do metanol sobre catalisadores La/Zn/HZSM-5 concluíram que estes catalisadores levaram a um maior rendimento em produtos aromáticos (benzenos, toluenos e xilenos) e foram mais estáveis na reação de aromatização que outros catalisadores.

Estudos mostram que a impregnação de níquel pode ser realizada para otimizar a acidez e melhorar a estabilidade do catalisador contra a desaluminação e causa uma diminuição em sua área específica BET. (GAYUBO *et al.*, 2010).

Nichele e Perez-Lopez (2007) em um estudo da conversão de etanol em produtos de maior valor agregado, como eteno e hidrocarbonetos líquidos, testaram catalisadores de cinco diferentes metais (Co, Cu, Fe, Ni e Zn) suportados em zeólita ZSM-5 comercial.

Obteve-se uma conversão de etanol em eteno de quase 100%, e a maior conversão em hidrocarbonetos líquidos foi obtida para o catalisador 2,5% Ni/ZSM-5 como mostram as Figuras 1.4a e 1.4b.

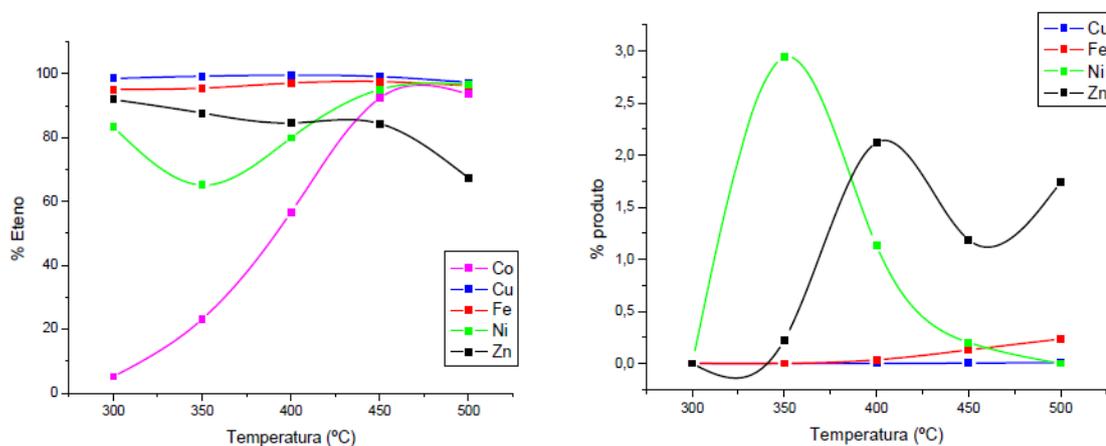


Figura 1.4. (a) conversão de etanol em eteno e (b) conversão de etanol em hidrocarbonetos líquidos (Fonte: NICHELE e PEREZ-LOPEZ, 2007).

Pela Figura 1.3b nota-se que para o catalisador suportado com Ni a quantidade de hidrocarbonetos líquidos é maior e ocorre em temperaturas mais baixas (NICHELE e PEREZ-LOPEZ, 2007).

1.5 Caracterização dos catalisadores

Existem várias técnicas de caracterização que podem ser utilizadas para avaliar os catalisadores. As técnicas a serem utilizadas são selecionadas pela sua aplicação, que pode ser (SILVA *et al.*, 2008):

- Estrutura/morfologia: tamanho de partícula, estrutura, cristalinidade, área superficial, porosidade.
- Análise da superfície: composição elementar, estado químico dos componentes, distribuição do elemento ativo, interação metal-suporte.
- Adsorção: natureza das espécies adsorvidas, interação adsorvente-adsorvato, estrutura interna.
- Reação: cinética da reação, mecanismo da reação, atividade, seletividade.

A Tabela 1.1 apresenta algumas técnicas para determinadas aplicações.

Tabela 1.1. Técnicas de caracterização utilizadas para catalisadores (Fonte: SILVA *et al.*, 2008).

APLICAÇÃO	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO
Estrutura/ morfologia	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) Difração de raios-X
Composição da superfície	Espectroscopia por fotoemissão de raios-X (XPS) EXAFS, XANES
Composição "bulk"	Espectroscopia Mossbauer
Adsorvato/Adsorção	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier Espectroscopia no Infravermelho por Refletância Difusa Dessorção com Temperatura Programada
Reação	Cromatografia Gasosa Espectroscopia de Massa (MS) Redução com Temperatura Programada

Makarfi *et al.* (2009) utilizaram espectroscopia no infravermelho e difração de raios-X para obter as propriedades físicas e químicas dos catalisadores sintetizados.

No estudo realizado por Gayubo *et al.* (2010) as propriedades físicas dos catalisadores foram determinadas através de adsorção-dessorção de N₂ e porosimetria com mercúrio. A acidez total e a distribuição de força ácida dos catalisadores foram determinadas por medidas de calorimetria diferencial e dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH₃). As características e o estado do Ni foram determinados por adsorção seletiva de H₂, redução com temperatura programada, microscopia eletrônica de transmissão e análise XPS.

No trabalho de Madeira *et al.* (2006) a espectroscopia de absorção atômica foi utilizada para análise do teor de Fe presente nas amostras. Medidas de adsorção de N₂ foram empregadas para determinação de área superficial e volume de poros. Foram

utilizadas Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e difração de raios-X para análises de cristalinidade. A acidez foi verificada através de dessorção à temperatura programada de amônia. Os estados de oxidação do metal foram observados através de Espectroscopia Fotoacústica e Espectroscopia de Ressonância Paramagnética (EPR).

Algumas técnicas, mais relevantes para esse trabalho, serão resumidamente descritas a seguir.

1.5.1 Área específica

A área específica de catalisadores serve para determinar a adsorção de reagente e dessorção dos produtos formados. A adsorção física de N₂ a -196 °C é rotineiramente utilizada na determinação da área específica e volume de poros de catalisadores. Essa técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, das quais são extraídas informações que estão relacionadas à morfologia do catalisador.

1.5.2 Difração de raios-X

A difração de raios X é uma maneira prática e conveniente para a identificação qualitativa de compostos cristalinos. O método de difração de raios X de sólidos é o único método analítico capaz de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre os compostos presentes em uma amostra sólida. Como cada substância cristalina possui um padrão único de difração de raios X, esse método é recomendado para a identificação qualitativa. Assim, se for encontrado um padrão coincidente entre uma amostra desconhecida e uma amostra conhecida, a identificação está confirmada (SKOOG *et al.*, 2009).

A técnica de difração de raios X em pó permite determinar a estrutura cristalográfica da zeólita. A cristalinidade da zeólita pode ser medida comparando a intensidade dos feixes refletidos com um padrão determinado para cada zeólita. A diferença de intensidade entre a amostra e o padrão de difração de raios X mostra uma diminuição no grau de cristalinidade. Fases amorfas não irão produzir picos de difração e pequenas partículas irão produzir grandes picos de difração, enquanto que uma partícula cristalina

apresenta um pico de difração nítido e forte. Sendo as zeólitas sólidos cristalinos, elas apresentam padrões de DRX característicos, os quais podem ser utilizados qualitativamente, para identificar as zeólitas e detectar a existência de outras formas cristalinas, e quantitativamente, para determinar o grau de pureza e/ou cristalinidade e os parâmetros de cela unitária, além de determinar as fases zeolíticas e não-zeolíticas (BRANCO, 2011).

1.5.3 Dessorção à Temperatura Programada

A técnica de dessorção à temperatura programada (TPD) permite identificar os tipos de sítios ativos na superfície do catalisador, bem como estimar as forças de interação entre as moléculas adsorvidas e o catalisador (SILVA *et al.*, 2008).

A técnica de TPD consiste basicamente em dessorver, por uma taxa linear de aquecimento, um gás previamente quimissorvido na superfície do catalisador. Através dessa técnica pode-se determinar a acidez (TPD-NH₃) ou a alcalinidade (TPD-CO₂) de um material.

1.5.4 Oxidação à Temperatura Programada

A análise termogravimétrica através da qual é possível observar a variação de massa de uma substância em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma taxa linear de aquecimento, em meio oxidante, denomina-se oxidação à temperatura programada (TPO).

1.6 Desativação dos catalisadores

A acidez e a estrutura porosa das zeólitas desempenham um papel muito importante na desativação dos catalisadores causada pelo coque. Esse é um resultado esperado, pois a formação de coque acontece em reações catalisadas por sítios ácidos localizados nos poros. O efeito de desativação por deposição de coque depende da força dos sítios ácidos, sendo os sítios ácidos mais fortes, aqueles que são mais ativos, os primeiros a sofrerem desativação. Em geral, admite-se que o coque reduz a atividade dos

catalisadores porosos de duas formas: através da cobertura dos sítios ou pelo bloqueio dos poros. No caso da cobertura dos sítios, um sítio ativo é envenenado pela adsorção de uma molécula de coque. Normalmente, o bloqueio dos poros possui um efeito de desativação mais acentuado do que a cobertura dos sítios, na medida em que basta apenas uma molécula de coque para impedir o acesso a vários sítios (GUINET & RIBEIRO, 2004).

No estudo de Madeira *et al.* (2010), os resultados mostram que, mesmo que não haja nenhuma desativação observada para a reação de desidratação, existe uma desativação na formação de hidrocarbonetos superiores. É amplamente aceito que a desativação sobre o catalisador ácido sólido começa eliminando os sítios ácidos fortes, de Brønsted, disponíveis. Assim sendo, pode-se supor que a formação de hidrocarbonetos superiores requer sítios ácidos mais fortes do que a reação de desidratação do etanol.

No trabalho de Madeira *et al.* (2012) onde foram avaliados 5 catalisadores HZSM-5 com razão Si/Al variando de 16 a 500 observou-se que os catalisadores com menor razão Si/Al obtiveram os maiores percentuais de formação de coque sendo que o catalisador com razão Si/Al igual a 40 foi encontrado como sendo o catalisador mais seletivo e estável, devido a um melhor equilíbrio entre o número de sítios ácidos de Brønsted e da quantidade de radicais.

No estudo realizado por Gayubo *et al.* (2010), foi encontrado que a impregnação da zeólita com Ni atenua a desativação irreversível do catalisador causada pela desaluminação da zeólita HZSM-5.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais utilizados para a síntese dos catalisadores bem como a metodologia e os equipamentos empregados na preparação destes materiais, na avaliação de sua atividade catalítica e na caracterização dos mesmos.

2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na síntese dos catalisadores e nos ensaios de atividade catalítica estão listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Relação dos reagentes utilizados na síntese dos catalisadores e nos ensaios catalíticos.

<i>Reagente</i>	<i>Fórmula molecular</i>	<i>Fabricante</i>
Água deionizada	H ₂ O	-
Ácido Sulfúrico 95% P.A.	H ₂ SO ₄	Vetec
Álcool Etílico Absoluto 99,5% P.A.	CH ₃ CH ₂ OH	Synth
Hidróxido de Sódio 97% P.A.	NaOH	Synth
Nitrato de Amônio 98% P.A.	NH ₄ NO ₃	Sigma-Aldrich
Nitrato de Cálcio 99% P.A.	Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Synth
Nitrato de Lantânio 99% P.A.	La(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Vetec
Nitrato de Lítio 95% P.A.	LiNO ₃	Vetec
Nitrato de Magnésio 98% P.A.	Mg(NO ₃) ₂	Vetec
Nitrato de Níquel 97% P.A.	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Vetec
Nitrato de Zinco 96% P.A.	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Synth
Sílica Aerosil	SiO ₂	Degussa
Sulfato de Alumínio 100% P.A.	Al ₂ (SO ₄) ₃ .18H ₂ O	Riedel-de Haën

2.2 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores preparados foram divididos em dois grupos. O primeiro grupo consiste naqueles que foram sintetizados utilizando-se a zeólita HZSM-5 comercial como suporte, enquanto o segundo grupo engloba os catalisadores que foram suportados em zeólita HZSM-5 sintetizada em laboratório.

2.2.1 Catalisadores preparados utilizando a HZSM-5 comercial como suporte

Para a preparação de catalisadores suportados em zeólita HZSM-5 comercial realizou-se a impregnação desse material, em sua forma ácida e razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=20$, utilizando-se: (i) diferentes metais com 2,5 % em massa, seguindo o trabalho realizado por Nichele e Perez-Lopez (2007), (ii) diferentes teores de Ni e, (iii) combinação dos metais Ni e La em diferentes proporções.

As Tabelas 2.2, 2.3 e 2.4 apresentam os catalisadores preparados juntamente com sua composição nominal e, também, a nomenclatura que foi adotada para cada uma das amostras.

Tabela 2.2. Catalisadores impregnados com diferentes metais em HZSM-5 comercial.

<i>Catalisador</i>	<i>Metal impregnado</i>	<i>Teor do metal (% em massa)</i>
2,5La/ZC	La	2,5
2,5Ca/ZC	Ca	2,5
2,5Li/ZC	Li	2,5
2,5Mg/ZC	Mg	2,5
2,5Ni/ZC	Ni	2,5

Tabela 2.3. Catalisadores impregnados em HZSM-5 comercial com diferentes teores de Ni.

<i>Catalisador</i>	<i>Teor de Ni (% em massa)</i>
0,5Ni/ZC	0,5
1Ni/ZC	1
1,5Ni/ZC	1,5
2Ni/ZC	2
2,5Ni/ZC	2,5
3Ni/ZC	3

Tabela 2.4. Catalisadores impregnados em HZSM-5 comercial contendo Ni e La.

<i>Catalisador</i>	<i>Teor de Ni (% em massa)</i>	<i>Teor de La (% em massa)</i>	<i>Teor total (% em massa)</i>
1,5Ni-1La/ZC	1,5	1	2,5
2Ni-0,5La/ZC	2	0,5	2,5
2,5Ni-0,5La/ZC	2,5	0,5	3
2,5Ni-1La/ZC	2,5	1	3,5

A impregnação dos metais sobre a zeólita HZSM-5 foi realizada com excesso de solvente, utilizando os nitratos desses metais como precursores, mantendo a mistura sob agitação constante à temperatura ambiente por um período de 4 horas, utilizando-se água destilada como solvente. O material foi seco em estufa a 80 °C durante 12 horas e posteriormente calcinado em um reator tubular de quartzo a 600 °C durante 2 horas com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e fluxo de ar sintético de 50 ml.min⁻¹.

2.2.2 Catalisadores preparados utilizando a HZSM-5 sintetizada como suporte

A Tabela 2.5 apresenta os catalisadores preparados a partir da impregnação da zeólita HZSM-5 sintetizada, em sua forma ácida e razão SiO₂/Al₂O₃=50, com Ni e Zn (escolhidos baseando-se em trabalhos realizados anteriormente pelo grupo de pesquisa), juntamente com o teor de metal correspondente e, também, a nomenclatura adotada.

Tabela 2.5. Catalisadores preparados a partir da impregnação da HZSM-5 sintetizada com Ni e Zn.

<i>Catalisador</i>	<i>Teor de Ni (% em massa)</i>	<i>Teor de Zn (% em massa)</i>
2,5Ni/ZS	2,5	0
2Ni-0,5Zn/ZS	2	0,5
1,5Ni-1Zn/ZS	1,5	1
1Ni-1,5Zn/ZS	1	1,5
0,5Ni-2Zn/ZS	0,5	2
2,5Zn/ZS	0	2,5

A impregnação dos metais sobre a zeólita HZSM-5 sintetizada foi realizada através do método com umidade incipiente, utilizando os nitratos desses metais como precursores dissolvidos em 0,5 mL de água. Então, essa mistura foi gotejada sobre 1 g de zeólita. O material foi seco em estufa a 80 °C durante 4 horas e posteriormente calcinado em um reator tubular de quartzo a 600 °C durante 2 horas com rampa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ e fluxo de ar sintético de 50 ml.min⁻¹.

2.3 Síntese da zeólita HZSM-5

A síntese da zeólita HZSM-5 foi realizada a partir das seguintes etapas.

2.3.1 Preparação do hidrogel

Sulfato de alumínio foi empregado como fonte de alumínio e sílica aerosil (Degussa, 380 m².g⁻¹) foi utilizada como fonte de silício. Hidróxido de sódio foi empregado como fonte de sódio. Água destilada e deionizada foi utilizada para a preparação das soluções. O hidrogel foi preparado a partir de soluções dos precursores, que foram misturadas e mantidas sob agitação magnética durante 1 hora, à temperatura ambiente, para homogeneização.

2.3.2 *Cristalização*

A etapa de cristalização foi conduzida em autoclaves de 70 mL, com revestimento interno de teflon. O hidrogel foi transferido para essas autoclaves que foram levadas a uma estufa para aquecimento na temperatura de 190 °C que foi estabelecida, conforme procedimento adotado, como temperatura de cristalização, por um período de 24 horas. A etapa de cristalização foi seguida por rápido resfriamento da autoclave em água corrente para interrupção da reação. O conteúdo das autoclaves foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada e deionizada para remoção dos sais. A amostra foi seca em estufa a 80 °C por um período de 12 horas.

2.3.3 *Obtenção da forma ácida da zeólita*

Como o material sólido obtido está na forma sódica (NaZSM-5), é necessária a realização de troca iônica e posterior calcinação para a obtenção de sua forma ácida. Esse procedimento é apresentado a seguir.

Troca Iônica

O material foi submetido a uma etapa de troca iônica com solução 1M de nitrato de amônio. A solução foi aquecida até a temperatura de 80 °C e, somente após estabilização da mesma, a zeólita foi adicionada. A troca iônica foi conduzida por um período de 2 horas sob agitação magnética, mantendo-se a temperatura constante. Posteriormente, o material obtido foi filtrado e lavado para remoção dos íons, sendo que a completa remoção dos mesmos foi verificada através da condutividade do filtrado. O material resultante foi seco em estufa a 80 °C por aproximadamente 12 horas.

Calcinação

O tratamento térmico para a decomposição dos íons NH_4^+ foi realizada na temperatura de 600 °C durante 2 horas em um reator tubular de quartzo, com vazão de 50 mL.min⁻¹ de ar sintético e rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

2.4 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores preparados foram caracterizados quanto à sua área específica, acidez e cristalinidade. Após sua utilização nos ensaios catalíticos, os mesmos foram caracterizados quanto à formação de carbono durante a reação.

2.4.1 Área Específica

O procedimento utilizado nas medidas de fisissorção de nitrogênio consistiu nas seguintes etapas: pré-tratamento das amostras e a análise em si. No pré-tratamento as amostras foram aquecidas através de rampa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantidas na temperatura de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ por um período de 30 minutos, sob fluxo de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio. Esse procedimento garante a remoção da umidade e de gases adsorvidos na superfície do catalisador, antes da etapa de fisissorção do nitrogênio. A análise foi efetuada à temperatura de $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ em um sistema de análise multipropósito SAMP3, fabricado por Termolab Equipamentos Ltda, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD), sob fluxo de $21\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de Hélio e $9\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . A área específica das amostras foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

2.4.2 Difração de raios-X

A análise por difração de raios-X foi aplicada apenas para verificar a obtenção da zeólita ZSM-5 sintetizada em laboratório. Os difratogramas dos materiais foram obtidos utilizando difratômetro de raios-X Bruker D2 Phaser, usando radiação $\text{Cu}\text{-}\alpha$, empregando-se o método do pó avaliado para o ângulo de difração 2θ , onde θ é o ângulo de incidência da radiação medido em graus ($^{\circ}$), entre 5 e 45° , com passo de $0,02$ por segundo.

2.4.3 *Dessorção à Temperatura Programada*

As análises de TPD-NH₃ foram realizadas em um sistema de análise multipropósito SAMP3, fabricado por Termolab Equipamentos Ltda. Primeiramente, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 100 °C com passagem de 30 mL.min⁻¹ de hélio durante 30 minutos. A etapa de adsorção de amônia foi realizada a 100 °C, por um período de 30 minutos, utilizando-se 30 mL.min⁻¹ de uma mistura contendo 5 vol% de amônia em hélio. Antes de se iniciar o aquecimento em si, foi realizada uma purga com passagem de hélio durante 30 minutos. Então, a temperatura foi elevada até 750 °C com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob o fluxo de hélio.

