

UTILIZAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES DO TIPO SILICOALUMINOFOSFATOS PARA A PRODUÇÃO DE ETENO E PROPENO A PARTIR DO DIMETILÉTER

Andressa M. Costa¹ (UFPE), Celmy M.B.M. Barbosa¹ (UFPE), José G.P. Filho¹ (UFPE), Antônio S. Araújo² (UFRN), Lúcia A. Gorenstin³ (INT)

¹Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Eng^a Química, Av. Prof. Moraes Rego, 1235 - Cidade Universitária, Recife – PE, Brasil, andressa_mendes@globo.com

²Universidade Federal do Rio Grande Norte, Departamento de Química, Caixa Postal 1524 - Campus Universitário Lagoa Nova, Natal – RN, Brasil, asa-ufrn@usa.net

³Av. Venezuela, 82, CEP: 20081-312, Rio de Janeiro – RJ, appel@uol.com.br

As empresas petroquímicas estão concentrando esforços no desenvolvimento de tecnologias inovadoras associadas ao gás natural, visando o aumento significativo do uso deste produto como fonte de energia e como matéria-prima para obtenção de produtos de maior valor econômico. Com o surgimento de um novo cenário sócio-econômico decorrente de restrições ambientais mais severas, sucessivas altas no preço do petróleo, novas descobertas de gás natural e aos avanços na catálise, torna-se possível o estudo e a viabilização de processos que envolvam o uso de matérias-primas alternativas e mais limpas. O eteno e o propeno são matérias-primas que possuem alto valor agregado, pois são utilizados para a produção dos polímeros polietileno e polipropileno, de grande utilidade na indústria de plásticos e fibras. Este trabalho tem por objetivo sintetizar e caracterizar peneiras moleculares do tipo silicoaluminofosfatos – SAPO-44, SAPO-34 e NiSAPO-34 - e utilizá-las em testes catalíticos para produção de olefinas de baixo peso molecular, principalmente eteno e propeno, a partir do dimetiléter – DME. O uso do DME é proposto devido à possibilidade deste ser obtido a partir do gás natural (GN), carvão ou biomassa (BIODME). O processo original parte do metanol, que primeiramente sofre desidratação passando a DME, e este à formação de olefinas. Os catalisadores foram sintetizados pelo método hidrotérmico de cristalização, partindo-se de um gel com a seguinte composição: $3.0R:1.0P_2O_5:1.0Al_2O_3:0.8SiO_2:50H_2O$, onde R é o direcionador de estrutura que pode ser ciclohexilamina ou trietilamina. Para o catalisador com metal incorporado, o gel apresentou a seguinte composição inicial: $3.0R:1.0P_2O_5:1.0Al_2O_3:0.8SiO_2:0.01Ni(NO_3)_2:50 H_2O$. Os materiais cristalizados foram caracterizados por difração de raios-X, caracterização textural por adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura. Para efeitos de comparação entre os três catalisadores preparados (SAPO-44, SAPO-34 e NiSAPO-34), os testes catalíticos foram realizados em reator diferencial, à pressão atmosférica, utilizando 0,050 g de catalisador, à temperatura de 400 °C, com vazão volumétrica de 15 mL.min⁻¹ durante 1 h.

1.Dimetiléter 2.Silicoaluminofosfatos 3.Olefinas

1. INTRODUÇÃO

Com o surgimento de um novo cenário sócio-econômico decorrente de restrições ambientais mais severas, sucessivas altas no preço do petróleo, novas descobertas de gás natural e aos avanços na catálise, torna-se possível o estudo e a viabilização de processos que envolvam o uso de matérias-primas alternativas e mais limpas.

Olefinas leves tais como eteno, propeno e buteno são intermediários importantes para a indústria petroquímica, sendo que os dois primeiros estão entre os principais produtos petroquímicos consumidos mundialmente. Os dois primeiros possuem alto valor agregado, pois são utilizados para a produção de polímeros. As aplicações do eteno incluem a produção do polietileno (PE), para fabricação de plásticos em geral. O principal uso do propeno é para produção de polipropileno (PP), que é um tipo de plástico que pode ser moldado usando apenas aquecimento, ou seja, é um termoplástico.