2.4.4 *Oxidação à Temperatura Programada*

A quantidade de carbono depositado nos catalisadores após a reação foi verificada através da perda de massa dos catalisadores nos ensaios de TPO, utilizando uma termobalança (TA Instruments Q600). Para isso, uma amostra de 10 mg foi aquecida sob vazão de ar sintético de 100 mL.min⁻¹ a uma taxa de 10 °C.min⁻¹ até 800 °C.

2.5 **Ensaio de atividade catalítica dos catalisadores**

Os ensaios de conversão catalítica do etanol, para avaliação dos catalisadores, foram realizados em uma unidade de bancada com micro-reator tubular de quartzo de leito fixo operando em modo contínuo. O aquecimento do reator foi feito por meio de um forno elétrico (Sanchis) e um termopar do tipo K foi utilizado para a medida da temperatura do leito. As reações foram conduzidas na faixa de temperatura de 300-400 °C, com vazão de 100 mL.min⁻¹ de nitrogênio como gás de arraste, ajustada por um controlador de fluxo mássico (Sierra Instruments). O reagente foi injetado no reator através de uma bomba dosadora de líquidos do tipo seringa (KD Scientific), sendo a vazão de etanol variada entre 0,2 e 1,2 mL.h⁻¹.

2.5.1 Procedimento Experimental

Na realização dos testes, uma amostra de 100 mg de catalisador, diluída com esferas de vidro 32 a 42 mesh de diâmetro, foi disposta em leito fixo, sustentada por lã de quartzo, no micro-reator e este foi colocado no interior do forno elétrico e conectado à linha de gases. Após, fez-se um teste de estanqueidade do sistema, para verificação da vedação do reator através do monitoramento da pressão na linha, utilizando um manômetro de Bourdon. O aquecimento foi feito a uma taxa de $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com vazão de $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio como gás de arraste. Depois de ser atingida a temperatura de reação (na faixa entre 300 e 400 $^{\circ}\text{C}$) e estabilizada a temperatura do forno, iniciou-se a injeção do reagente líquido, dando início a reação. Os produtos foram analisados em linha em um cromatógrafo a gás (Varian 3600CX) equipado com uma coluna empacotada Porapak Q e detectores de ionização de chama (FID) e condutividade térmica (TCD). Nitrogênio foi utilizado como gás de arraste. Finalizada a reação, a temperatura do forno era baixada até 200 $^{\circ}\text{C}$ e realizavam-se análises da mistura reacional ou “brancos” e, então se baixava a temperatura do sistema até a temperatura ambiente.

Para analisar os hidrocarbonetos produzidos avaliaram-se os cromatogramas obtidos pelo detector FID e adotou-se uma classificação de hidrocarbonetos em três grupos segundo seu tempo de retenção, como mostra a Tabela 2.6.

Tabela 2.6. Classificação dos produtos segundo o tempo de retenção na coluna cromatográfica.

Produto	Tempo de Retenção (min)
Hidrocarbonetos leves	$t \leq 1,3$ (etanol)
Hidrocarbonetos intermediários	$1,3$ (etanol) $< t < 4$
Hidrocarbonetos pesados	$t \geq 4$

Testes com diferentes temperaturas de reação

Os ensaios com temperatura de reação variável foram realizados com o objetivo de verificar a melhor temperatura para o processamento da reação. Iniciava-se em 300 $^{\circ}\text{C}$ e a temperatura foi variada em intervalos de 25 $^{\circ}\text{C}$ até 400 $^{\circ}\text{C}$, sendo que em cada temperatura foram realizadas quatro injeções no cromatógrafo, com 20 minutos de análise.

Teste de influência do tempo de residência

Esse teste foi realizado para o catalisador 2,5Ni/ZC com a finalidade de verificar a influência do tempo de residência na formação dos produtos, variando a vazão do etanol alimentado, sendo que para cada vazão foram realizadas quatro injeções no cromatógrafo, com 20 minutos de análise.

Testes de estabilidade dos catalisadores

Para alguns catalisadores, foram realizados testes com duração de 10 horas utilizando a vazão de 0,4 mL/h e temperatura fixa a fim de avaliar a estabilidade destes materiais em longos tempos de reação. Nesses ensaios foram realizadas vinte injeções no cromatógrafo, com 30 minutos de análise.

A Tabela 2.7 apresenta os testes e condições utilizadas para os catalisadores suportados em zeólita HZSM-5 comercial (ZC).

Tabela 2.7. Ensaios catalíticos para os catalisadores suportados em HZSM-5 comercial.

<i>Ensaio realizado</i>	<i>Catalisadores testados</i>			<i>Condições</i>	
	<i>M/ZC (M=La, Ca, Li, Mg e Ni)</i>	<i>Ni/ZC</i>	<i>Ni-La/ZC</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Vazão de etanol (ml.h⁻¹)</i>
Diferentes temperaturas de reação	✓	✓	✓	300-400	0,4
Influência do tempo de residência	-	2,5Ni/ZC	-	325	0,2; 0,3; 0,4; 0,8 e 1,2
Estabilidade	-	2,5Ni/ZC	✓	325	0,4

A Tabela 2.8 apresenta os testes e condições utilizadas para os catalisadores suportados em zeólita HZSM-5 sintetizada (ZS).

Tabela 2.8. Ensaio catalítico para os catalisadores suportados em HZSM-5 sintetizada.

<i>Ensaio realizado</i>	<i>Catalisadores testados</i>		<i>Condições</i>
	Ni-Zn/ZS	Temperatura (°C)	Vazão de etanol (ml.h ⁻¹)
Diferentes temperaturas de reação	✓	300-400	0,4
Estabilidade	1,5Ni-1Zn/ZS	400	0,4

Capítulo 3

Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaios catalíticos e as análises de caracterização dos catalisadores preparados e utilizados.

Inicialmente, tratar-se-á da caracterização dos catalisadores antes de seu emprego na reação, que inclui os resultados de S_{BET} , DRX e TPD. Em seguida, serão apresentados os resultados obtidos para os testes de atividade, divididos da seguinte maneira: (i) testes com diferentes temperaturas de reação; (ii) teste de influência do tempo de residência e (iii) testes de estabilidade dos catalisadores. Por fim, serão abordados os resultados de TPO para a caracterização do carbono formado e depositado na superfície dos catalisadores durante as reações.

3.1 Caracterização dos catalisadores

Para caracterização dos catalisadores antes de sua utilização nos ensaios de atividade catalítica foram realizadas as técnicas de Área específica BET, Difração de raios-X e Dessorção à Temperatura Programada de Amônia.

3.1.1 Área Específica BET

Na Tabela 3.1 encontram-se os resultados obtidos para a área específica da zeólita HZSM-5 comercial e dos catalisadores sintetizados a partir da sua impregnação com os metais: La, Ca, Li, Mg e Ni.

Tabela 3.1. Área específica BET dos catalisadores preparados com La, Ca, Li, Mg e Ni.

Catalisador	$S_{BET}(m^2/g)$
HZSM-5 (comercial)	370
2,5La/ ZC	343
2,5Ca/ ZC	308
2,5Li/ ZC	226
2,5Mg/ ZC	289
2,5Ni/ZC	328

A impregnação da zeólita HZSM-5 com metais causa uma redução em sua área específica. Para um mesmo teor de metal empregado na modificação da zeólita HZSM-5, cada catalisador apresentou uma área específica diferente, evidenciando que o tipo de metal impregnado influencia nesse resultado, pois alguns metais formam partículas menores que resultam em uma menor diminuição da área específica.

A Tabela 3.2 apresenta os resultados obtidos para a área BET dos catalisadores preparados a partir da impregnação da HZSM-5 comercial com diferentes teores de Ni.

Tabela 3.2. Área específica BET dos catalisadores preparados com Ni.

Catalisador	$S_{BET}(m^2/g)$
0,5Ni/ZC	368
1Ni/ZC	332
1,5Ni/ZC	329
2Ni/ZC	328
2,5Ni/ZC	328
3Ni/ZC	326

A modificação da zeólita HZSM-5 através da impregnação com Ni causa uma diminuição em sua área específica BET, que é devido ao bloqueio parcial de alguns poros do material pelas espécies de Ni. Esse resultado está de acordo aos trabalhos de Gayubo *et al.* (2010) e de Zhang *et al.* (2009), onde foi encontrado que quanto maior o teor de Ni suportado em HZSM-5 menor é a sua área específica BET.

A Tabela 3.3 traz os resultados obtidos para a área específica dos catalisadores obtidos a partir da combinação entre Ni e La. Para melhor análise dos resultados, estes catalisadores foram divididos em dois grupos.

Tabela 3.3. Área específica BET dos catalisadores preparados a partir de Ni e La.

<i>Grupo I</i>		<i>Grupo II</i>	
Catalisador	$S_{BET}(m^2/g)$	Catalisador	$S_{BET}(m^2/g)$
2,5Ni–0,5La/ZC	360	2Ni–0,5La/ZC	349
2,5Ni–1La/ZC	351	1,5Ni–1La/ZC	326

Analisando-se o grupo I, onde o teor de Ni foi fixado em 2,5 % e variou-se o teor de La, vê-se que conforme aumenta o teor total impregnado ocorre uma diminuição na área específica do catalisador. Passando para o grupo II, onde o teor total de metais impregnado foi mantido fixo em 2,5 %, o resultado obtido segue a mesma tendência observada no grupo I, a área específica do material diminui conforme o aumento no teor de La. Todavia, comparando os resultados das amostras Ni-La/ZC com a amostra 2,5Ni/ZC, nota-se que a incorporação do La ou a substituição parcial de Ni por La, faz com que ocorra uma diminuição menos significativa na área específica do suporte.

Na Tabela 3.4 são apresentados os resultados obtidos para a área específica dos catalisadores preparados a partir da combinação dos metais Ni e Zn utilizando como suporte a zeólita HZSM-5 sintetizada (ZS).

Tabela 3.4. Área específica BET para catalisadores Ni-Zn suportados em HZSM-5 sintetizada.

Catalisador	$S_{BET}(m^2/g)$
HZSM-5 (sintetizada)	332
2,5Ni/ZS	277
2Ni-0,5Zn/ZS	305
1,5Ni-1Zn/ZS	302
1Ni-1,5Zn/ZS	304
0,5Ni-2Zn/ZS	301
2,5Zn/ZS	331

A substituição do Ni pelo Zn na composição dos catalisadores tem um efeito positivo na área específica desses materiais, isso pode estar ocorrendo devido ao fato deste metal promover a formação de partículas menores e, dessa forma, evitar a diminuição da área específica das amostras.

3.1.2 Difração de raios-X

Esse método de caracterização foi utilizado apenas para a zeólitas sintetizada como forma de verificar a cristalinidade desse material em relação à ZSM-5 comercial.

A Figura 3.1 apresenta o difratograma referente à zeólita ZSM-5 sintetizada (ZS) em comparação à zeólita ZSM-5 comercial (ZC).

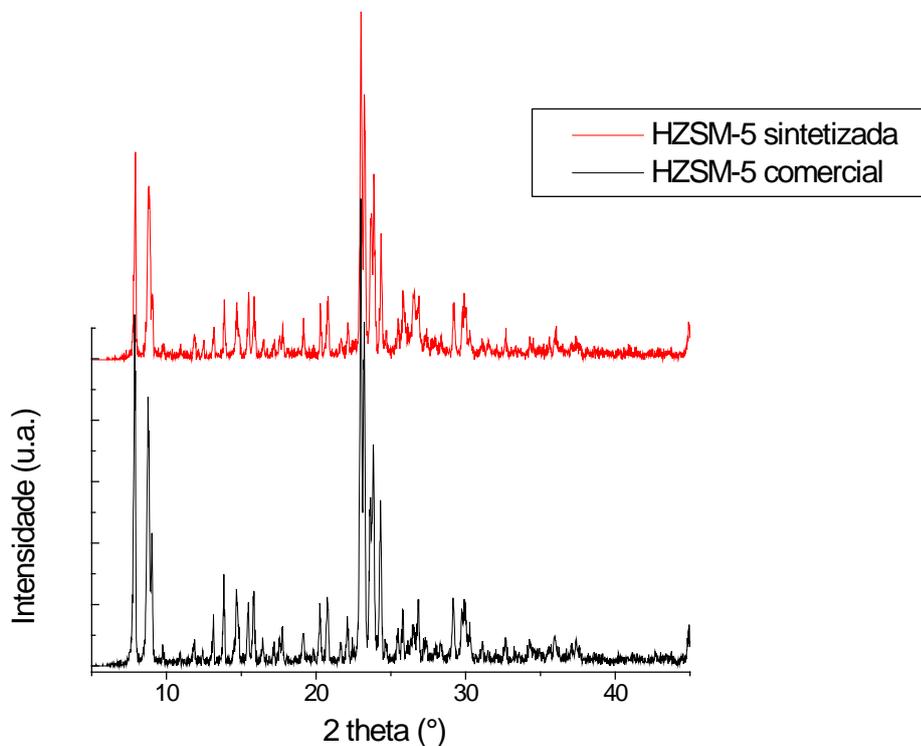


Figura 3.1. Difratogramas de raios-X das zeólitas ZC e ZS.

Através do resultado obtido, observa-se que o material sintetizado apresenta as mesmas reflexões e uma cristalinidade similar quando comparado ao material comercial.

3.1.3 Dessorção à Temperatura Programada de Amônia

A TPD-NH₃ foi realizada para todos os catalisadores preparados a fim de analisar modificações na acidez dos mesmos.

A Figura 3.2 traz os resultados de acidez para os catalisadores obtidos através da modificação da zeólita HZSM-5 com metais diversos (La, Ca, Li, Mg e Ni), enquanto a Tabela 3.5 apresenta a quantificação desses resultados através da deconvolução das curvas utilizando o Método da Gaussiana.

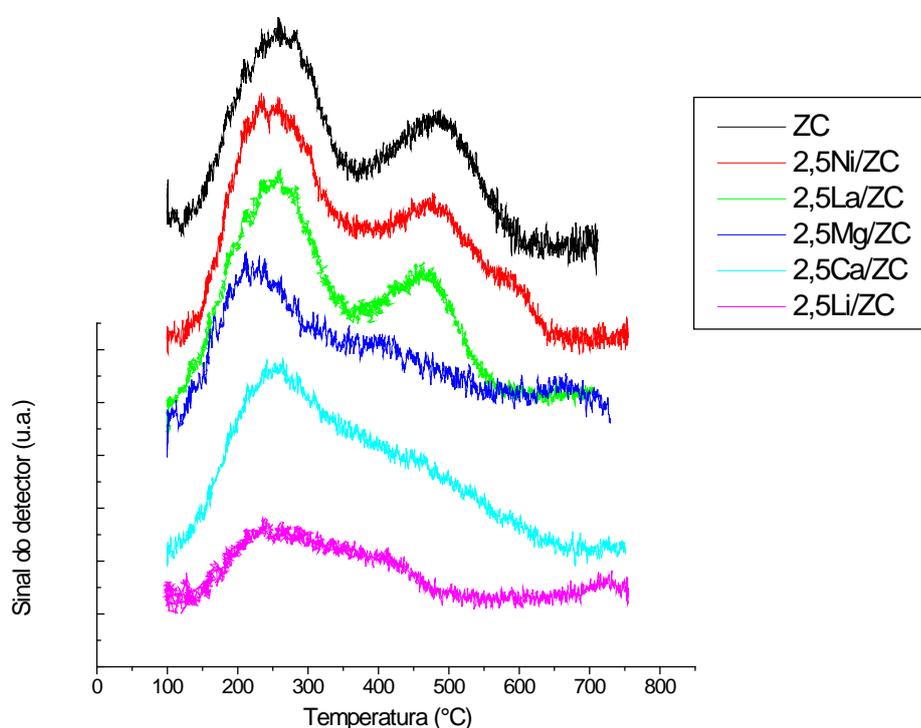


Figura 3.2. Influência das modificações com La, Ca, Li e Mg, na acidez da HZSM-5 comercial.

Tabela 3.5. Deconvolução dos dados de acidez dos catalisadores com metais diversos.

<i>Catalisador</i>	<i>Fração relativa ao total de</i>						<i>Total de sítios ácidos (u.a.)</i>
	<i>Temperatura (°C)</i>			<i>sítios (%)</i>			
	<i>1º pico</i>	<i>2º pico</i>	<i>3º pico</i>	<i>1º pico</i>	<i>2º pico</i>	<i>3º pico</i>	
ZC	258	409	489	62,7	7,5	29,7	451
2,5Ni/ZC	242	394	510	44,0	36,7	19,3	618
2,5La/ZC	250	395	472	65,7	11,1	23,2	505
2,5Mg/ZC	214	303	417	37,0	25,0	38,0	308
2,5Ca/ZC	226	313	434	34,2	18,8	47,0	479
2,5Li/ZC	217	299	419	18,0	70,7	11,3	133

Pela Figura 3.2 juntamente com a Tabela 3.5 nota-se a existência de três tipos de sítios, os sítios ácidos fracos, representados pelo 1º pico que aparece entre 214 e 258 °C, os sítios de acidez moderada que são representados pelo 2º pico na faixa de 313-409 °C (na deconvolução) e, os sítios de acidez forte, representados pelo 3º pico que aparece entre 417 e 510 C (GAYUBO *et al.*, 2011). Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 3.5, nota-se que a modificação da zeólita HZSM-5 com Ni e La levou a um aumento no total de sítios ácidos, sendo que houve aumento dos sítios de acidez moderada e diminuição dos sítios ácidos fortes, conferindo a essas amostras um caráter de acidez mais moderada. Os metais Mg e Li, ocasionaram diminuição no total de sítios ácidos da zeólita HZSM-5 e, juntamente com a amostra modificada com Ca, ainda, causaram um deslocamento de todos os picos para regiões de temperaturas mais baixas, quando comparadas à zeólita pura e aos catalisadores contendo Ni e La. A amostra modificada com Ni apresentou o maior resultado no total de sítios ácidos e a menor fração de sítios ácidos fortes, indicando que essa modificação levou a uma diminuição na acidez forte da zeólita HZSM-5.

A Figura 3.3 apresenta um comparativo para as curvas de TPD-NH₃ dos catalisadores preparados a partir da impregnação da zeólita HZSM-5 com diferentes teores de Ni, sendo que a Tabela 3.6 traz os resultados da deconvolução dos dados apresentados nesse comparativo.

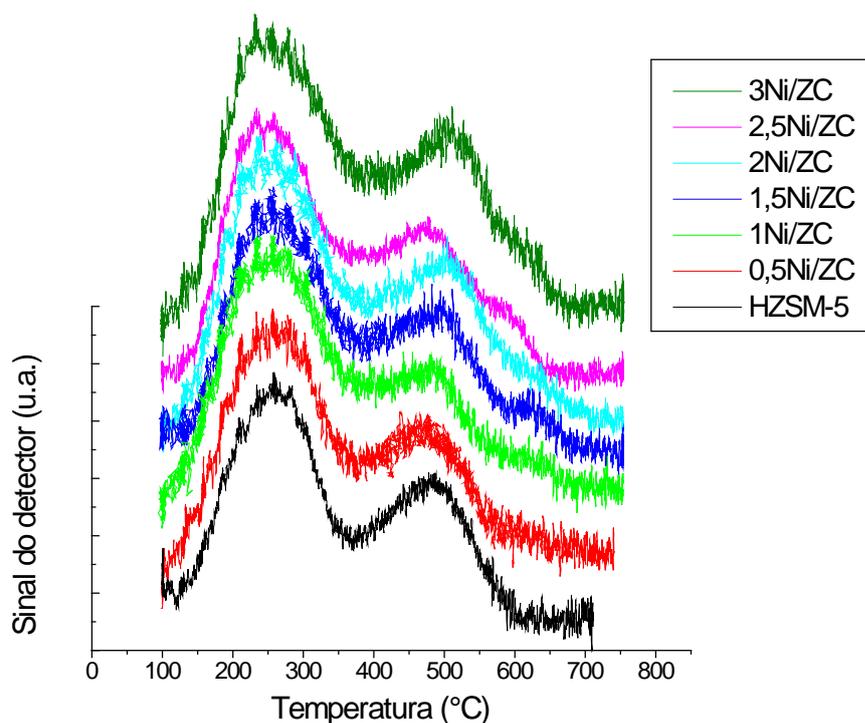


Figura 3.3. Influência da modificação com Ni na acidez da HZSM-5 comercial por TPD-NH₃.

Tabela 3.6. Deconvolução dos dados de acidez dos catalisadores Ni/ZC.

Catalisador	Fração relativa ao total de						Total de sítios ácidos (u.a.)
	Temperatura (°C)			sítios (%)			
	1º pico	2º pico	3º pico	1º pico	2º pico	3º pico	
ZC	258	409	489	62,7	7,5	29,7	451
0,5Ni/ZC	249	420	472	49,9	38,1	12,0	551
1Ni/ZC	246	386	493	47,6	37,0	15,4	527
1,5Ni/ZC	252	427	469	44,8	39,1	16,0	562
2Ni/ZC	249	452	490	51,8	30,0	18,2	687
2,5Ni/ZC	242	394	510	44,0	36,7	19,3	618
3Ni/ZC	237	333	512	36,2	30,8	33,0	710

Pelos resultados apresentados na Tabela 3.6, observa-se que a modificação da zeólita HZSM-5 com Ni ocasionou um aumento nos sítios ácidos. Além disso, o pico relacionado à acidez moderada (2º pico) tem um aumento na fração relativa para todas as amostras, enquanto para o pico relacionado à acidez forte (3º pico), ocorre uma diminuição na fração relativa para todos os catalisadores, exceto o 3Ni/ZC, demonstrando que a

modificação da zeólita HZSM-5 com Ni propicia um aumento de acidez moderada. Este resultado está de acordo com o estudo da natureza dos sítios ácidos de Zhang *et al.* (2009), que identificou a redução da quantidade de sítios Brönsted (acidez forte), para amostras impregnadas com Ni.

Na Figura 3.4 tem-se um comparativo entre as curvas de TPD-NH₃ para os catalisadores obtidos a partir da combinação entre os metais Ni e La, impregnados na zeólita ZC, enquanto a Tabela 3.7 traz os resultados da deconvolução dessas curvas.

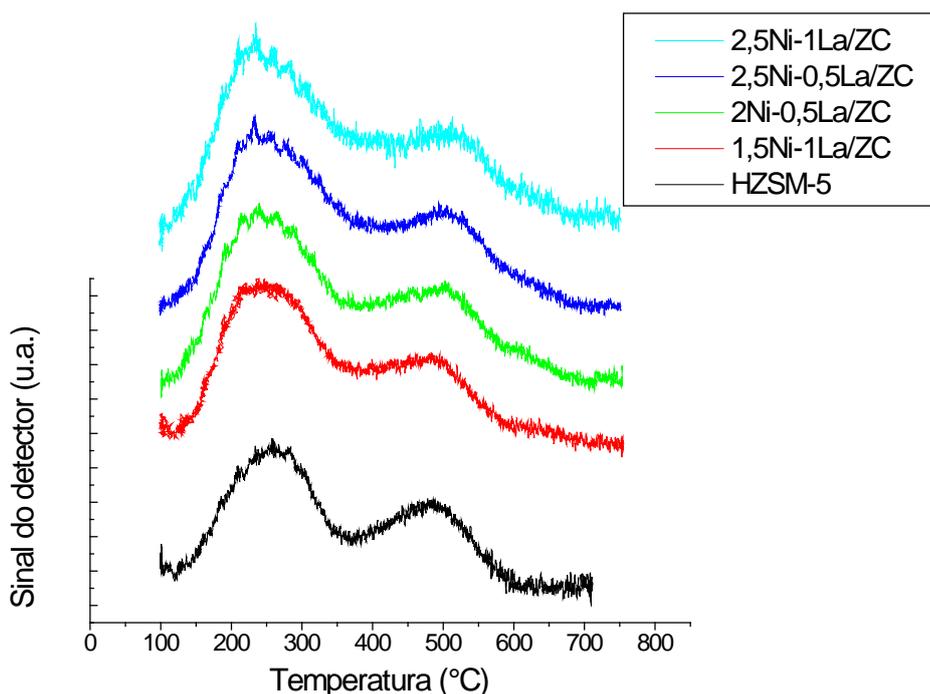


Figura 3.4. Influência das modificações da combinação entre Ni e La na acidez da HZSM-5 comercial.

Tabela 3.7. Deconvolução dos dados de acidez dos catalisadores Ni-La/ZC.

Catalisador	Fração relativa ao total de						Total de sítios ácidos (u.a.)
	Temperatura (°C)			sítios (%)			
	1º pico	2º pico	3º pico	1º pico	2º pico	3º pico	
ZC	258	409	489	62,7	7,5	29,7	451
1,5Ni-1La/ZC	241	417	492	44,3	51,0	4,7	621
2Ni-0,5La/ZC	241	432	515	46,4	44,2	9,4	711
2,5Ni-0,5La/ZC	242	431	515	37,1	59,2	3,7	849
2,5Ni-1La/ZC	238	455	-	41,9	58,1	0,0	880

Pela Tabela 3.7 nota-se que para todas as amostras houve aumento no total de sítios ácidos em comparação à zeólita pura e diminuição na acidez forte do catalisador (3º pico) ao mesmo tempo em que a fração relativa ao pico de acidez moderada (2º pico) aumenta. Ainda, comparando-se os resultados da Tabela 3.7 com os resultados da Tabela 3.6, observa-se que a incorporação de La aos catalisadores Ni/ZC propicia diminuição da acidez forte e aumento da acidez moderada desses materiais. Esse resultado também foi encontrado no estudo de NI Youming *et al.* (2011).

As modificações na acidez da ZSM-5 sintetizada (ZS) devido à impregnação com os metais Ni e Zn são mostradas na Figura 3.5 através das curvas de TPD-NH₃. Já a Tabela 3.8, traz os resultados da deconvolução dessas curvas.

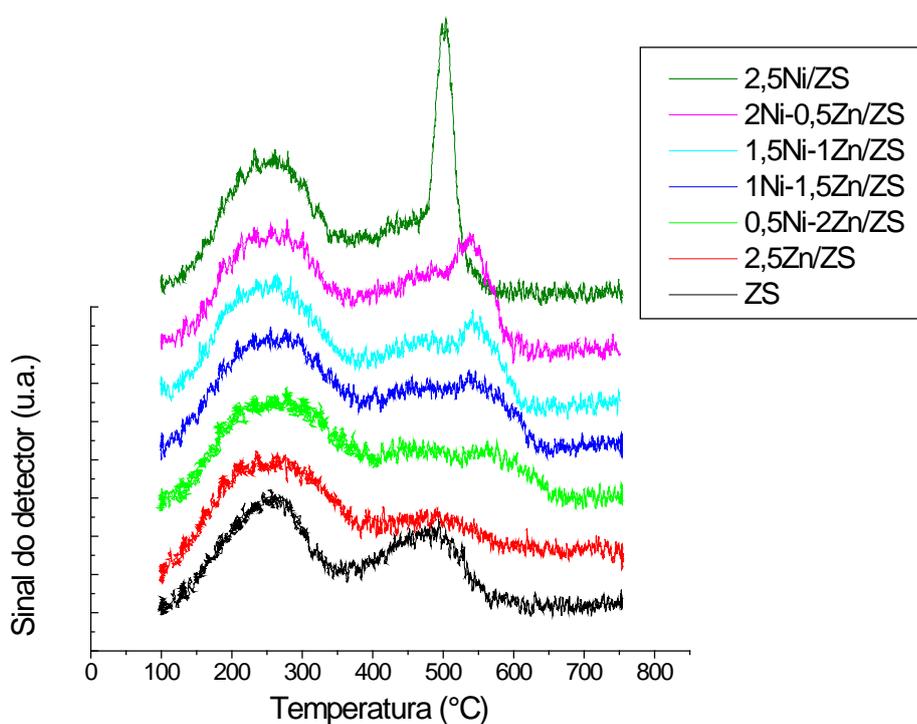


Figura 3.5. Curvas de TPD-NH₃ para os catalisadores da série Ni-Zn/ZS.

Tabela 3.8. Deconvolução dos dados de acidez dos catalisadores Ni-Zn/ZS.

<i>Catalisador</i>	<i>Fração relativa ao total de</i>						<i>Total de sítios ácidos (u.a.)</i>
	<i>Temperatura (°C)</i>			<i>sítios (%)</i>			
	<i>1º pico</i>	<i>2º pico</i>	<i>3º pico</i>	<i>1º pico</i>	<i>2º pico</i>	<i>3º pico</i>	
ZS	249	454	506	59,3	35,0	5,6	337
2,5Ni/ZS	253	448	502	54,6	27,2	18,3	482
2Ni-0,5Zn/ZS	257	463	543	55,4	31,3	13,3	451
1,5Ni-1Zn/ZS	252	467	554	62,5	26,5	11,0	445
1Ni-1,5Zn/ZS	258	467	562	60,5	28,4	11,1	415
0,5Ni-2Zn/ZS	256	478	584	55,8	40,7	3,6	391
2,5Zn/ZS	252	466	-	64,8	35,2	0	324

Pelos resultados apresentados na Tabela 3.8, observa-se que o Ni e o Zn têm efeitos opostos sobre a acidez forte do suporte, pois conforme aumenta-se o teor de Zn a fração relativa ao 3º pico vai diminuindo e chega a zero para o teor máximo de Zn (2,5 %), enquanto que para um aumento no teor de Ni a fração relativa a esse pico vai aumentando e chega num máximo de 18,3 % para o maiores teor de Ni (2,5 %) onde ocorre um grande aumento na sua intensidade. Quanto ao pico de acidez moderada, há um aumento em sua fração relativa apenas para as amostras 2,5Zn/ZS e 0,5Ni-2Zn/ZS, indicando que maiores teores de Zn propiciam maior acidez moderada. Estes resultados mostram que o Zn apresenta propriedades alcalinas quando comparado ao Ni, que apresenta propriedades ácidas. Todos os catalisadores apresentaram aumento no total de sítios ácidos, exceto a amostra 2,5Zn/ZS, demonstrando um resultado positivo na utilização da combinação Ni-Zn na modificação da zeólita HZSM-5. Nota-se ainda, que a zeólita HZSM-5 sintetizada possui um caráter menos ácido que a zeólita HZSM-5 comercial, apresentando um total de sítios ácidos e acidez forte inferiores, enquanto a fração relativa ao pico de acidez moderada (2º pico) é maior que no caso do material comercial.

3.2 Ensaios de atividade catalítica

Os ensaios de atividade catalítica serão abordados na seguinte ordem: (i) testes com diferentes temperaturas de reação; (ii) teste de influência do tempo de residência e (iii) testes de estabilidade dos catalisadores.

3.2.1 Testes com diferentes temperaturas de reação

Catalisadores de La, Ca, Li, Mg e Ni suportados em HZSM-5

A Figura 3.6 apresenta a conversão do etanol em diferentes temperaturas de reação para o catalisador 2,5Li/ZC.

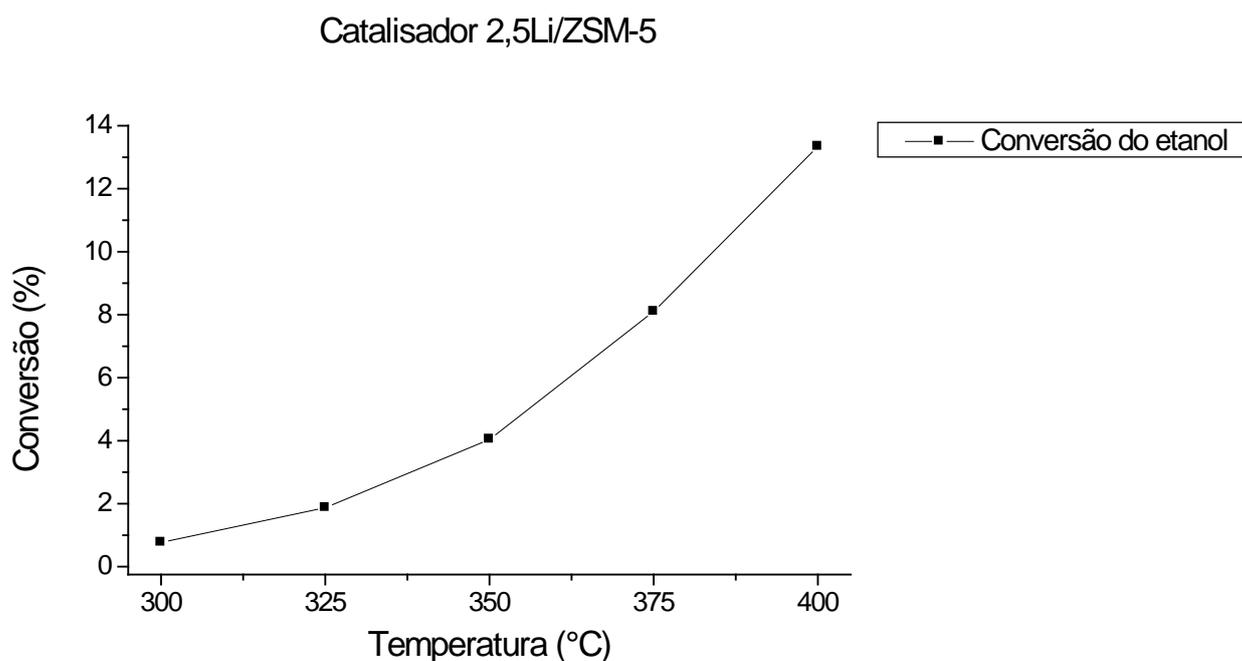


Figura 3.6. Conversão do etanol *versus* temperatura para o catalisador 2,5Li/ZC.

Os resultados mostraram que exceto a amostra 2,5Li/ZC, todas as amostras levaram a 100 % de conversão do etanol nos testes realizados entre 300 e 400 °C. O catalisador preparado a partir da modificação da zeólita HZSM-5 com Li proporcionou um máximo de conversão de etanol de 13 %, na temperatura de 400 °C, como apresentado na Figura 3.6, enquanto os demais atingiram 100 % em todo o intervalo de temperatura estudado.

As Figuras 3.7, 3.8 e 3.9 apresentam a conversão de etanol, conforme estabelecido pela Tabela 2.5, em hidrocarbonetos leves, intermediários e pesados, respectivamente, para os catalisadores preparados.

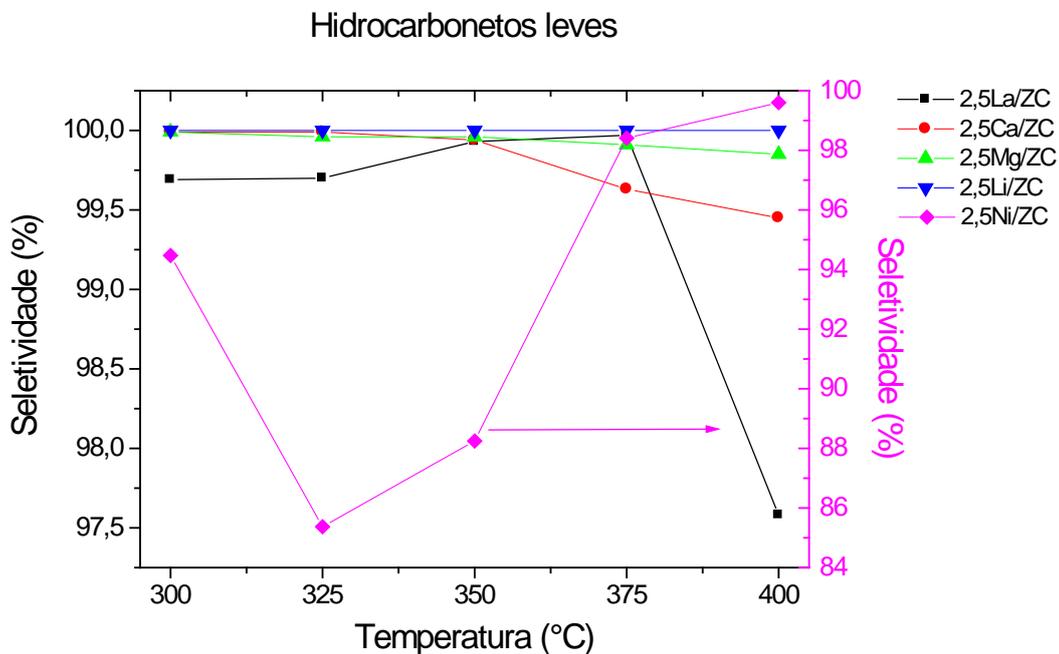


Figura 3.7. Produtos leves da conversão do etanol sobre catalisadores de La, Ca, Li e Mg suportados em HZSM-5.

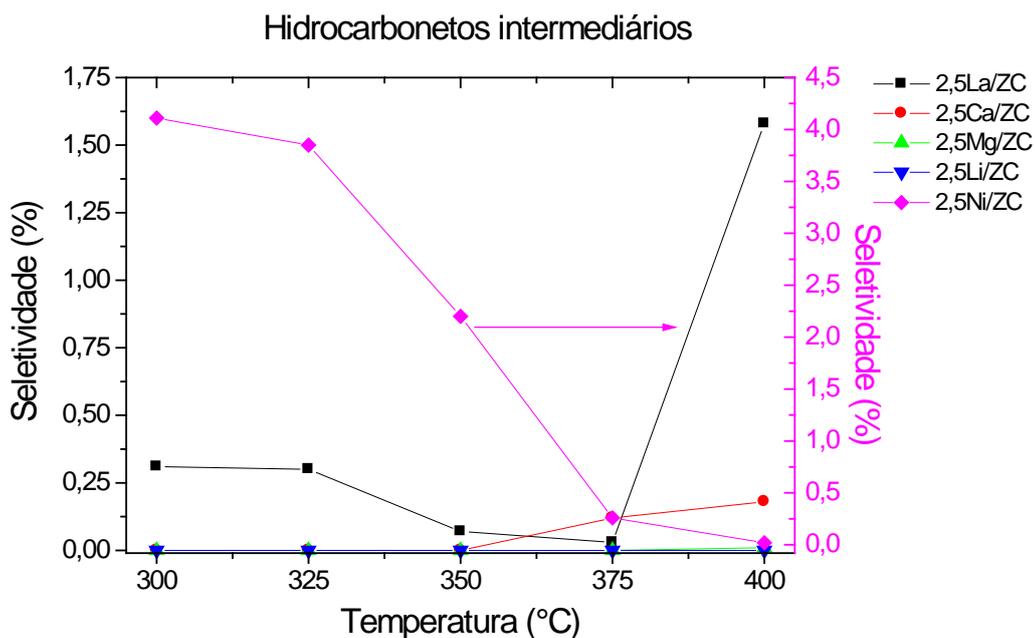


Figura 3.8. Produtos intermediários da conversão do etanol sobre catalisadores de La, Ca, Li e Mg suportados em HZSM-5.

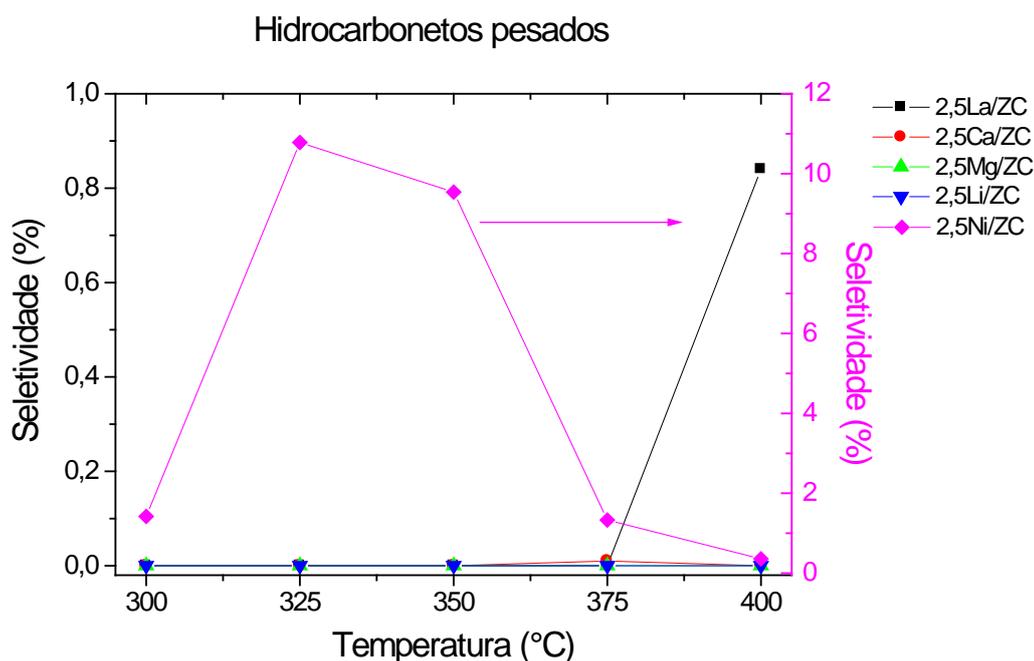


Figura 3.9. Produtos pesados da conversão do etanol sobre catalisadores de La, Ca, Li e Mg suportados em HZSM-5.