Existem vários processos para a produção de olefinas. Através de todos eles é possível obter produtos principais e secundários, cuja composição depende das condições operacionais e da composição de alimentação utilizada. A principal dificuldade nesses processos convencionais é o ajuste da razão de eteno e propeno de modo a atender os níveis individuais de demanda, vantagem esta apresentada pela rota metanol/DME a olefinas.

Na rota metanol a olefinas, o primeiro é desidratado formando-se dimetiléter (DME). A mistura metanol, DME e água é convertida em olefinas leves, iso-parafinas, aromáticos e olefinas mais pesadas.

A utilização de SAPOs veio juntamente com o desenvolvimento de um novo processo de obtenção de olefinas a partir do gás de síntese via DME, sem a obtenção de metanol, denominado SDTO – Gás de Síntese a Olefinas via DME.

O DME é o éter mais simples dentre os compostos dessa função orgânica e possui características caloríficas semelhantes às do gás natural. O seu uso é proposto devido à possibilidade de ser obtido a partir do gás natural (GN), carvão ou biomassa (BIODME). O seu transporte e estocagem são feitos na forma líquida e não possui propriedades tóxicas como o metanol. O DME tem vários usos que vão desde líquido refrigerante a produto intermediário para a indústria química.

Por tudo isso, se torna interessante o estudo e o desenvolvimento de materiais que tenham propriedades catalíticas para produção de olefinas leves a partir de matérias-primas alternativas. Este trabalho teve como objetivo inicial sintetizar três catalisadores do tipo SAPO, para verificar a influência de suas estruturas e da incorporação de metal na conversão de DME a olefinas. Análises de caracterização textural por adsorção de nitrogênio (BET), difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram relevantes para a caracterização e o entendimento das propriedades catalíticas dos materiais preparados. Nos testes catalíticos foram verificadas as influências das propriedades de cada material com relação à conversão de DME e razão molar $C_2^-:C_3^-$.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Olefinas leves tais como eteno, propeno e buteno são intermediários importantes para a indústria petroquímica, sendo que os dois primeiros estão entre os principais produtos petroquímicos consumidos mundialmente. Uma das aplicações dessas olefinas leves é a produção de polietileno e polipropileno que são polímeros utilizados em larga escala.

Atualmente existem três processos de obtenção de olefinas para petroquímicos: craqueamento térmico (pirólise) de hidrocarbonetos (nafta, etano, gásóleo e GLP); craqueamento catalítico em leito fluidizado em refinarias de petróleo; e desidrogenação de parafinas.

Diversas empresas têm sinalizado no sentido da viabilidade técnica de se obter olefinas leves a partir de DME, de misturas metanol/DME ou do gás de síntese. Isto ocorre devido à possibilidade de obtenção destes compostos a partir de matérias-primas tais como a biomassa, o carvão ou o gás natural, diferentemente das rotas convencionais citadas anteriormente (INT, 2005; WU *et al.*, 2004; LIU *et al.*, 2000).

O processo de transformação do metanol em hidrocarbonetos foi desenvolvido pela Mobil em 1977 permitindo a produção seletiva de gasolina com elevado índice de octanos (MTG, Methanol To Gasoline). Neste processo (ZSM-5 é utilizado como catalisador) o metanol é desidratado formando-se DME. A mistura metanol, DME e água é convertida em iso-parafinas, aromáticos e olefinas mais pesadas, passando pela obtenção de olefinas leves.

Algumas observações podem ser feitas sobre o processo MTO (Metanol a Olefinas): novas aplicações industriais para os catalisadores do tipo silicoaluminofosfatos com estrutura similar às zeólitas; a possibilidade de se obter uma faixa mais ampla de razões eteno/propeno de acordo com a demanda de mercado; o metanol pode ser obtido do gás de síntese, proveniente de várias fontes tais como carvão, biomassa e gás natural; surgimento de novos sistemas catalíticos para a obtenção do metanol/DME (SOUSA-AGUIAR *et al.*, 2005; WU *et al.*, 2004).

O DME tem várias aplicações que vão desde líquido refrigerante a produto intermediário para a indústria química, destacando-se como propelente em aerossóis substituindo o CFC que destrói a camada de ozônio; como combustível para geração de energia, aquecimento e transporte (substituto do diesel por apresentar alto teor de cetanas e baixo teor de enxofre); fonte de H_2 para células à combustível e como produto intermediário para a produção de olefinas leves (C_2^- , C_3^- , C_4^-) (Portal IDA, 2005; LEE, 2004; OMATA *et al.*, 2002).

Os silicoaluminofosfatos (SAPOs) são uma classe de materiais microporosos originalmente desenvolvidos pela Union Carbide Corporation (LOK *et al.*, 1984). Dentre os vários tipos de SAPO, alguns merecem destaque em virtude de suas propriedades ácidas e de seus desempenhos catalíticos para a conversão de metanol a olefinas de baixa massa molar (WEI *et al.*, 2006; AGUAYO *et al.*, 2005).

SAPO-34 e SAPO-44 são peneiras moleculares que possuem estrutura similar à chabazita, que diferem apenas na simetria cristalina. Tais catalisadores têm apresentado o melhor desempenho na conversão de metanol/DME a olefinas, com relação à seletividade para olefinas leves (C_2^- - C_3^-), à mínima quantidade de produtos secundários (parafinas e aromáticos), ao tempo de vida e à estabilidade do catalisador. Tais características ocorrem em virtude dos seus poros pequenos e da acidez moderada (CHEN *et al.*, 2005; TAN *et al.*, 2002; AKOLEKAR *et al.*, 1999).

A propriedade ácida dos catalisadores tipo SAPOs é fundamental para a eficiência dos mesmos nas reações de conversão dos hidrocarbonetos. A maioria dessas reações é catalisada por sítios ácidos de Brönsted. Os sítios de Lewis não intervêm diretamente nestas reações, mas podem aumentar a força ácida dos primeiros (GUINST & RIBEIRO, 2004).

AGUAYO *et al.* (2005) prepararam SAPO-34 utilizando o gel de partida com a composição molar de $2,08TEAOH:1,0P_2O_5:2,08Al_2O_3:0,08SiO_2:93H_2O$. Após o período de cristalização de 168 h a 170 °C obtiveram um catalisador com área de BET igual a $611\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Avaliaram também a atividade catalítica dos materiais

SAPO-11, SAPO-18, SAPO-34 e zeólita beta com propriedades ácidas distintas. Verificaram que para atingir valores altos de conversão e seletividade para olefinas leves na transformação do metanol é necessário que o catalisador tenha força ácida alta e estrutura de microporos, tal como apresentado pelo SAPO-34.

DUBOIS *et al.* (2003) realizaram estudos comparativos de desempenho catalítico entre SAPO-34 e MnSAPO-34, CoSAPO-34 e NiSAPO-34. Os resultados encontrados revelaram que o catalisador MnSAPO-34 apresentou a maior resistência para desativação. A natureza e a localização dos íons metálicos podem ter um efeito significativo na seletividade e no tempo de vida. Isto foi evidenciado pela diferença observada na quantidade de metano no produto analisado com dois catalisadores NiSAPO-34 (com o níquel incorporado na estrutura) e Ni-SAPO-34 (com o níquel extra-rede), sendo que para o primeiro uma quantidade muito pequena foi formada. A seletividade para olefinas ficou em torno de 87% em 12 h de reação permanecendo neste nível por até 20 h. A seletividade para o eteno atingiu 52% para este catalisador.

SAPO-34 com Ni incorporado em sua estrutura na razão de Si/Ni igual a 40, preparado pelo método de cristalização rápida, foi testado cataliticamente sendo que este catalisador apresentou uma alta seletividade para o eteno em torno de 90% mantendo-se a conversão de metanol em 100%. As condições operacionais utilizadas foram: 20% MeOH – 80% N₂, GHSV 2000h⁻¹, T = 450 °C (INUI *et al.*, 1990).