Analisando as Figuras 3.7 e 3.9, nota-se que os catalisadores com propriedades alcalinas são pouco seletivos para os hidrocarbonetos superiores e muito seletivos para os hidrocarbonetos leves, quando comparados ao catalisador 2,5Ni/ZC. Isso ocorre devido à alteração nas propriedades ácidas da ZSM-5, verificada pelo método de TPD, já que a formação dos hidrocarbonetos superiores requer sítios ácidos fortes. Dentre os catalisadores com propriedades alcalinas, aquele preparado a partir do La, que apresentou menor influência na acidez, forneceu a melhor seletividade na formação dos hidrocarbonetos superiores, na temperatura de 400 °C. Quanto à formação dos hidrocarbonetos intermediários (Figura 3.8), os catalisadores 2,5La/ZC e 2,5Ca/ZC apresentaram melhor seletividade, em temperaturas mais elevadas. Comparando os resultados obtidos para os catalisadores que possuem propriedades alcalinas com os obtidos para o catalisador 2,5Ni/ZC, nota-se que estes necessitam de temperaturas de reação mais elevadas para a produção de hidrocarbonetos superiores e, mesmo assim, a seletividade destes catalisadores na formação desses produtos é baixa, conforme observado para a amostra 2,5La/ZC. Este resultado também foi observado no trabalho de NI Youming *et al.* (2010).

A Figura 3.10 mostra a distribuição de produtos para o catalisador 2,5Ni/ZC, tendo o eteno como produto predominante.

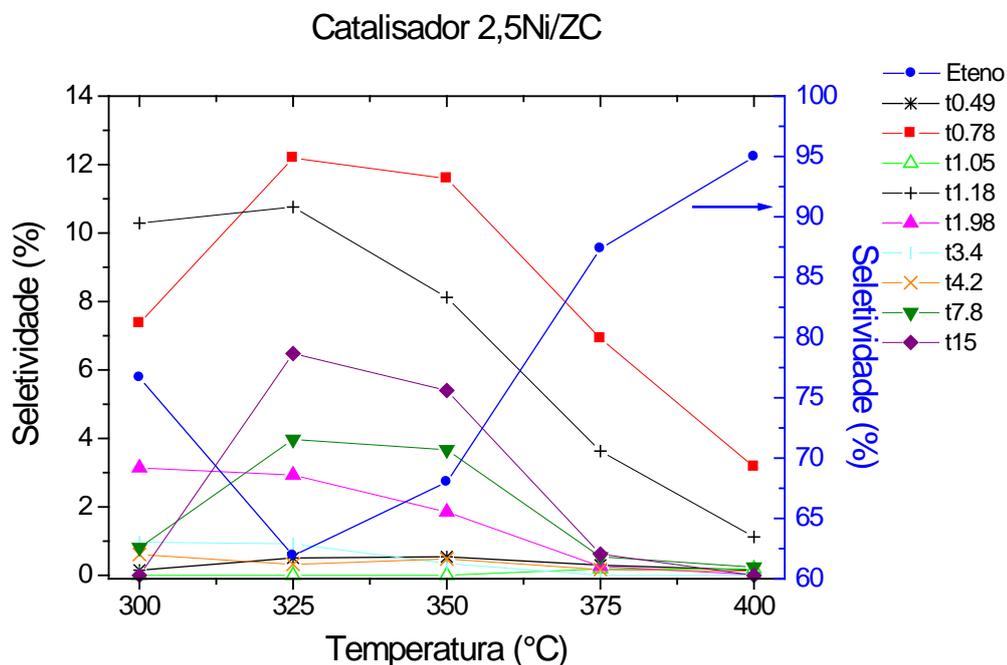


Figura 3.10. Distribuição de produtos, por tempo de retenção, para o catalisador 2,5Ni/ZC.

Na Figura 3.10, pelos tempos de retenção, verifica-se a formação de três hidrocarbonetos superiores nos tempos de 4,2; 7,8 e 15 minutos, sendo os dois últimos obtidos em maior quantidade.

Catalisadores da série Ni/ZC

Os resultados dos testes realizados entre 300 e 400 °C levaram à completa conversão do etanol para todas as amostras de catalisadores. As Figuras 3.11, 3.12 e 3.13 apresentam a conversão de etanol em hidrocarbonetos pesados, leves e intermediários, respectivamente, representada pela seletividade desses produtos em função da temperatura de reação.

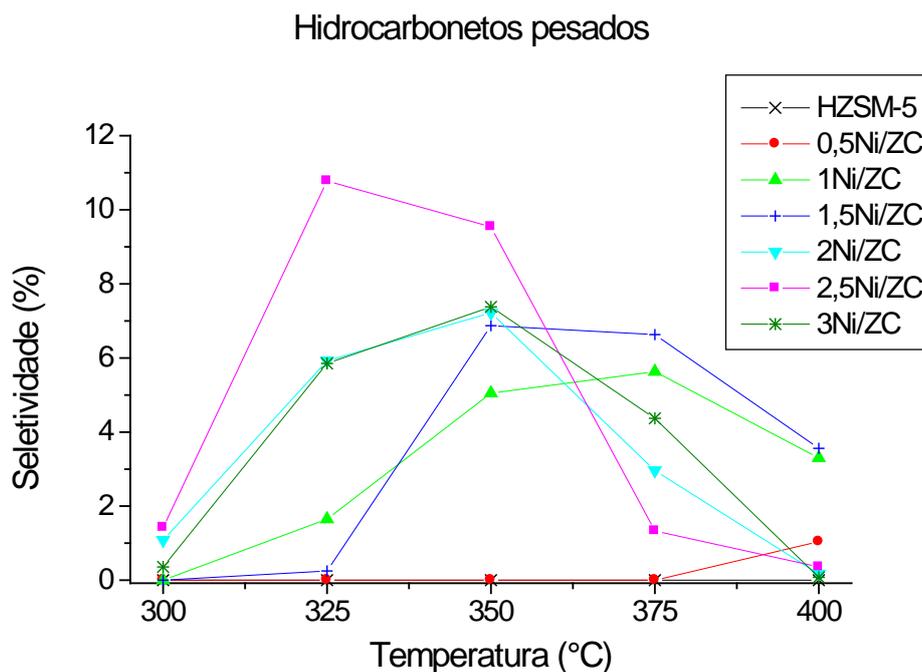


Figura 3.11. Produtos pesados da conversão do etanol sobre catalisadores Ni/ZC.

Analisando a Figura 3.11 vê-se que a zeólita HZSM-5 pura não apresenta seletividade para hidrocarbonetos superiores, que são os produtos de interesse. A seletividade para a formação de hidrocarbonetos superiores aumenta conforme se aumenta o teor de Ni impregnado na zeólita e atinge o maior valor para o catalisador contendo 2,5 % de Ni na temperatura de reação de 325 °C. No entanto, quando se aumenta o teor do Ni até 3 % nota-se uma diminuição na seletividade para formação dos hidrocarbonetos pesados, o que pode ser decorrência de uma aglomeração do metal na superfície da zeólita ao invés de sua dispersão (GAYUBO *et al.*, 2010). Para os catalisadores modificados com menores teores de Ni são necessárias maiores temperaturas de reação para que ocorra a formação dos produtos pesados, pois nestes casos verificou-se que a seletividade aumenta conforme o aumento na temperatura.

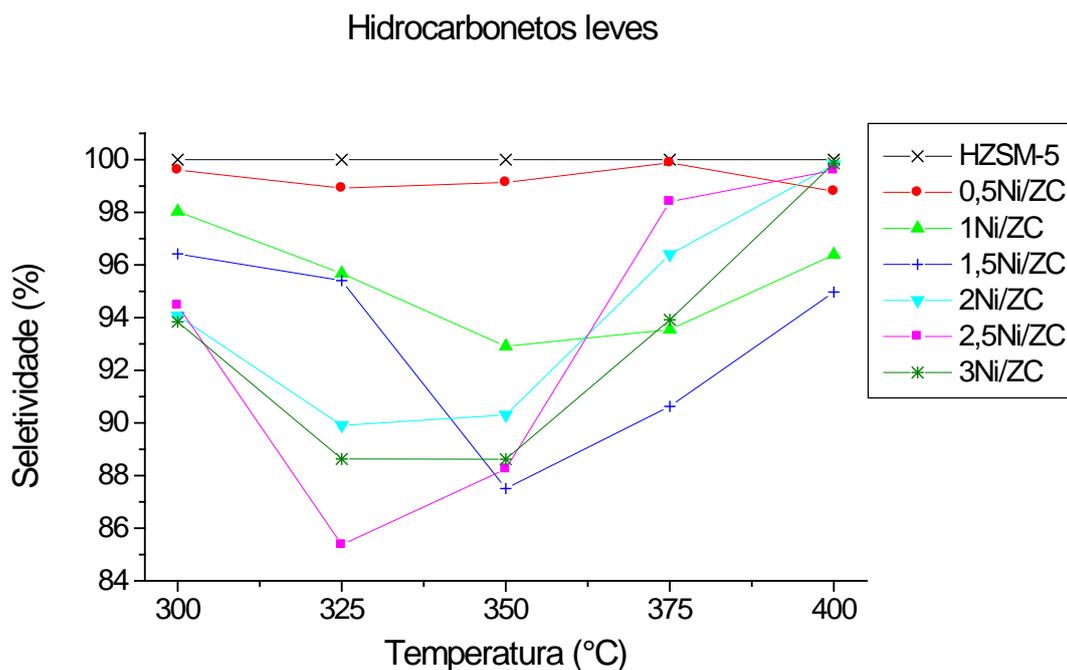


Figura 3.12. Produtos leves as conversão do etanol sobre catalisadores Ni/ZC.

A Figura 3.12, que trata da formação dos hidrocarbonetos leves, apresenta um comportamento oposto ao da Figura 3.11 indicando que o eteno, produto predominante entre os leves, é um intermediário para a formação dos hidrocarbonetos superiores, pois o catalisador 2,5Ni/ZC que apresentou maior seletividade para os hidrocarbonetos pesados, mostrou a menor seletividade na formação dos hidrocarbonetos leves, também na temperatura de 325 °C. E, no caso da zeólita pura que não havia apresentado seletividade para os hidrocarbonetos superiores, mostrou 100 % de seletividade para os produtos leves, formando principalmente eteno.

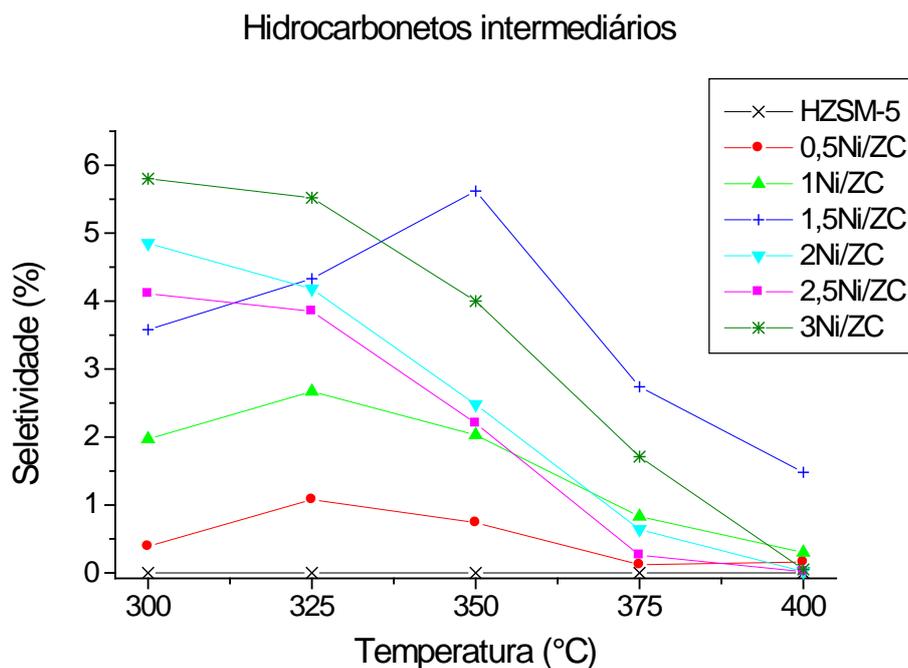


Figura 3.13. Produtos intermediários da conversão do etanol sobre catalisadores Ni/ZC.

Quanto à formação dos hidrocarbonetos intermediários, apresentada na Figura 3.13, a seletividade para a formação destes aumenta na faixa de temperatura de 325-350 °C, para os catalisadores modificados com menores teores de Ni. Já no caso dos catalisadores com maiores teores de Ni, a seletividade para esses produtos parte de um valor relativamente alto, para a menor temperatura de reação (300 °C), e diminui conforme se aumenta a temperatura de reação.

Catalisadores da série Ni-La/ZC

Os resultados dos ensaios com diferentes temperaturas de reação levaram à completa conversão do etanol para todas as amostras de catalisadores. As Figuras 3.14, 3.15 e 3.16 apresentam os produtos dessa reação, classificados em hidrocarbonetos pesados, leves e intermediários, respectivamente.

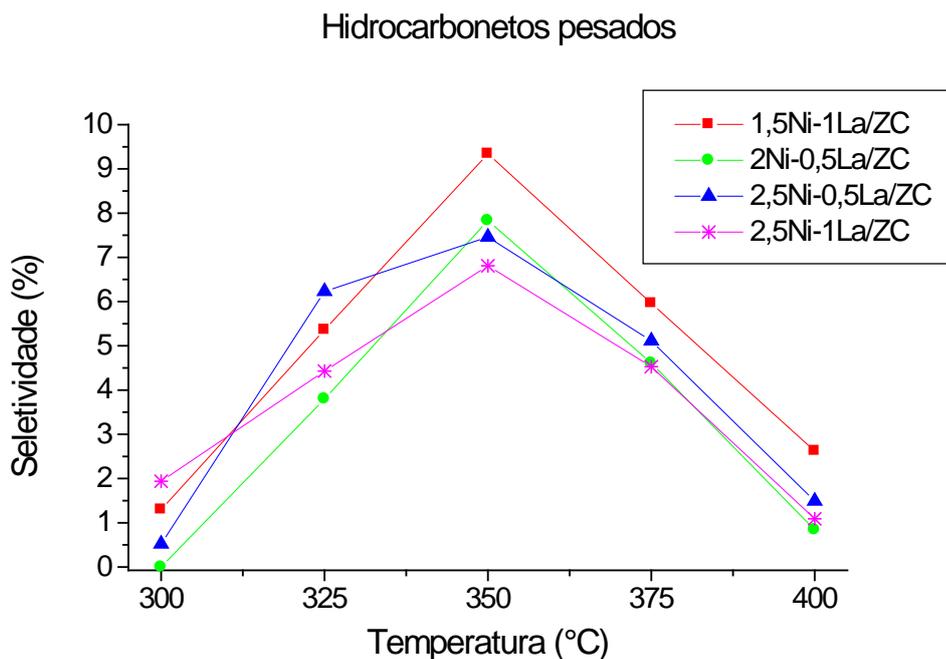


Figura 3.14. Produtos pesados da conversão do etanol sobre catalisadores Ni-La/ZC.

Pela Figura 3.14, que apresenta a formação dos hidrocarbonetos pesados, o catalisador ligeiramente mais seletivo para esses produtos é aquele em que o teor total de metal impregnado sobre a zeólita é de 2,5 % e tem 1 % de Ni, ou seja, 1,5Ni-1La/ZC, confirmando que o teor de metal impregnado tem um limite máximo onde há maior seletividade na formação de hidrocarbonetos pesados. Para as outras amostras as diferenças foram muito pequenas.

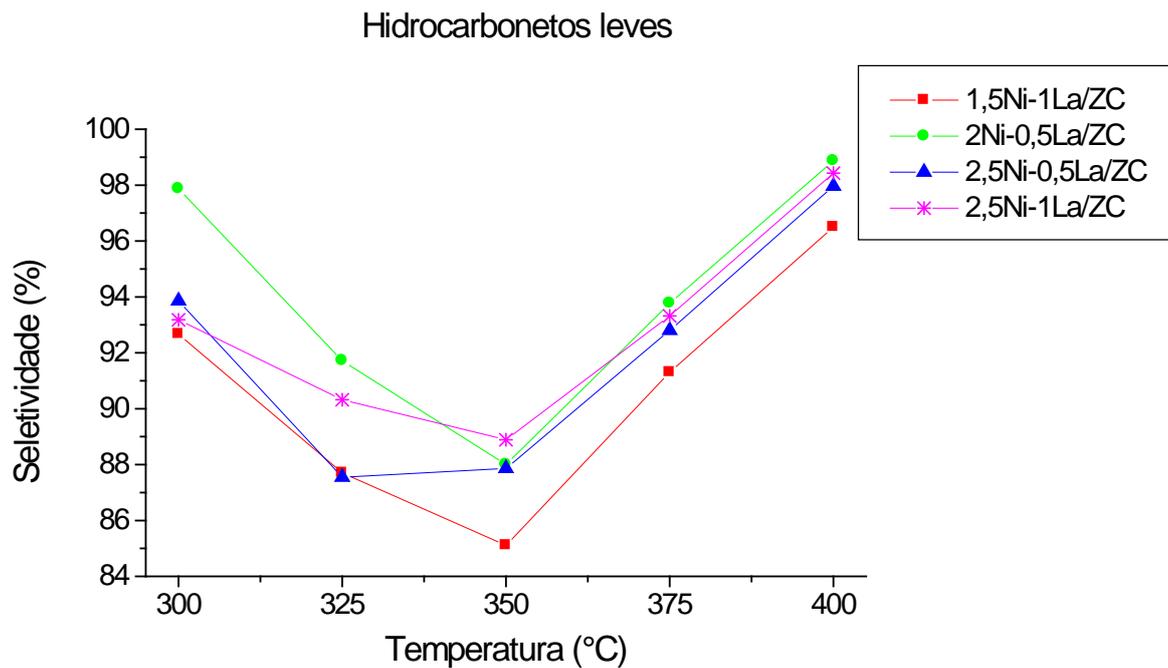


Figura 3.15. Produtos leves da conversão do etanol sobre catalisadores Ni-La/ZC.

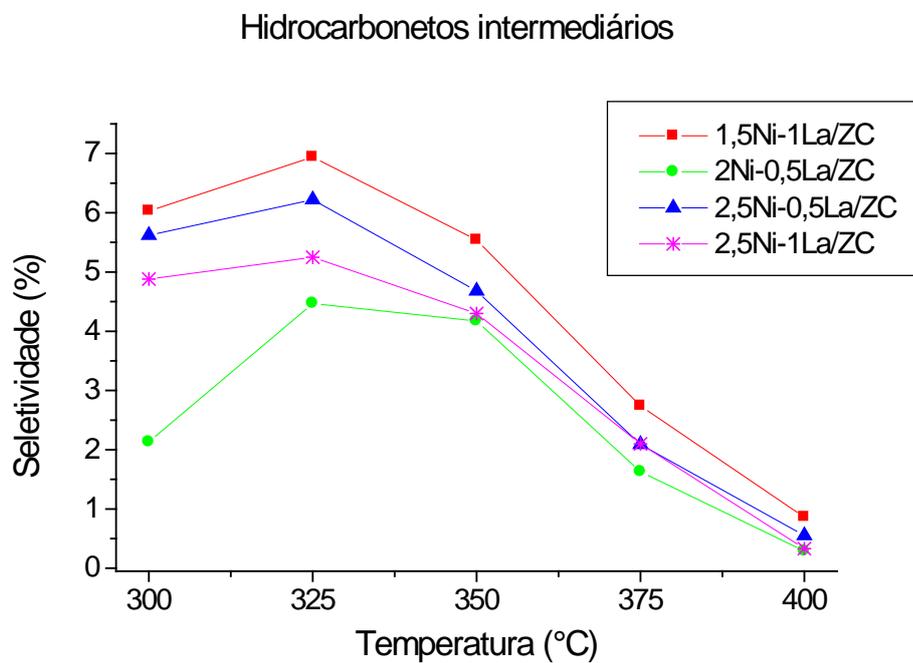


Figura 3.16. Produtos intermediários da conversão do etanol sobre catalisadores Ni-La/ZC.