3. METODOLOGIA

3.1 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados com as composições químicas do gel de partida sendo as seguintes: 3R:1P₂O₅:1Al₂O₃:0,8SiO₂:50H₂O, onde R é o direcionador de estrutura, sendo a ciclohexilamina para SAPO-44 e a trietilamina para SAPO-34. O catalisador NiSAPO-34 foi preparado com uma razão Si/Ni igual a 80. Pseudoboemita, ácido ortofosfórico (85%) e sílica coloidal foram utilizados como fontes inorgânicas de alumínio, fósforo e silício, respectivamente. Para preparar o gel inicial, a pseudoboemita foi misturada com o direcionador sob agitação a temperatura ambiente durante 1 h. Após este período, sílica coloidal, ácido ortofosfórico e água foram subsequentemente adicionados à mistura anterior sob agitação contínua por mais 2 h. O gel resultante foi transferido para um autoclave de aço inox e aquecido a 200°C por 24 h sob pressão autógena (WEI *et al.*, 2006).

Os produtos foram filtrados, lavados e secos em estufa a 110°C por 8 h, sendo então calcinados à temperatura de 450°C em atmosfera de nitrogênio e ar por 2 h cada, com rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹ e vazão volumétrica de 80 mL.min⁻¹.

O catalisador NiSAPO-34 foi preparado sob as mesmas condições de síntese, cristalização e calcinação descritas anteriormente, porém a ordem de adição dos compostos foi diferente, uma vez que para obter o níquel incorporado na estrutura é necessário que o sal contendo este metal, neste caso o Ni(NO₃)₂.6H₂O, seja adicionado antes do direcionador (DUBOIS *et al.*, 2003).

3.2 Caracterização dos Catalisadores

Informações a respeito da cristalinidade, da estabilidade e das características superficiais e de volume da estrutura porosa foram obtidas a partir das técnicas de caracterização descritas a seguir.

As análises de DRX foram realizadas através do equipamento D-5000 da Siemens utilizando-se radiação de cobre K_α de comprimento de onda 1,5418 Å, monocromador de carbono e detector de cintilação. A velocidade de varredura foi de 0,05 graus/seg. As análises de BET foram realizadas em um equipamento QUANTACHROME NOVA 1200e, com a adsorção do N₂ sendo feita à temperatura do nitrogênio líquido, após tratamento de 0,20 g da amostra a 623 K a vácuo, até completa desgaseificação. Para determinação da área superficial foi usada uma mistura gasosa de 87% de N₂ em He. As amostras foram previamente aquecidas a 150°C por meia hora sob atmosfera da mistura gasosa para eliminar condensados existentes nos poros. A microscopia eletrônica de varredura forneceu informações a cerca da morfologia das amostras e foi realizada utilizando-se um equipamento microscópio eletrônico de marca JEOL, modelo JSM 6360.

3.3 Avaliação da Atividade Catalítica

Os catalisadores preparados foram avaliados quanto à conversão de DME a olefinas de baixo peso molecular (C₂⁻ e C₃⁻) em um sistema com reação em fase gasosa, cuja unidade está mostrada na Figura 1.



Figura 1 - Unidade de reação utilizada para a avaliação catalítica.

O reator é instalado no interior de um forno elétrico conectado a um programador de temperatura, onde esta é medida através de um termopar instalado no interior do forno. A sustentação do leito foi feita com lã de vidro colocada no fundo do reator. O sistema de alimentação é composto por um cilindro contendo uma mistura com 40 mol% de DME e 60 mol% de N₂. Os produtos de reação foram analisados em cromatógrafo a gás, modelo Varian CG 3800, com detector de ionização de chama e coluna capilar DB-5.

O desempenho catalítico das amostras testadas (SAPO-44, SAPO-34 e NiSAPO-34) frente à conversão do DME foi analisado em termos da conversão total (Equação 1) e da razão molar $C_2^=:C_3^=$.

$$Conversão = \frac{C_{DME}^0 - C_{DME}}{C_{DME}^0} \times 100 \quad (1)$$

sendo,

C_{DME}^0 = Concentração do DME na alimentação [mol/m³];

C_{DME} = Concentração do DME nos produtos [mol/m³];

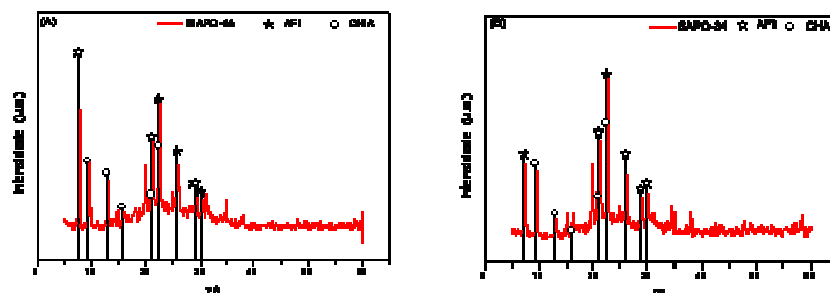
O reator foi carregado com 0,050 g de catalisador, sendo previamente aquecido com rampa de 10°C/min, sob fluxo de 60 mL.min⁻¹ de nitrogênio à temperatura de 400°C por 1 h. Após este período, a atmosfera foi substituída pela mistura de 40 mol% de DME e 60 mol% de N₂, à vazão volumétrica de 15 mL.min⁻¹ durante 1 h.

4. RESULTADOS

4.1 Caracterização dos Catalisadores

4.1.1 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das amostras calcinadas SAPO-44, SAPO-34, NiSAPO-34 foram comparados com aquele existente na literatura, padrão chabazita, e estão mostrados na Figura 2.



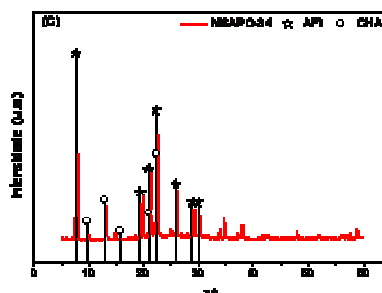


Figura 2 - Difratogramas das amostras calcinadas de SAPO-44 (A), SAPO-34 (B) e NiSAPO-34 (C).

A partir da análise dos difratogramas, é possível verificar que as amostras apresentaram um padrão de difração típico de uma estrutura tipo CHA, com diferenças nas intensidades dos picos. Observa-se também a presença de picos adicionais, indicando presença de fases contaminantes. São picos pertencentes à fase AFI (SAPO-5). Segundo INOUE *et al.* (1999) o surgimento da fase AFI é favorecido pelo decréscimo no pH do gel de partida.

A presença do direcionador utilizado neste trabalho pode ter contribuído para a formação da mistura SAPO-34 e SAPO-5. Resultados semelhantes foram encontrados por OROZCO *et al.* (2005) ao utilizarem o direcionador tetraetilamônio para a síntese de SAPO-34, pelo mesmo processo. Os autores obtiveram uma mistura de SAPO-34 e SAPO-5, com uma maior proporção de SAPO-34 ao aumentar o tempo de cristalização.

Para o SAPO-44 (Figura 2A), sintetizado nas mesmas condições do SAPO-34, verificam-se intensidades maiores dos picos característicos. É observada a presença de material amorfo representado pelo desvio da linha de base e a presença da fase contaminante, AFI (SAPO-5).

Analisando o difratograma para a amostra SAPO-34 (Figura 2B) verifica-se uma baixa cristalinidade, observada pela pequena intensidade dos picos e linha de base desviada. Percebe-se claramente que a fase AFI (SAPO-5) está sendo iniciada no SAPO-34. A presença de picos com baixa intensidade pode ser ocasionada pela presença do direcionador que não foi eliminado na calcinação.