Analisando todos os produtos, o catalisador que fornece a menor seletividade na formação dos hidrocarbonetos leves e maior seletividade para hidrocarbonetos pesados e intermediários foi o 1,5Ni-1La/ZC, na faixa de temperatura de 325-350 °C.

Na Figura 3.17 tem-se a distribuição dos produtos da reação para o catalisador 1,5Ni-1La/ZC.

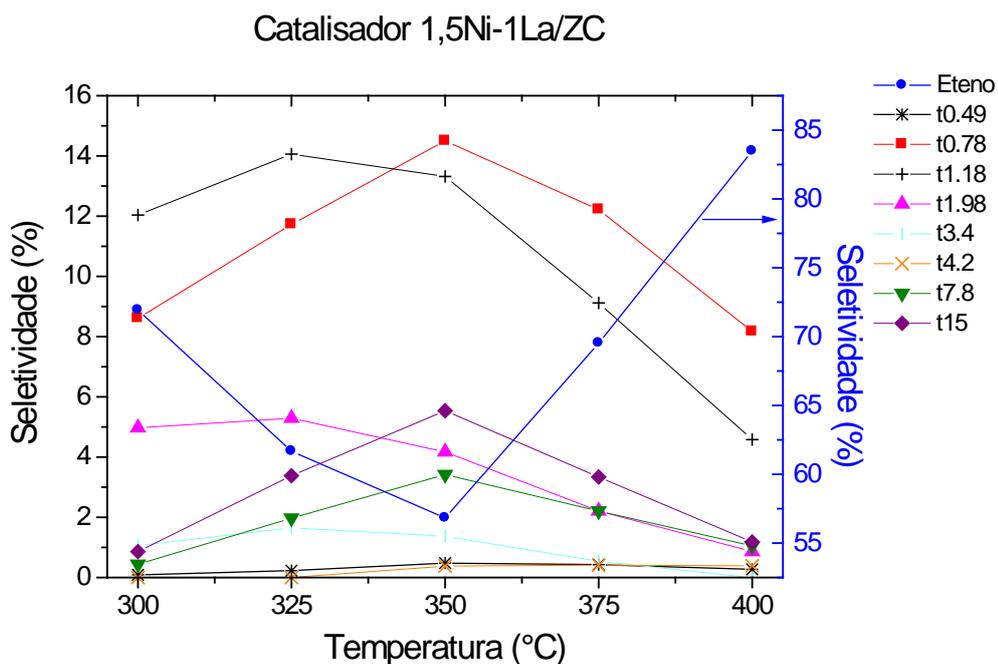


Figura 3.17. Distribuição de produtos, por tempo de retenção, para o catalisador 1,5Ni-1La/ZC.

Observa-se que o eteno foi o produto predominante, mas a seletividade para este em temperaturas de reação mais elevadas é bem menor quando comparada ao que ocorre no caso do catalisador 2,5Ni/ZC (Figura 3.10). Além disso, foram obtidos os mesmos três produtos pesados com tempos de retenção de 4,2; 7,8 e 15 minutos.

Catalisadores da série Ni-Zn/ZS

Todos os catalisadores preparados levaram à completa conversão do etanol nos ensaios com diferentes temperaturas de reação. As Figuras 3.18, 3.19 e 3.20 apresentam os produtos dessa reação (que estão classificados em hidrocarbonetos pesados, leves e intermediários, respectivamente).

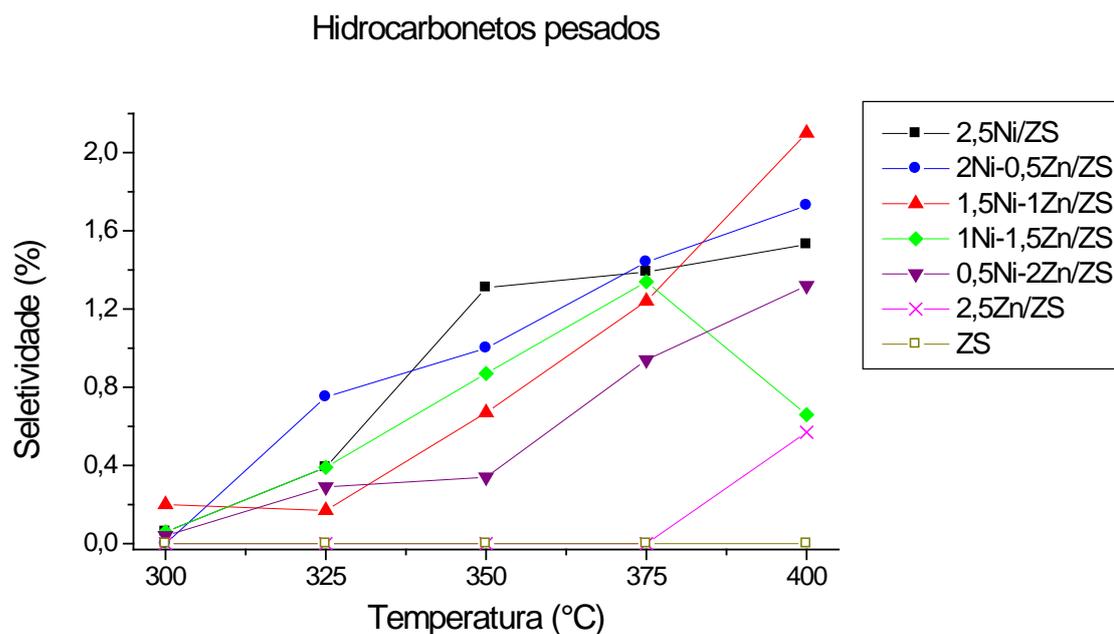


Figura 3.18. Produtos pesados da conversão do etanol sobre catalisadores Ni-Zn/ZS.

Pela Figura 3.18, observa-se que a zeólita ZS pura não apresenta seletividade para os hidrocarbonetos pesados e que os diferentes catalisadores apresentam um aumento na seletividade para os hidrocarbonetos superiores conforme aumenta a temperatura de reação. O melhor resultado de seletividade foi obtido para a amostra 1,5Ni-1Zn/ZS na temperatura de 400 °C.

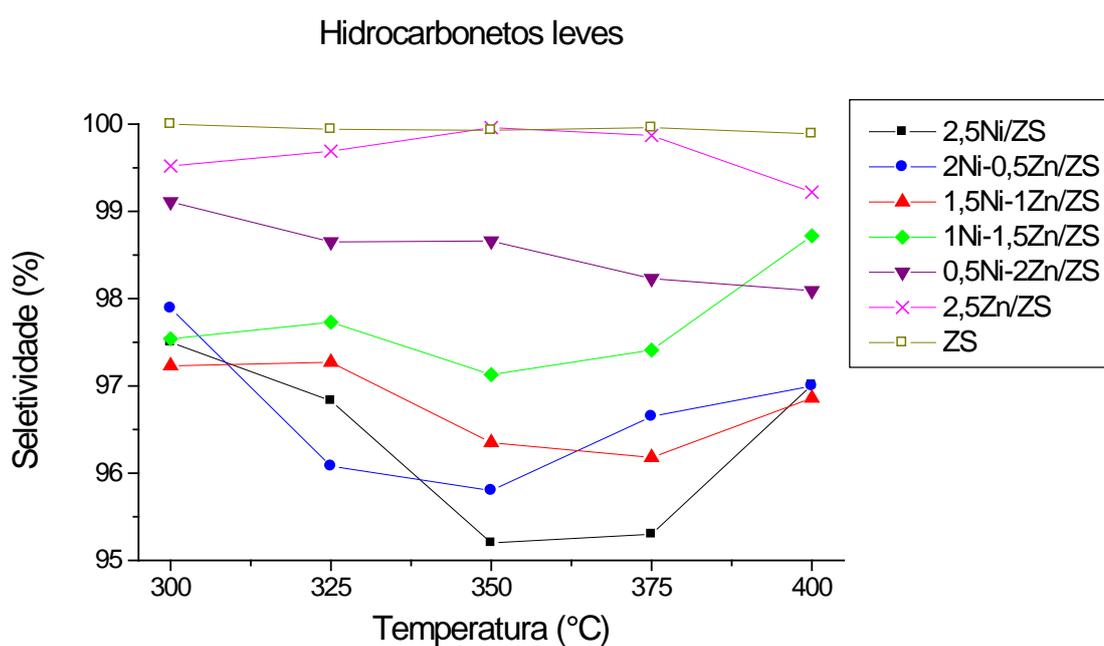


Figura 3.19. Produtos leves da conversão do etanol sobre catalisadores Ni-Zn/ZS.

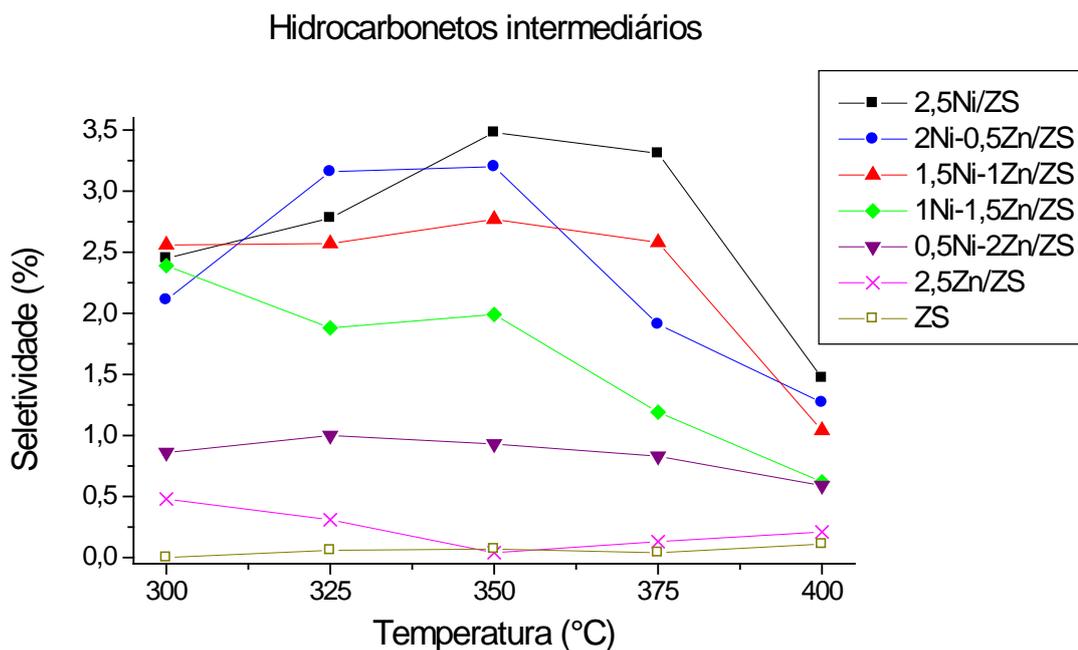


Figura 3.20. Produtos intermediários da conversão do etanol sobre catalisadores Ni-Zn/ZS.

Analisando-se as Figuras 3.18, 3.19 e 3.20 simultaneamente, observa-se que conforme o teor de Zn aumenta e diminui o teor de Ni, aumenta a seletividade para a formação dos hidrocarbonetos leves, por outro lado, ocorre a diminuição da seletividade para a formação dos hidrocarbonetos pesados e intermediários, demonstrando que para um processo em que os produtos mais pesados são o objetivo, o uso de catalisadores somente a base de Zn ou com predominância deste deve ser descartado.

A Figura 3.21 apresenta a distribuição dos produtos da reação para o catalisador 1,5Ni-1Zn/ZS.

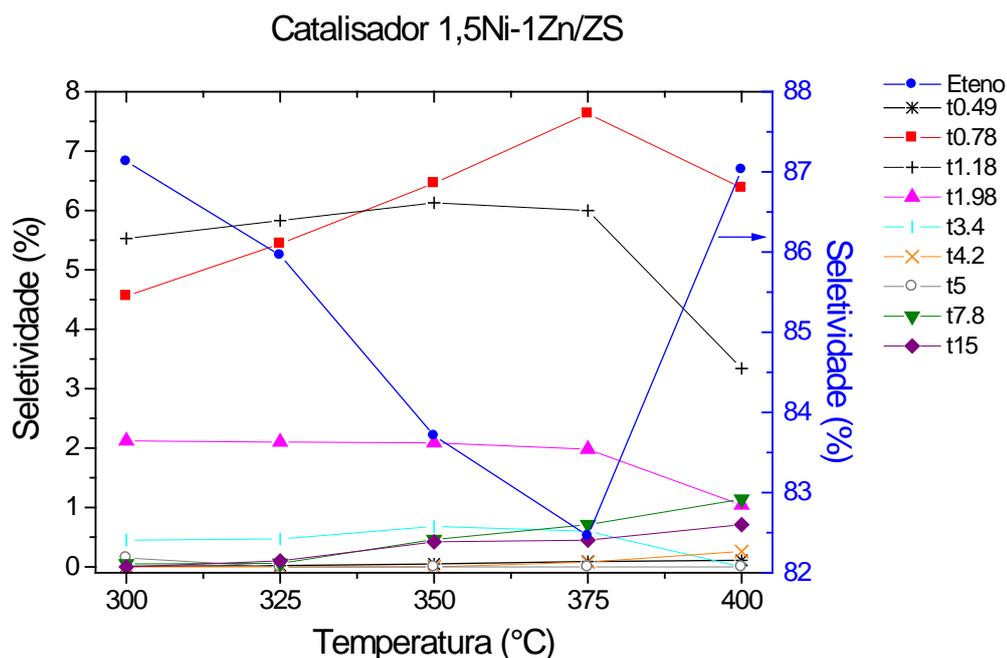


Figura 3.21. Distribuição de produtos, por tempo de retenção, para o catalisador 1,5Ni-1Zn/ZS.

Nota-se que o eteno é o produto predominante e tem-se a formação de quatro produtos pesados. Nesse caso, a relação entre o eteno e a formação dos hidrocarbonetos superiores ficou diferente para temperaturas acima de 375°C, pois conforme a seletividade para estes aumenta, também aumenta a seletividade para o eteno.

3.2.2 Influência do tempo de residência

A Figura 3.22 apresenta os resultados para o teste realizado com temperatura fixa (325 °C) e vazão de etanol variável, para avaliar a influência do tempo de residência na formação dos produtos, empregando-se o catalisador 2,5Ni/ZC.

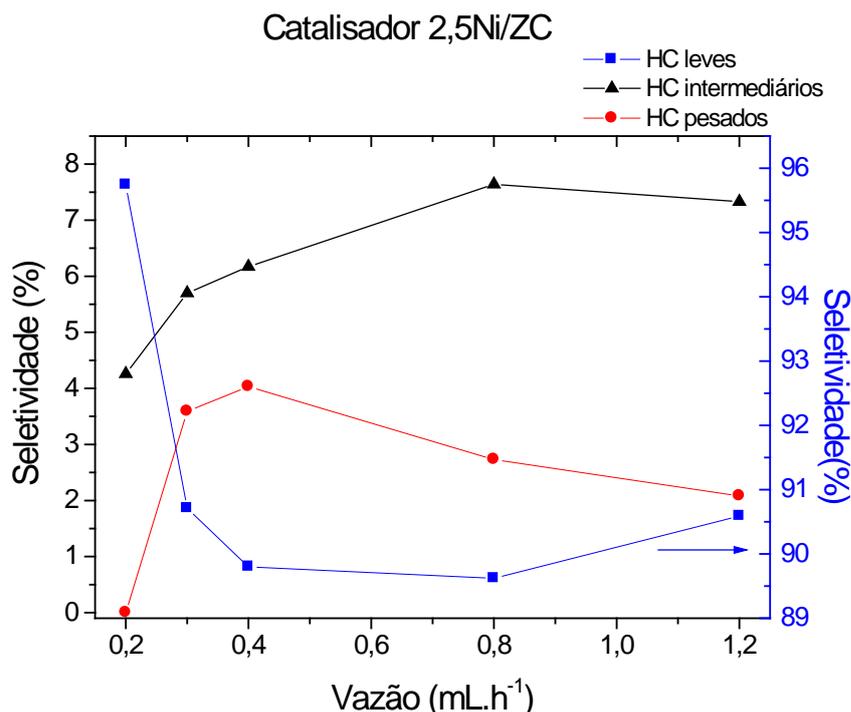


Figura 3.22. Teste de influência do tempo de residência para o catalisador 2,5Ni/ZC (T=325 °C).

Esse teste mostrou que em vazões mais baixas a formação dos hidrocarbonetos superiores é favorecida, sendo o melhor resultado obtido para a vazão de 0,4 mL.h⁻¹. No caso de altas vazões, a seletividade para os hidrocarbonetos pesados diminui devido ao tempo de contato entre reagente e catalisador ser muito curto. Também, não pode ser utilizada uma vazão de reagente muito baixa, com um tempo de residência muito longo, porque nesse caso pode ocorrer a decomposição dos compostos pesados em compostos mais leves, que é o que ocorre para a vazão de 0,2 mL.h⁻¹, conforme apresentado na Figura 3.22. Estes resultados mostram a necessidade de um tempo de residência adequado no qual é favorecida a formação de produtos pesados, e a existência de uma faixa de tempos de residência que pode ser utilizada para evitar perdas no processo.

3.2.3 Teste de estabilidade dos catalisadores

Utilizando as condições que favorecem a obtenção de hidrocarbonetos superiores para os catalisadores Ni/ZC (T = 325 °C e vazão = 0,4 mL.h⁻¹), foi realizado o teste de desativação para verificar a estabilidade dos catalisadores 2,5Ni/ZC e Ni-La/ZC. Os resultados desses ensaios são apresentados nas Figuras 3.23, 3.24 e 3.25.

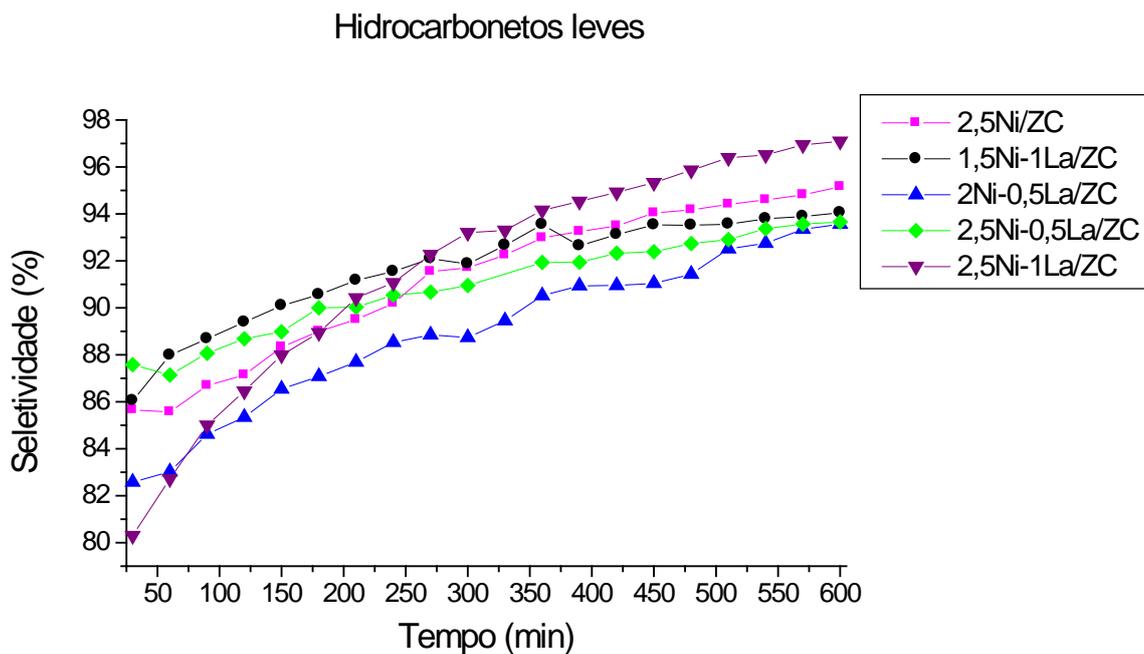


Figura 3.23. Produtos leves formados ao longo do teste de estabilidade dos catalisadores (T=325 °C).