Para o NiSAPO-34 (Figura 2C), a cristalinidade apresenta-se mais acentuada dentre os três catalisadores preparados, uma vez que os picos têm intensidade mais elevada. No entanto, verifica-se uma maior intensidade dos picos referentes à fase AFI para este material. Tal fato pode ser atribuído à diminuição do pH do gel reagente devido à presença do nitrato de níquel hidratado (sal ácido – $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). O processo de incorporação de níquel na estrutura do SAPO-34 não ocasionou mudanças estruturais. Isto pode ser devido ao baixo teor de metal incorporado que foi insuficiente para promover distorção global na rede, o que também foi evidenciado por BENVINDO *et al.* (2006) no estudo da incorporação de pequenas quantidades de metais da primeira série de transição (Ni, Fe, Mn e Co) à estrutura do SAPO-34, por procedimentos diferentes.

Para todas as amostras pode-se dizer que a temperatura de calcinação foi insuficiente para a total remoção do direcionador presente na estrutura dos catalisadores, uma vez que comparadas com os padrões, suas intensidades dos picos característicos se revelaram baixas. Por outro lado, um tempo de cristalização maior poderia aumentar a proporção de SAPO-34.

4.1.2 Caracterização Textural – Método de BET

A análise por BET com adsorção de N_2 dos catalisadores preparados forneceram os resultados abaixo listados na Tabela 1. A capacidade de adsorção destes materiais é importante para a identificação da pureza e da porosidade dos mesmos.

Tabela 1 – Resultados da caracterização textural dos catalisadores				
Catalisador	Área de BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Diâmetro do poro (nm)	Vol. De poros ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Área sup. Externa ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
SAPO-44	239,80	3,23	0,04	14,77
SAPO-34	322,81	2,08	0,08	35,45
NiSAPO-34 (Si/Ni = 80)	241,93	3,23	0,08	25,29

Observando-se os dados da Tabela 1, é possível afirmar que os materiais apresentam características de mesoporosidade, uma vez que o diâmetro do poro está entre 1,5 e 5,0 nm (15 e 50 Å). Sabendo-se que o SAPO-

34 e a fase contaminante SAPO-5 são peneiras moleculares microporosas a presença de mesoporos pode ser atribuída aos espaços intergrãos ou interpartículas devido ao material amorfo presente.

Verifica-se ainda que a incorporação do níquel no SAPO-34 gerou uma diminuição da área superficial de BET e da área superficial externa, apesar deste catalisador ter apresentado maior cristalinidade observada pelo DRX. No entanto foi observado também que o catalisador NiSAPO-34 apresentou uma maior intensidade dos picos referentes à fase contaminante AFI, o que pode ter contribuído para obtenção de material com área superficial menor.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens das amostras de SAPO-44, SAPO-34 e NiSAPO-34, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), são mostradas nas Figuras 3 a 5.

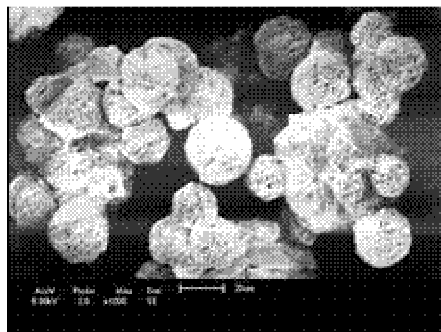


Figura 3 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra SAPO-44. Ampliação 1000x

Na Figura 3, observa-se que amostra SAPO-44 é formada por agregados de cristais pequenos, possuindo de 20 a 40 μm de tamanho. É possível observar a presença de pouco material amorfo, conforme detectado pela análise de difração de raios-X.

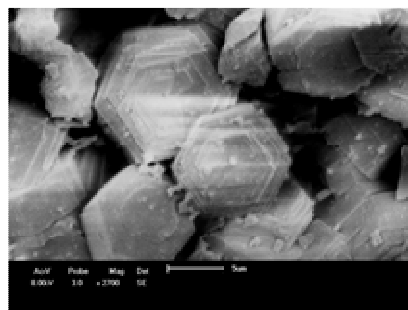


Figura 4 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra SAPO-34. Ampliação 2700x

Analisando a Figura 4, verifica-se a presença de camada hexagonal de cristais sobrepostos, com tamanho na faixa de 10-20 μm , próximos ao encontrado por outros autores (BENVINDO *et al.*, 2006).

Observa-se também a presença de material amorfo e cristais ainda em formação o que está de acordo com os resultados encontrados por difração de raios-X.

Pela imagem da amostra NiSAPO-34, mostrada na Figura 5, observa-se a presença de bastonetes e partículas hexagonais com largura aproximada de 5 μm .

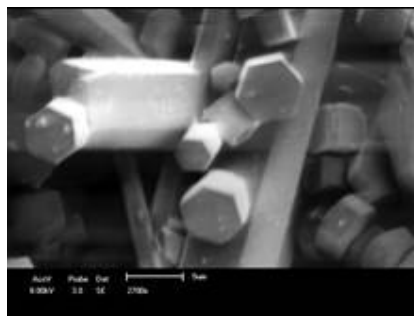


Figura 5 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra NiSAPO-34. Ampliação 2700x

Observa-se também uma diminuição significativa no tamanho das partículas após a incorporação do metal o que também foi observado por KANG (2000). O material apresenta pouca fase amorfa e cristais mais bem definidos. A partir da análise desta micrografia, pode-se dizer que o NiSAPO-34 tem maior cristalinidade que o SAPO-34, confirmando o que foi observado através da análise por difração de raios-X.

A presença de material amorfo nos catalisadores preparados pode ser justificada, pelo tempo estimado para a cristalização, que pode ter sido insuficiente para a completa cristalização, bem como pelas condições de síntese como agitação e temperatura.

De acordo com WILSON & BARGER (1999), é possível preparar amostras com diferentes granulometrias a partir de variações na composição do gel e nas condições de síntese de catalisadores do tipo SAPO.

4.2 Avaliação da atividade catalítica

Na figura 6 pode-se verificar a variação das conversões de DME em função do tempo de operação.

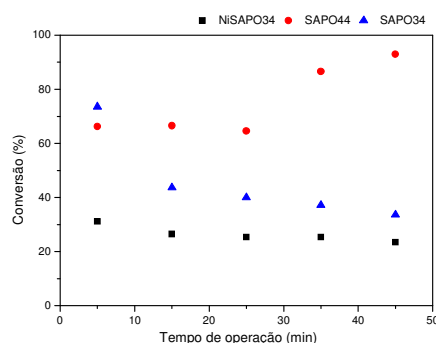


Figura 6 - Variação da conversão de DME em função do tempo de operação. T = 400°C, Q = 15 mL.min⁻¹, 40 mol% de DME e W = 0,050 g.

O SAPO-44 apresentou um aumento na conversão em função do tempo. Este catalisador produziu um tipo de resíduo sólido amarelado, sugerindo a formação de hidrocarbonetos de maior massa molar, que por se depositarem no topo do reator em fase sólida não puderam ser analisados por cromatografia gasosa com detecção FID.

O SAPO-34 apresentou uma conversão inicial maior em relação aos outros catalisadores, aproximadamente 75%. No entanto, a sua desativação foi muito mais rápida.

O NiSAPO-34, apesar de ter apresentado baixa conversão provavelmente devido a sua mais baixa acidez, manteve sua atividade praticamente estável durante o período de operação, prolongando a vida útil do catalisador, estando de acordo com resultados encontrados na literatura (KANG, 2000). A presença de metais de transição na estrutura desses catalisadores pode propiciar uma diminuição na acidez desses materiais, reduzindo a taxa de desativação, o que foi observado também em outros trabalhos (AGUAYO *et al.*, 2005; DE CHEN *et al.*, 1999).

Na Figura 7, pode-se observar a variação da razão molar C₂=:C₃= em função do tempo de operação para os catalisadores estudados.