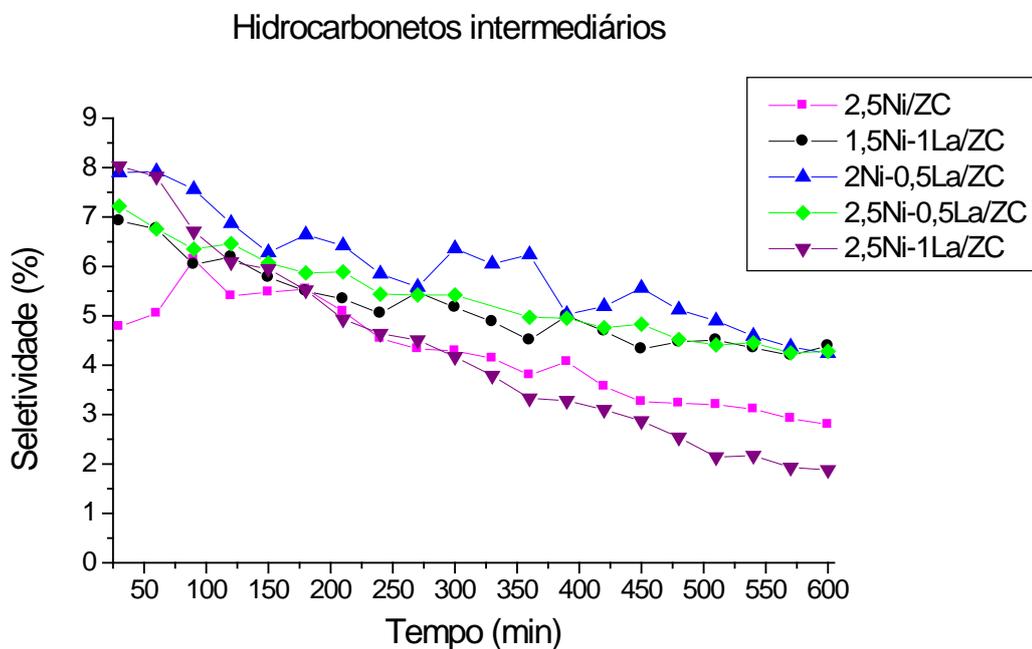


Figura 3.24. Produtos intermediários formados ao longo do teste de estabilidade dos catalisadores (T=325 °C).

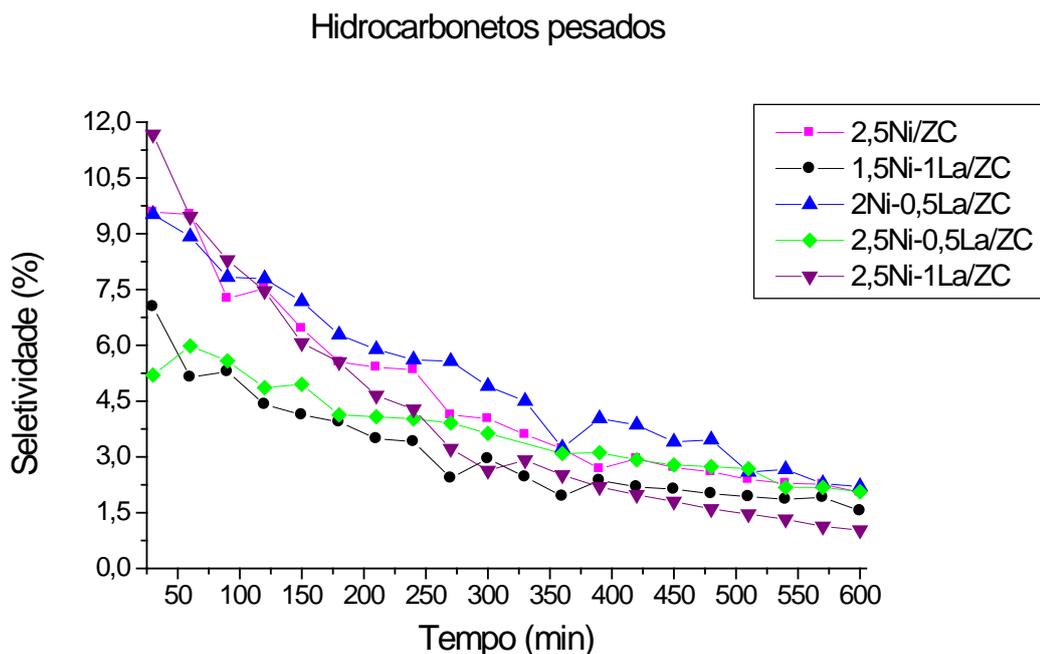


Figura 3.25. Produtos pesados formados ao longo do teste de estabilidade dos catalisadores (T=325 °C).

Esse teste de estabilidade mostrou que ao longo da reação ocorre uma diminuição na seletividade para formação dos hidrocarbonetos superiores e intermediários devido à formação de carbono que vai se depositando sobre a superfície do catalisador bloqueando seus poros. Analisando os resultados apresentados na Figura 3.23, nota-se que dos quatro catalisadores da série Ni-La/ZC apenas um deles (2,5Ni-1La/ZC) ao final de 10 horas de reação apresentou maior seletividade para hidrocarbonetos leves que o catalisador 2,5Ni/ZC, indicando que a incorporação de La nos catalisadores melhora significativamente a seletividade no caso em que os produtos desejados são os hidrocarbonetos intermediários e pesados. Esse resultado está de acordo com o que foi obtido por NI Youming *et al.*(2011), no trabalho sobre aromatização do metanol, onde foi demonstrado que a incorporação de La inibe a formação de coque aumentando a estabilidade dos catalisadores.

As Figuras 3.26 e 3.27 apresentam a distribuição de produtos nos ensaios de estabilidade para os catalisadores 2,5Ni/ZC e 2Ni-0,5La/ZC, respectivamente.

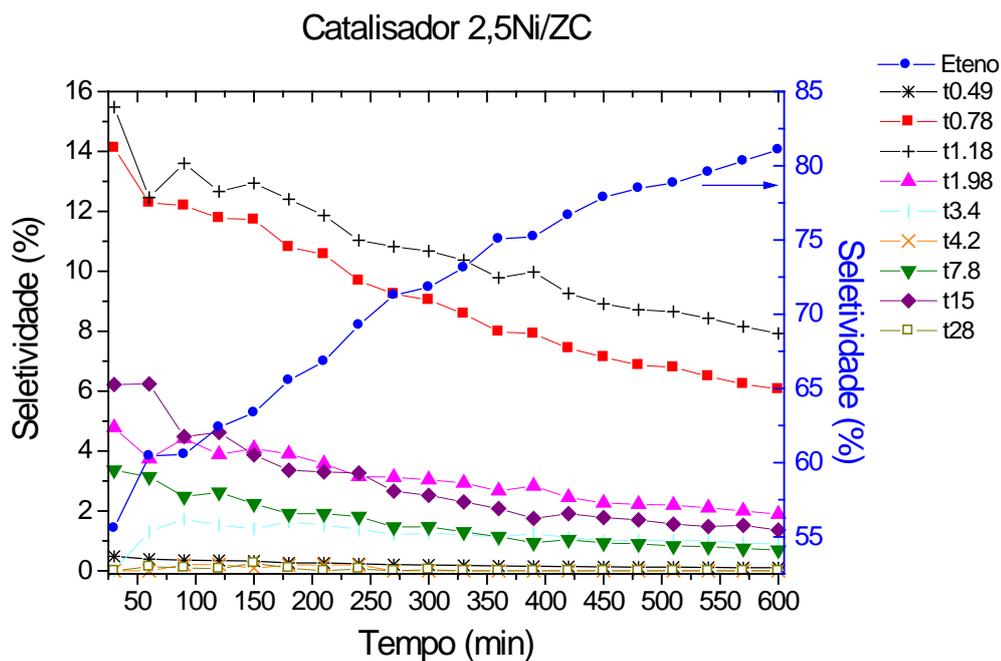


Figura 3.26. Distribuição de produtos para o catalisador 2,5Ni/ZC no teste de estabilidade.

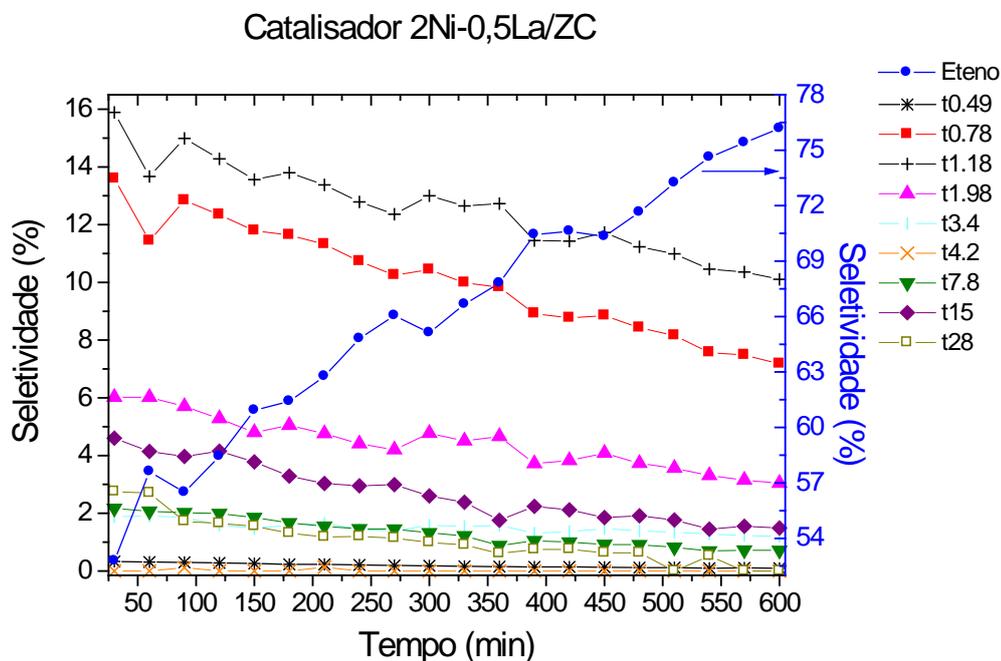


Figura 3.27. Distribuição de produtos para o catalisador 2Ni-0,5La/ZC no teste de estabilidade.

Observando essas duas Figuras, nota-se o aparecimento de um novo produto pesado com um tempo de retenção de 28 minutos. Comparando esses dois catalisadores, vê-se que a amostra com La proporciona uma diminuição na seletividade para o eteno e maior

seletividade para o produto pesado com tempo de retenção de 28 minutos, evidenciando que a incorporação de La nos catalisadores à base de Ni melhora sua seletividade para a formação dos hidrocarbonetos superiores.

A Figura 3.28 apresenta os resultados do teste de estabilidade realizado para o catalisador 1,5Ni-1Zn/ZS obtido impregnando a HZSM-5 sintetizada. Nesse caso, utilizou-se a temperatura de 400°C que foi aquela em que esse catalisador apresentou maior seletividade na formação dos hidrocarbonetos superiores.

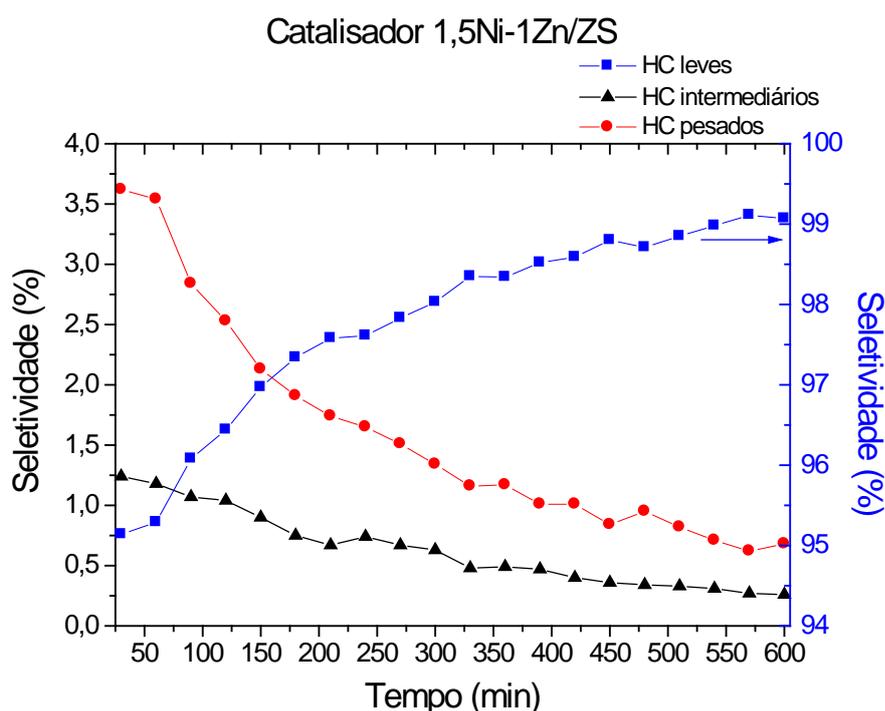


Figura 3.28. Formação dos produtos durante o teste de estabilidade para o catalisador 1,5Ni-1Zn/ZS (T=400 °C).

Através da Figura 3.28 observa-se que a seletividade para os hidrocarbonetos superiores diminui ao longo da reação enquanto a seletividade na formação dos produtos leves tem comportamento oposto, chegando próximo a 99 % no final das 10 horas de reação.

Na Figura 3.29 tem-se a distribuição de produtos obtida durante o teste de estabilidade para o catalisador 1,5Ni-1Zn/ZS.

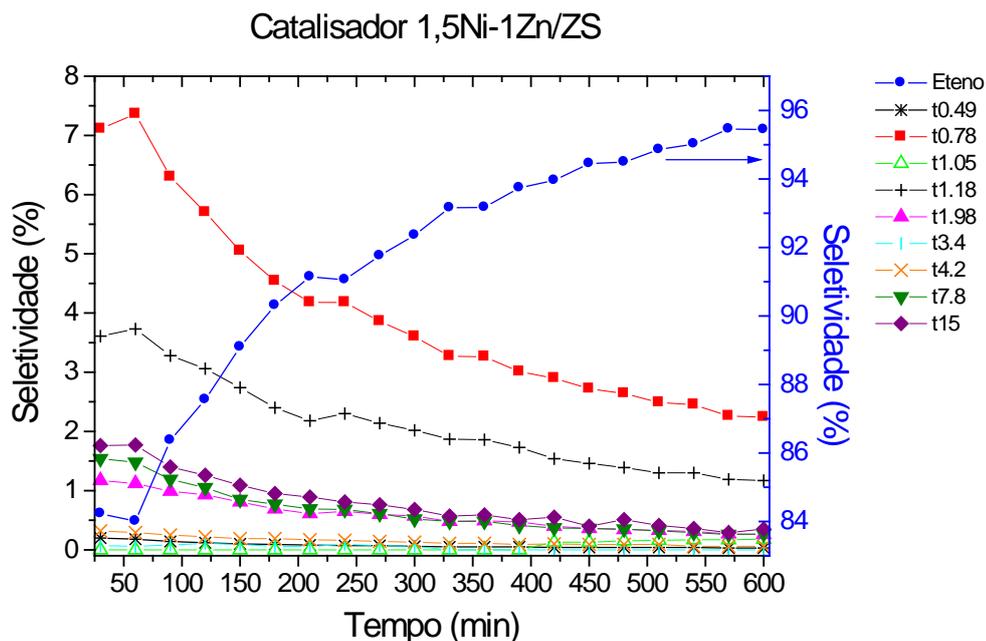


Figura 3.29. Distribuição de produtos para o catalisador 1,5Ni-1Zn/ZS no teste de estabilidade ($T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Observando-se a Figura 3.29 nota-se que a seletividade para os hidrocarbonetos superiores foi diminuindo ao longo da reação enquanto a seletividade para a formação dos hidrocarbonetos leves foi aumentando com o tempo de reação. Para este material não se verificou a formação do produto pesado cujo tempo de retenção na coluna cromatográfica era de aproximadamente 30 minutos, que ocorreu para os catalisadores Ni-La/ZC.

É importante salientar que para todos os catalisadores que foram testados nesses ensaios, tanto os preparados a partir da zeólita comercial como aqueles preparados com a zeólita sintetizada, ao final das 10 horas de reação ainda se obteve completa conversão do etanol.

3.3 Caracterização dos catalisadores após a reação

Após sua utilização nos ensaios de atividade catalítica, os catalisadores foram submetidos a análises de TPO para verificação do carbono formado ao longo da reação.

3.3.1 Oxidação à Temperatura Programada

A Figura 3.30 apresenta os resultados de análises de Oxidação à Temperatura Programada (TPO) para os catalisadores preparados a partir dos metais La, Ca, Li, Mg e Ni suportados em zeólita HZSM-5 que foram utilizados nos ensaios catalíticos com diferentes temperaturas de reação.

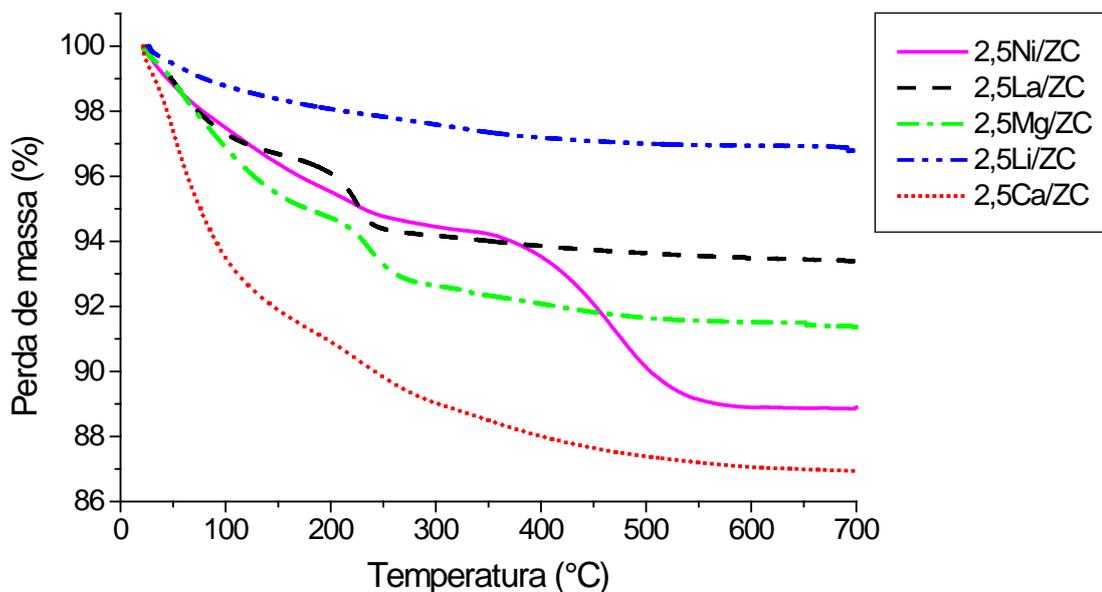


Figura 3.30. Variação de massa na TPO para os catalisadores de La, Ca, Li, Mg e Ni suportados em HZSM-5.

Nota-se que os catalisadores impregnados com La, Mg e Li, resultaram em uma menor perda de massa indicando que, durante os ensaios catalíticos, levaram a uma menor formação de coque. Este resultado é coerente, pois esses materiais apresentam propriedades alcalinas e, a formação de coque ocorre em maior quantidade para materiais mais ácidos. O catalisador 2,5Ni/ZC, que apresenta maior acidez, resultou em maior perda de massa, demonstrando maior formação de coque durante a reação. O catalisador 2,5Ca/ZC, não apresentou um resultado coerente com suas propriedades alcalinas.

A Figura 3.31 apresenta as curvas de derivada de massa em função da temperatura para os catalisadores preparados a partir da impregnação da zeólita HZSM-5 com metais diversos.

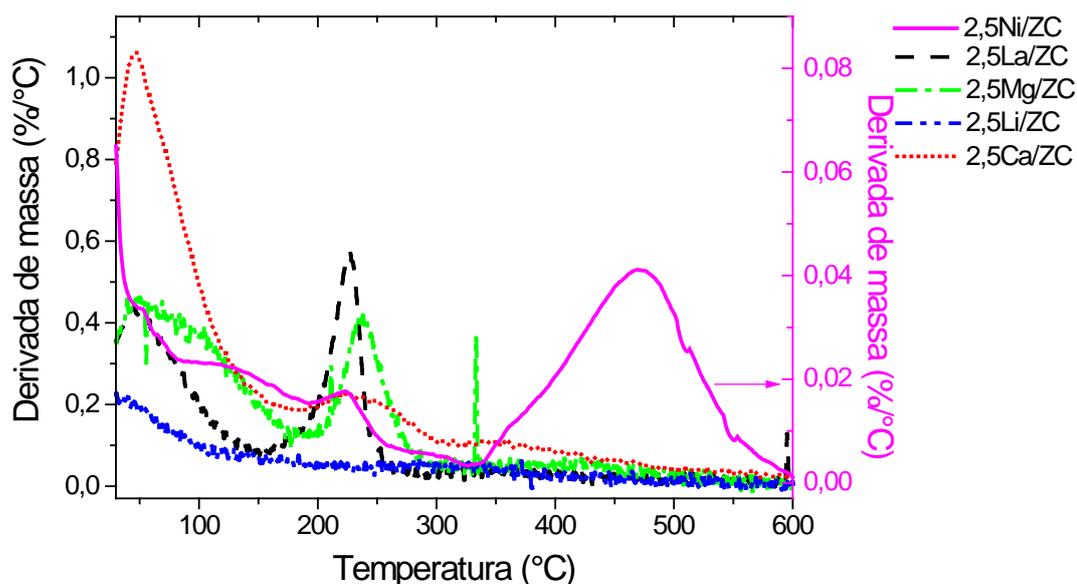


Figura 3.31. Derivadas de massa na TPO dos catalisadores impregnados com metais diversos.

Observa-se, para os catalisadores 2,5Ca/ZC e 2,5Ni/ZC, a formação de um carbono mais duro, que foi oxidado no intervalo de temperatura de 350-450 °C. Para as demais amostras o carbono formado é do tipo amorfo e foi oxidado na faixa de 200-250 C.

A Figura 3.32 apresenta as curvas de TPO obtidas para os catalisadores preparados a partir da modificação da zeólita HZSM-5 com Ni e para a zeólita pura.

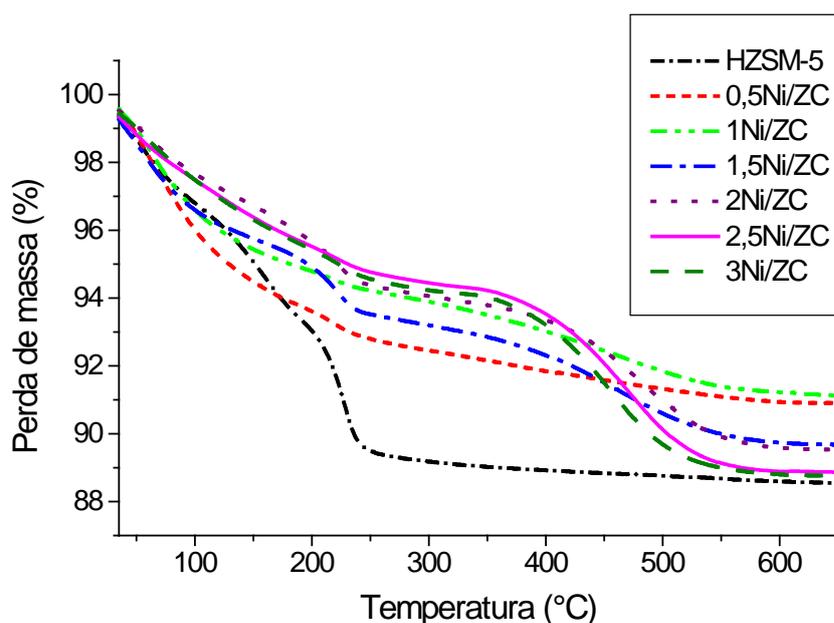


Figura 3.32. Variação de massa na TPO para os catalisadores Ni/ZC após a reação em diferentes temperaturas.

A maior perda de massa encontrada foi para a zeólita HZSM-5 pura, indicando maior formação de coque durante a reação, o que já era esperado, pois este material possui maior acidez forte que àqueles modificados com Ni e a formação de coque é favorecida por sítios ácidos. Comparando as amostras modificadas com Ni, nota-se que para maiores teores de Ni, houve maior perda de massa, demonstrando uma maior formação de coque, isto ocorre porque esses catalisadores são aqueles que proporcionam maior seletividade para a formação dos produtos pesados, sendo que a obtenção desses produtos requer sítios ácidos mais fortes.

Na Figura 3.33 são apresentadas as derivadas de massa para os catalisadores de Ni suportados na zeólita HZSM-5 comercial.

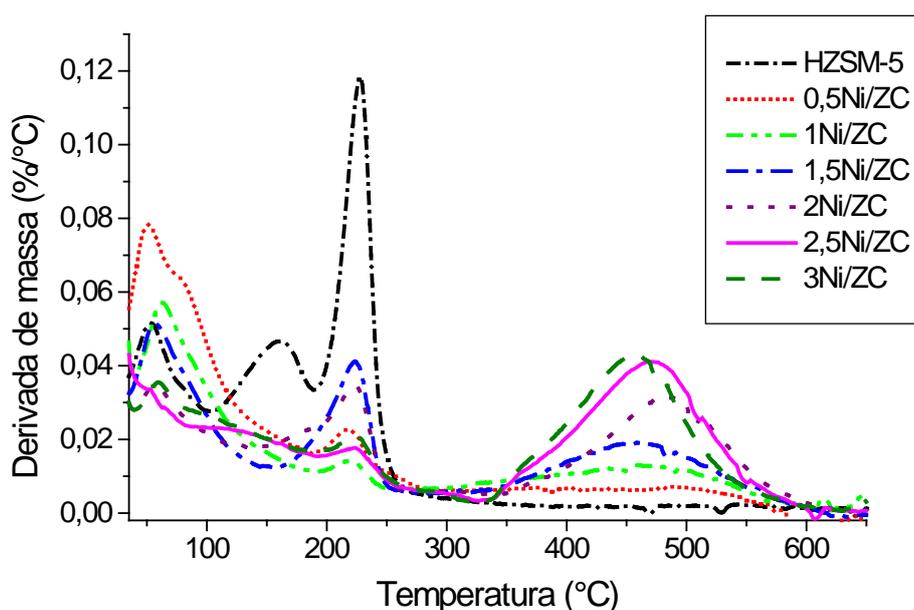


Figura 3.33. Derivadas de massa na TPO dos catalisadores de Ni impregnados em ZC.

Os picos que aparecem na faixa de temperatura de 30-100 °C estão relacionados à perda de umidade dos materiais. Observa-se que a zeólita pura, mais ácida, e os catalisadores impregnados com menores teores de Ni, apresentam perda de massa na faixa de temperatura de 200-250 °C, indicando que o carbono formado é do tipo amorfo. Já os catalisadores impregnados com maiores teores de Ni, mostram perda de massa no intervalo de 350-550 °C, demonstrando que nesses casos o carbono formado é mais duro.

As curvas de TPO para as amostras preparadas a partir da combinação dos metais Ni e La impregnados sobre a zeólita HZSM-5, que foram utilizadas nos ensaios com temperatura variável, são mostradas na Figura 3.34.

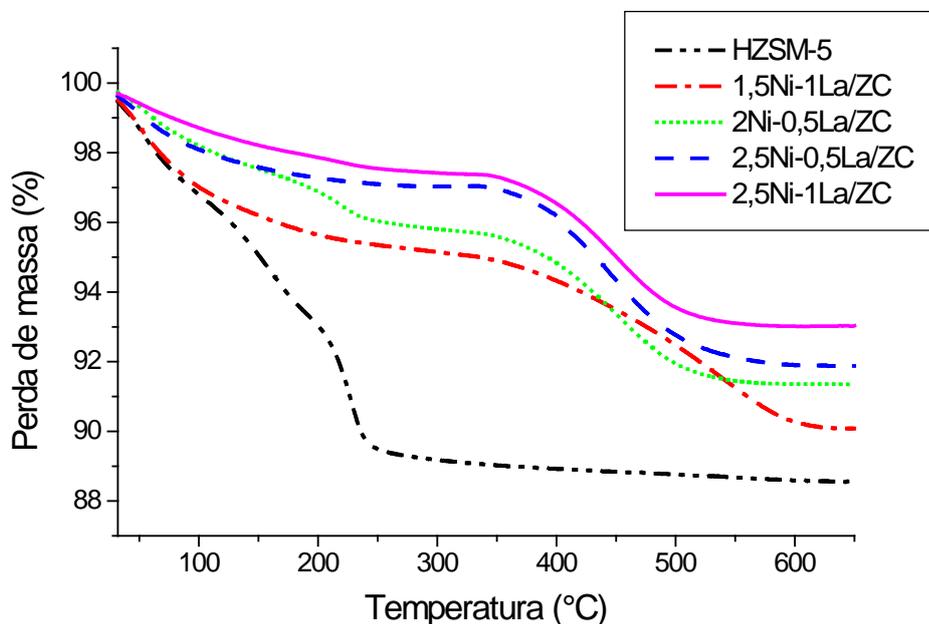


Figura 3.34. Variação de massa na TPO dos catalisadores da série Ni-La/ZC.

Todos os catalisadores apresentam menor perda de massa que a zeólita HZSM-5 pura, indicando menor formação de coque em decorrência de menor acidez forte, sendo o coque formado mais duro que no caso da zeólita pura. O catalisador que teve a menor perda de massa foi o 2,5Ni-1La/ZC, demonstrando menor formação de carbono ao longo da reação. Esse resultado pode ser explicado pelo fato de que esse material foi o que proporcionou menor seletividade para os hidrocarbonetos superiores, como mostra a Figura 3.14. Comparando-se os resultados da Figura 3.34 com os resultados da Figura 3.32, observa-se que os catalisadores Ni-La/ZC exibiram menores quantidades de coque que a amostra 2,5Ni/ZC. Estes resultados indicam que a incorporação de La ao catalisador alivia a formação de coque durante a reação. Zhang *et al.* (2009) considerou que óxidos de lantânio na zeólita HZSM-5 facilitam a adsorção de água na superfície do catalisador e promovem a reação entre água e coque, eventualmente prevenindo a desativação dos catalisadores e melhorando a estabilidade catalítica.

A Figura 3.35 traz as curvas de derivada de massa para os catalisadores preparados a partir da impregnação da zeólita HZSM-5 comercial com Ni e La.

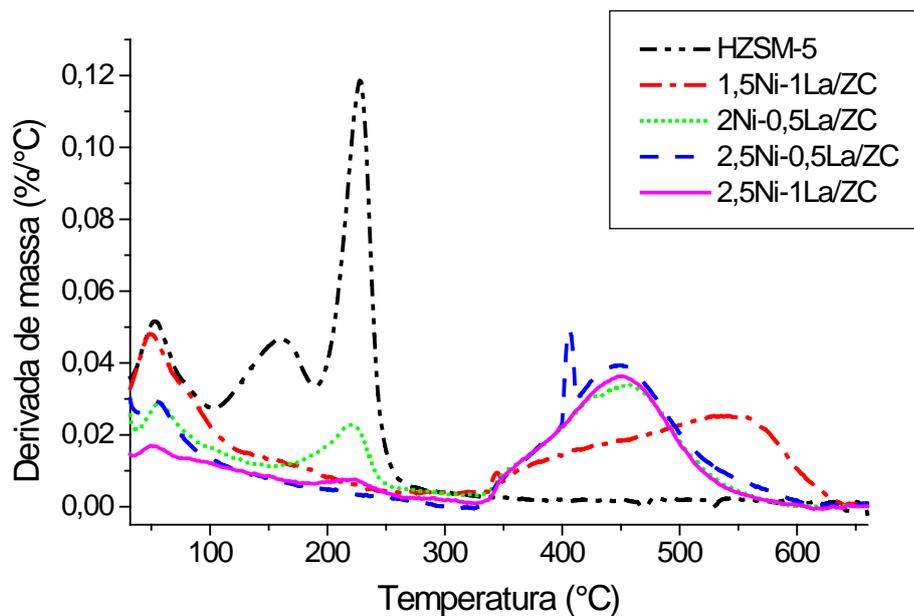


Figura 3.35. Derivadas de massa na TPO dos catalisadores de Ni-La/ZC.

Os picos observados no intervalo de temperatura de 30-100 °C são referentes à perda de umidade dos materiais. Da mesma forma que a zeólita pura, apenas o catalisador 2Ni-0,5La/ZC apresentou a formação de carbono amorfo, no intervalo de temperatura de 200-250 °C. As demais amostras levaram a formação de um carbono mais duro, na faixa de temperatura de 350-550 °C.

Na Figura 3.36 são apresentados os resultados de TPO para os catalisadores preparados a partir da zeólita HZSM-5 sintetizada que foram empregados nos ensaios com variação da temperatura.

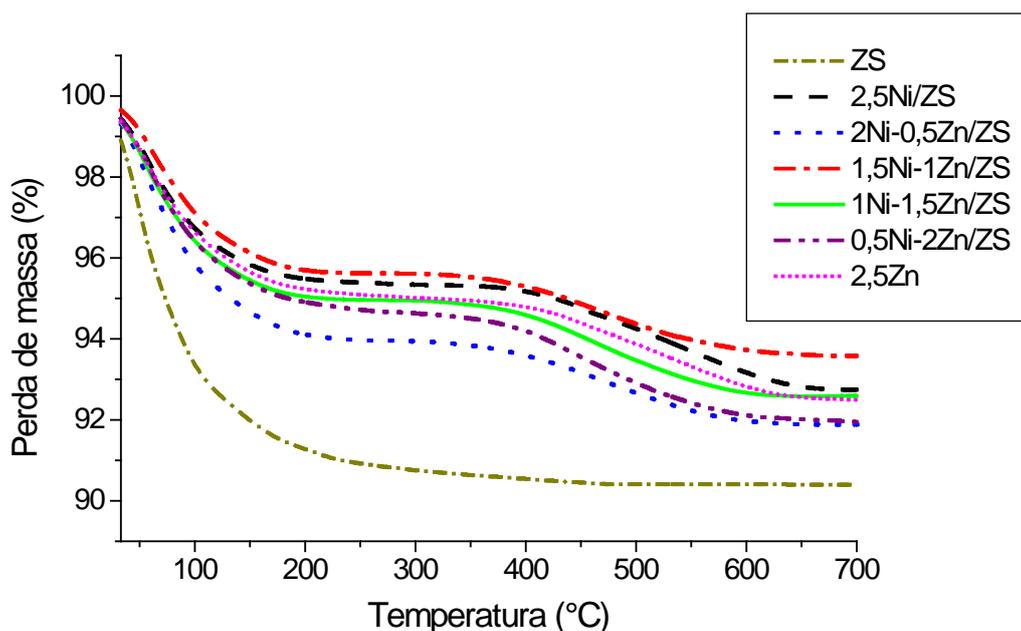


Figura 3.36. Variação de massa na TPO dos catalisadores Ni-Zn/ZS.

A zeólita HZSM-5 pura (ZS) apresentou maior perda de massa, indicando maior formação de coque. O catalisador 1,5Ni-1Zn/ZS, que conforme a Figura 3.18, apresentou maior seletividade para os hidrocarbonetos pesados, foi o que teve a menor perda de massa, demonstrando menor formação de coque ao longo da reação.

A Figura 3.37 traz as derivadas de massa para os catalisadores da série Ni-Zn/ZS, resultantes das análises de TPO.

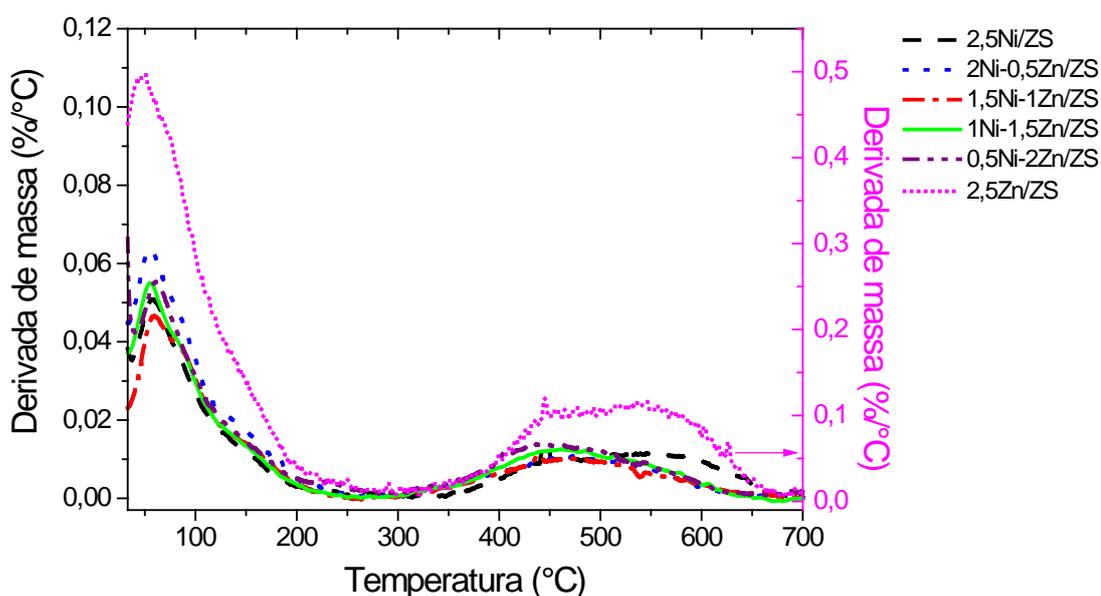


Figura 3.37. Derivadas de massa na TPO dos catalisadores da série Ni-Zn/ZS.

No início do aquecimento (30-100 °C) os catalisadores perdem umidade, verificado pela formação de picos nessa faixa de temperatura. Para todas as amostras, a oxidação do coque formado ocorre no intervalo de temperatura de 350-650 °C, indicando que esse material é mais duro.

A Figura 3.38 traz o resultado da análise de TPO para o catalisador 2,5Ni/ZC que foi utilizado no teste de estabilidade.

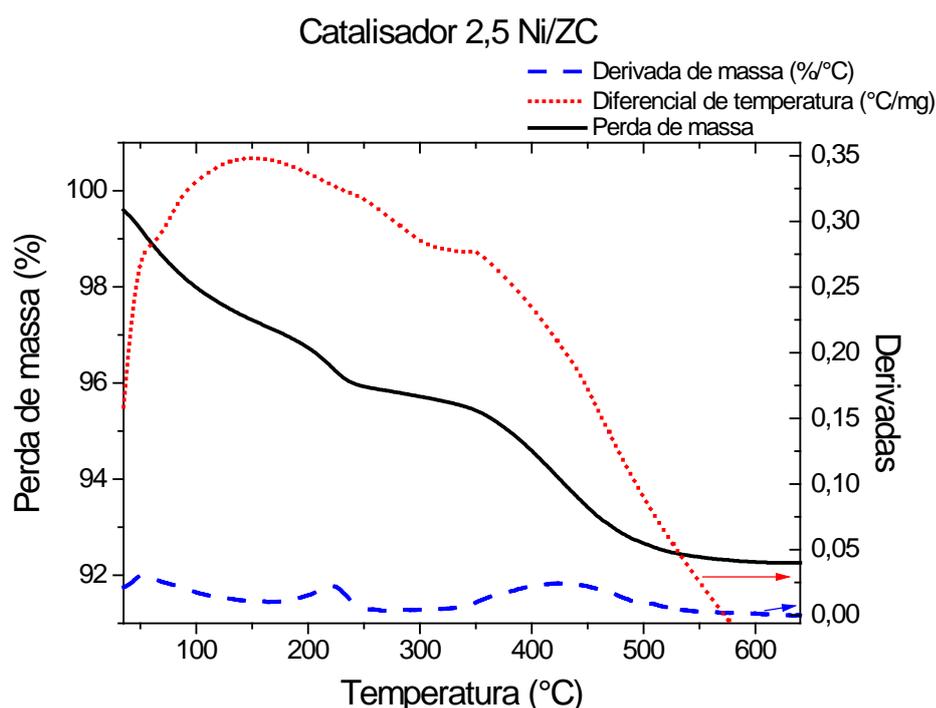


Figura 3.38. Análise de TPO do catalisador 2,5Ni/ZC empregado no teste de estabilidade.

Para esse material houve a formação de dois tipos de carbono. Um tipo mais amorfo em torno de 200 °C e um tipo mais duro na faixa de 350-550 °C. Comparando o resultado para essa amostra utilizada no teste de estabilidade com aquela que foi empregada no teste com diferentes temperaturas de reação (300-400 °C), observa-se uma menor perda de massa, que pode ser explicada pelo fato do teste de estabilidade ter sido realizado em uma temperatura mais amena, de 325 °C, evidenciando que em temperaturas mais elevadas ocorre maior formação de coque e, conseqüentemente, maior desativação do catalisador.

Na Figura 3.39 estão representadas as curvas de TPO referentes aos catalisadores Ni-La/ZC utilizados nos testes de estabilidade.

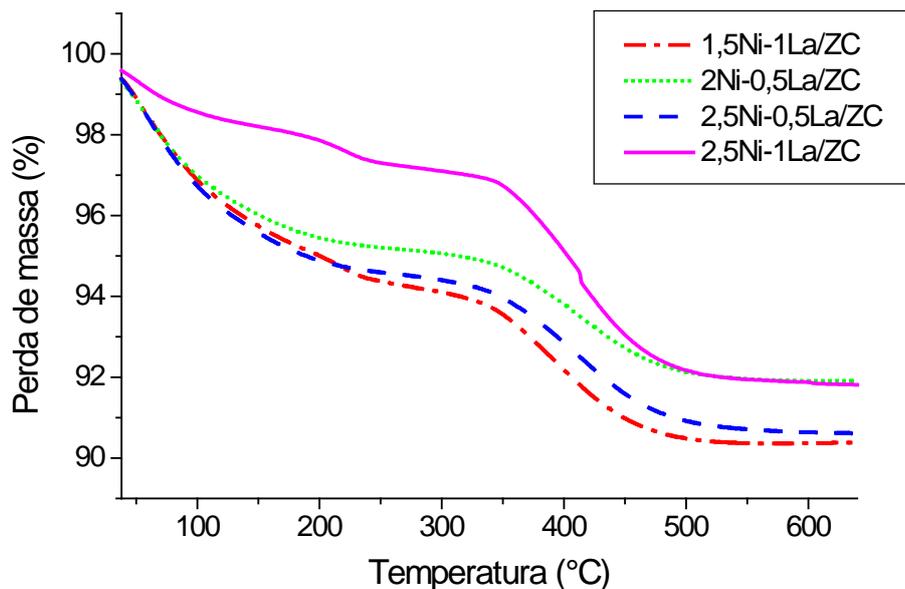


Figura 3.39. Variação de massa na TPO dos catalisadores Ni-La/ZC empregados no teste de estabilidade.

Os catalisadores 1,5Ni-1La/ZC e 2,5Ni-0,5La/ZC apresentaram maior perda de massa, indicando maior formação de carbono durante a reação. O catalisador 2Ni-0,5La/ZC que foi o que obteve maior seletividade para os hidrocarbonetos pesados ao longo da reação e mostrou-se mais estável, juntamente com o catalisador 2,5Ni-1La/ZC foi o que apresentou menor perda de massa, demonstrando menor formação de carbono, o que deve ter contribuído para seu bom desempenho no ensaio de estabilidade.

As derivadas de massa, resultantes da análise de TPO para os catalisadores da série Ni-La/ZC utilizados no teste de estabilidade estão representadas na Figura 3.40.

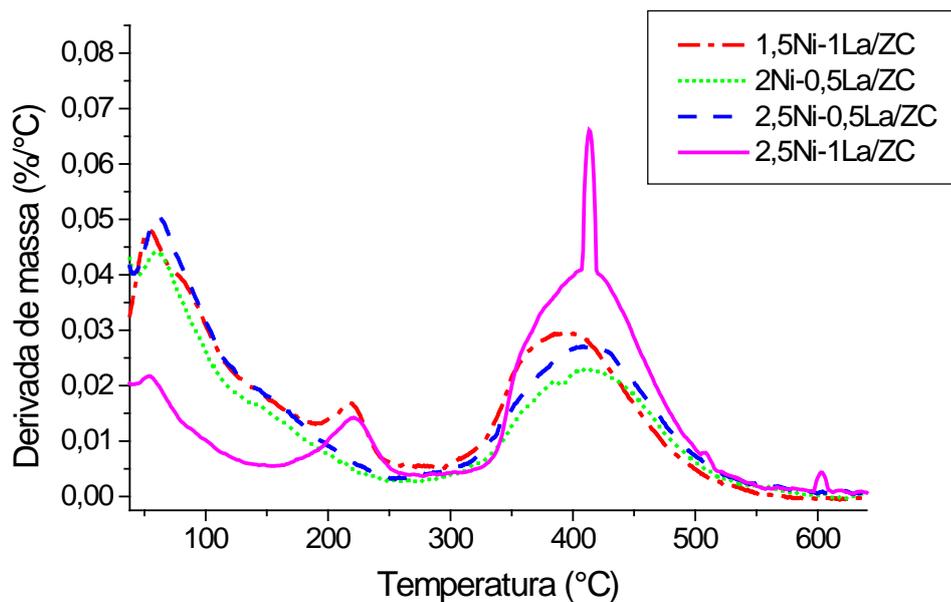


Figura 3.40. Derivadas de massa na TPO dos catalisadores da série Ni-La/ZC utilizados no teste de estabilidade.

Pode ser observada a formação de dois tipos de carbono. As amostras 1,5Ni-1La/ZC e 2,5Ni-1La/ZC levaram a formação dos dois tipos de carbono, menor quantidade do carbono amorfo que foi oxidado no intervalo de temperatura de 200-250 °C e maior quantidade do carbono mais duro, oxidado na faixa de 350-500 °C. A amostra 2Ni-0,5La/ZC, formou somente o carbono mais duro.

O resultado da análise de TPO para o catalisador 1,5Ni-1Zn/ZS, preparado a partir de HZSM-5 sintetizada e empregado no teste de estabilidade está representado na Figura 3.41.

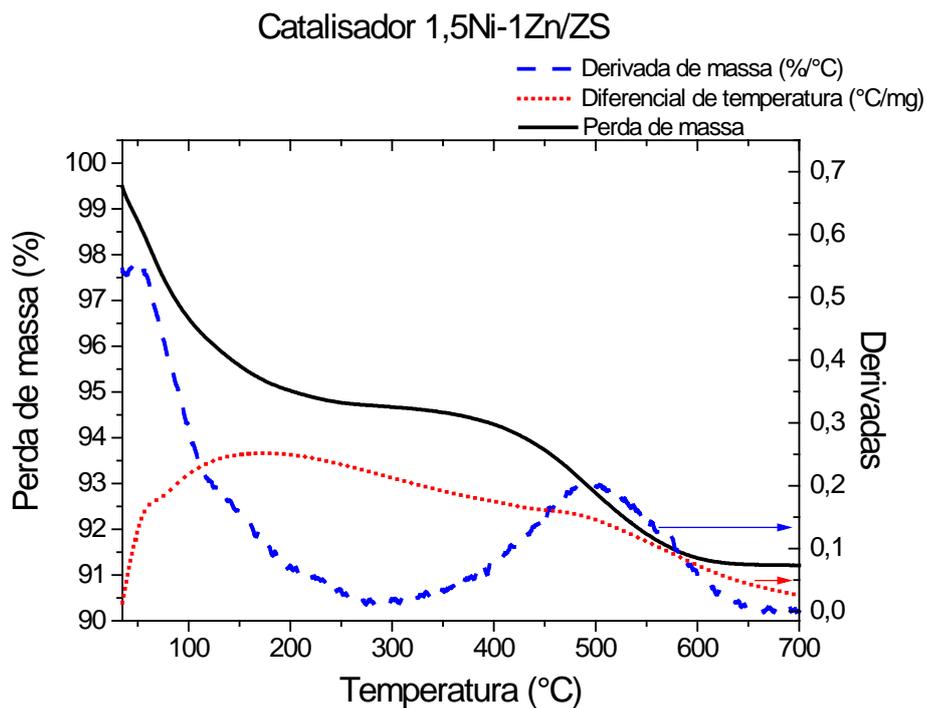


Figura 3.41. Análise de TPO do catalisador 1,5Ni-1Zn/ZS utilizado no teste de estabilidade.

Esse catalisador levou a formação apenas do carbono mais duro, que foi oxidado no intervalo de temperatura de 350-650 °C.

Conclusões

Nesse trabalho foram preparados, caracterizados e avaliada a atividade catalítica de catalisadores metálicos suportados em HZSM-5, comercial e sintetizada, para obtenção de hidrocarbonetos superiores a partir da conversão do etanol.

A modificação com metais, da zeólita HZSM-5 causa uma diminuição na área específica. A amostra de zeólita HZSM-5 sintetizada apresentou área específica e quantidade total de sítios ácidos inferiores à zeólita comercial, e cristalinidade similar à mesma.

As análises de TPD-NH₃ demonstraram que a modificação da zeólita HZSM-5 com diferentes metais altera as propriedades ácidas do suporte. A maior influência foi observada para as amostras impregnadas com Mg e Li, diminuindo significativamente os sítios ácidos do catalisador. Para as amostras com diferentes teores de Ni, a diminuição da acidez forte foi proporcional à quantidade de Ni. Para os catalisadores Ni-Zn suportados em HZSM-5 sintetizada, quanto maior o teor de Ni maior o total de sítios ácidos, sendo que para maiores teores de Zn o pico relacionado à acidez forte praticamente desaparece, já para maiores teores de Ni ocorre um grande aumento na sua intensidade.

Nos ensaios de atividade, com exceção da amostra 2,5Li/ZC, todos os demais catalisadores preparados levaram a 100 % de conversão do etanol. Para os catalisadores que foram sintetizados a partir da zeólita HZM-5 comercial, os testes de atividade catalítica com diferentes temperaturas de reação sugerem que o metal e sua quantidade impregnada, influenciam na seletividade para formação dos hidrocarbonetos superiores, bem como a temperatura de reação.

Entre os catalisadores de La, Ca, Li Mg e Ni suportados em HZSM-5 o catalisador com Ni (2,5Ni/ZC) foi o que apresentou um melhor desempenho na conversão do etanol em hidrocarbonetos de maior valor agregado. Entre os catalisadores com diferentes teores de Ni o melhor resultado de seletividade para os hidrocarbonetos superiores foi na temperatura de 325 °C com o catalisador impregnado com 2,5 % (2,5Ni/ZC).

Dentre os catalisadores preparados a partir da combinação de Ni e La, o 1,5Ni-1La/ZC destacou-se na formação dos hidrocarbonetos superiores.

Quanto aos catalisadores preparados a partir da modificação da zeólita sintetizada com Ni e Zn, o catalisador 1,5Ni-1Zn/ZS apresentou maior seletividade na formação dos hidrocarbonetos superiores com o aumento da temperatura de reação.

O teste de avaliação do tempo de residência na formação dos produtos mostrou que a formação de hidrocarbonetos pesados é favorecida em maiores tempos de residência, isto é, para menores vazões de etanol.

O teste de estabilidade mostrou que a seletividade para hidrocarbonetos pesados diminui ao longo da reação em razão da formação de coque sobre a superfície do catalisador e que, a incorporação de La aos catalisadores Ni/ZC diminui a formação do carbono.

As análises de TPO realizadas após os ensaios catalíticos demonstraram que materiais com maior acidez e aqueles que tiveram um melhor desempenho na formação dos hidrocarbonetos superiores apresentam maior formação de carbono, sendo que esse pode ser amorfo ou de um tipo mais duro. Os catalisadores de Ni/ZC modificados com La apresentaram menor formação de carbono.

Sugestões para Trabalhos Futuros

- Variação de parâmetros na síntese da zeólita HZSM-5 e avaliar a influência dessas modificações através dos ensaios catalíticos.
- Emprego de outras técnicas de caracterização como MEV, MET e F-TIR, para os catalisadores preparados.
- Análise dos produtos da reação através de GC-MS.
- Investigar a formação do pico de alta intensidade relacionado à acidez forte que ocorre para os catalisadores preparados a partir da modificação da zeólita HZSM-5 sintetizada com Ni.

Referências

ATKINS, P; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2001. 914p.

BARTHOS, R.; SZÉCHENYI, A.; SOLYMOSI, F. **Decomposition and Aromatization of Ethanol on ZSM-Based Catalysts**. Journal of Physical Chemistry B, v.110, p.21816-21825, 2006.

BRANCO, M.P.C. **Cristalização da zeólita ferrierita sem direcionador orgânico, variando-se a alcalinidade e o teor de sementes**. Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2011.

CALSAVARA, V.; YOSHIDA, C.K.C.; CARDOSO, H.D.P.; MACHADO, N.R. **Estudo da metodologia de síntese de zeólitas ZSM-5**. Acta Scientiarum, 22(5), p.1179-1184, 2000.

CUNDY, C.S.; COX, P.A. **The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism**. Microporous and Mesoporous Materials, v.82, p.1-78, 2005.

DEROUANE, E.G.; VEDRINE, J.C. **On the role of shape selectivity in the catalytic conversion of alcohols and simple hydrocarbons molecules on zeolite ZSM-5**. Journal of Molecular Catalysis, v.8, p.479-483, 1980.

FOLETTTO, E.L.; KUHNEN, N.C.; JOSE, H.J. **Síntese da zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre**. Cerâmica v.46 (300), p.210-213, 2000.

FURUMOTO, Y.; HARADA, Y.; TSUNOJI, N.; TAKAHASHI, A.; FUJITANI, T.; IDE, T.; SADAKANE, M.; SANO, T. **Effect of acidity of ZSM-5 zeolite on conversion of ethanol to propylene**. Applied Catalysis A: General, v.399, p.262-267, 2011.

GAYUBO, A.G.; ALONSO, A.; VALLE, B.; AGUAYO, A.T.; BILBAO, J. **Selective production of olefins from bioethanol on HZSM-5 zeolite catalysts treated with NaOH.** Applied Catalysis B: Environmental, v.97, p.299–306, 2010.

GAYUBO, A.G.; ALONSO, A.; VALLE, B.; AGUAYO, A.T.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. **Hydrothermal stability of HZSM-5 catalysts modified with Ni for the transformation of bioethanol into hydrocarbons.** Fuel, v.89, p.3365–3372, 2010.

GAYUBO, A.G.; ALONSO, A.; VALLE, B.; AGUAYO, A.T.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. **Kinetic modelling for the transformation of bioethanol into olefins on a hydrothermally stable Ni-HZSM-5 catalyst considering the deactivation by coke.** Chemical Engineering Journal, v.167, p.262-277, 2011.

GUINSNET, M.; RIBEIRO, F.R. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise.** Edição da Fundação Calouste Gulbenkian. Lisboa. 2004.

LUNA, F.J.; SCHUCHARDT, U. **Modificação de Zeólitas para uso em Catálise.** Química Nova, Vol. 24, No. 6, p.885-892, 2001.

LUZ, A.B. **Zeólitos: Propriedades e usos industriais.** 35p. - (Série Tecnologia Mineral, 68). Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1995.

MACHADO, N.R.; CALSAVARA, V.; ASTRATH, N.G.; MATSUDA, C.K.; JUNIOR, A.P.; BAESSO, M.L. **Obtaining hydrocarbons from ethanol over iron-modified ZSM-5 zeolites.** Fuel, v.84, p.2064-2070, 2005.

MACHADO, N.R.; CALSAVARA, V.; ASTRATH, N.G.; NETO, A.M.; BAESSO, M.L. **Hydrocarbons from ethanol using [Fe,Al]ZSM-5 zeolites obtained by direct synthesis.** Applied Catalysis A: General, v.311 p.193–198, 2006.

MADEIRA, F.F.; GNEP, N.S.; MAGNOUX, P.; VEZIN, H.; MAURY, S.; CADRAN N. **Mechanistic insights on the ethanol transformation into hydrocarbons over HZSM-5 zeolite.** Chemical Engineering Journal, v.161 p.403–408, 2010.

MADEIRA, F.F.; TAYEB, K.B.; PINARD, L.; VEZIN, H.; MAURY, S.; CADRAN, N. **Ethanol transformation into hydrocarbons on ZSM-5 zeolites: Influence of Si/Al ratio on catalytic performances and deactivation rate. Study of the radical species role.** Applied Catalysis A: General, v.443– 444, p.171– 180, 2012.

MAKARFI, Y.I.; YAKIMOVA, M.S.; LERMONTOV, A.S.; EROFEEV, V.I.; KOVAL, L.M.; TRETIYAKOV, V.F. **Conversion of bioethanol over zeolites.** Chemical Engineering Journal, v.154, p.396-400, 2009.

MASSABANI, O. **Produtos Químicos.** 310p. - (Coletânea de respostas técnicas). São Paulo: Agência USP de Inovação, 2006.

MEIER, W.M.; OLSON, D.H.; BAERLOCHER, C.H. **Atlas of zeolite Structure Types**, 4.ed. New York: Elsevier, 1996.

NI Youming, SUN Aiming, WU Xiaoling, HU Jianglin, LI Tao, LI Guangxing. **Aromatization of Methanol over La/Zn/HZSM-5 Catalysts.** Chinese Journal of Chemical Engineering, 19(3), p.439—445, 2011.

NICHELE, B.M.; PEREZ-LOPEZ, O.W. **Conversão de etanol sobre catalisadores M/ZSM-5 (M = Co, Cu, Fe, Ni, Zn).** In: 14º Congresso Brasileiro de Catálise. Porto de Galinhas, 2007.

NOVACANA.COM. **Etanol.** Disponível em: < <http://www.novacana.com/etanol>>. Acesso em: 28 set. 2014.

PACE, G.G.; RENDÓN, A.M.; FUENTES, G.R. **Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales.** 2.ed. Caracas: EDIT – Editora Innovacion Tecnologica, Facultad de Ingeniería, UCV. 2000. 351p.

QUELHAS, A.D.; PASSOS, C.N.; LAGE, D.F.S.; ABADIE, E.; SOUSA, E.C.M.; CORDEIRO, F.G.; KRAHL, I.M.; FARAH, M.A.; ARAÚJO, M.A.S.; BRASIL, N.I.; CAMARGO, P.R.C.; PINTO, R.R.C.

Processamento de Petróleo e Gás: Petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

SANG, S.; CHANG, F.; LIU, Z.; HE, C.; HE, Y.; XU, L. **Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates.** *Catalysis Today*, v.93–95, p.729–734, 2004.

SHIRALKAR, V.P.; CLEARFIELD, A. **Synthesis of the molecular sieve ZSM-5 without the aid of templates.** *Zeolites*, v.19, p.363-370, 1989.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6.ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J.A.; NONO, M.C. **Caracterização de Materiais Catalíticos.** Qualificação de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores – INPE. São José dos Campos, 2008.

SILVA, N.L.C. **Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose.** 2010. 123 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2010.

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

TWIGG. **Catalyst Handbook.** London: Manson Publishing Ltd, 1996.

VALLE, B.; ALONSO, A.; ATUTXA, A.; GAYUBO, A.G.; BILBAO, J. **Effect of nickel incorporation on the acidity and stability of HZSM-5 zeolite in the MTO process.** *Catalysis Today*, v.106, p.118-122, 2005.

VIEIRA FERREIRA, L. F.; COSTA, A.I.; FERREIRA MACHADO, I.; DA SILVA, J.P. **Surface photochemistry: Benzophenone within nanochannels of H⁺ and Na⁺ ZSM-5 zeolites.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.119, p.82–90, 2009.

XU, Y.; LIN, L.; **Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions.** *Applied Catalysis A: General*, v.188, p.53–67, 1999.

ZHANG, X.; ZHONG, J.; WANG, J.; ZHANG, L.; GAO, J.; LIU, A. **Catalytic performance and characterization of Ni-doped HZSM-5 catalysts for selective trimerization of n-butene.** *Fuel Processing Technology*, v.90 p.863–870, 2009.

ZHANG, L.D.; GAO, J.H.; HU, J.X.; LI, W.H.; WANG, J.G. **Lanthanum oxides-improved catalytic performance of ZSM-5 in toluene alkylation with methanol.** *Catalysis Letters*, v.130 (3-4), p.355-361, 2009.