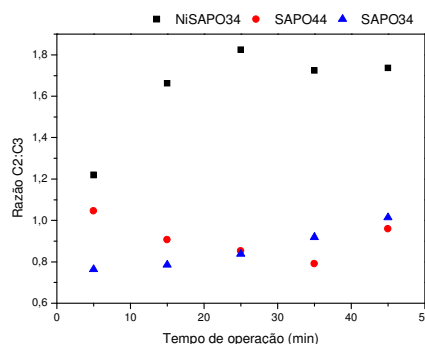


Figura 7 - Variação da razão $C_2:C_3$ em função do tempo de reação. $T = 400^\circ\text{C}$, $Q = 15 \text{ mL/min}^{-1}$, 40 mol% de DME e $W = 0,050 \text{ g}$.

Os catalisadores SAPO-34 e SAPO-44 produzem olefinas leves com razão molar de eteno/propeno de aproximadamente 1, sendo que este valor variou pouco durante o tempo de operação. Para mudar este comportamento, faz-se a incorporação de metais na estrutura desses catalisadores.

Conforme pode ser observado da Figura 7, o NiSAPO-34 teve a sua razão molar $C_2:C_3$ aumentada em função do tempo. Tal comportamento qualitativo também foi observado por INUI (1990) que estudando SAPO-34 com Ni incorporado em sua estrutura obteve seletividade para o eteno em torno de 90%, operando à temperatura de 450°C e com 0,325 g de catalisador.

5. CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que:

- A partir dos procedimentos utilizados neste trabalho, foram obtidas amostras de SAPO-34 e SAPO-44 com cristalinidade e morfologia satisfatórias e a presença de SAPO-5;
- Modificando-se o procedimento de síntese foi possível obter o catalisador NiSAPO-34 apresentando uma razão teórica Si/Ni igual a 80;

Visando a utilização dos catalisadores preparados, prevendo-se elevadas conversões iniciais e a rápida desativação destes materiais, estudos comparativos de atividade catalítica conduziram às seguintes conclusões:

- As avaliações da atividade catalítica tornam evidente a importância de se incorporar um metal (neste caso o Ni) à peneira molecular, tendo em vista a diminuição da taxa de desativação, fazendo com que a conversão permaneça praticamente constante durante toda a operação;
- A incorporação do níquel fez com que a quantidade de eteno produzida fosse quase o dobro da de propeno; isto permite ajustar os níveis de produção de acordo com a demanda;
- Foi possível verificar que pequenas variações na estrutura do catalisador fazem com que apareçam outros produtos, que não puderam ser identificados, como foi no caso do SAPO-44;

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio financeiro concedido pela CAPES, a UFPE e a UFRN.

7. REFERÊNCIAS

- AGUAYO, A.T.; GAYUBO, A.G.; VIVANCO, R.; OLAZAR, M.; BILBAO, J.. Role of acidity and microporous structure in alternative catalysts for the transformation of methanol into olefins. **Applied Catalysis A: General**, 283, p. 197–207. 2005.
- AKOLEKAR, D. B.; BHARGAVA, S. K.; GORMAN, J.; PATERSON, P.. Formation of small pore SAPO-44 type molecular sieve. **Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 146, p. 375–386, 1999.
- BENVINDO, F. S.; SOUSA, R. C.; FERNANDES, L. D. Síntese e Propriedades Ácidas de Peneiras Moleculares Microporosas SAPO-34 e MeAPSO-34. In: Simpósio Ibero-Americano de Catálise, XX, Gramado, 2006. **Anais.**, 2006.
- CHEN, J. Q.; BOZZANO, A.; GLOVER, B.; FUGLERUD, T.; KVISLE, S.. Recent advancements in ethylene and propylene production using the UOP/Hydro MTO process. **Catalysis Today**, 106, p. 103-107, 2005.

- DE CHEN; MOLJORD, K.; FUGLERUD, T.; HOLMEN, A.. The effect of crystal size of SAPO-34 on the selectivity and deactivation of the MTO reaction. **Microporous and Mesoporous Materials**, 29, p. 191–203, 1999.
- DUBOIS, D. R.; OBRZUT, D. L.; LIU, J.; THUNDIMADATHIL, J. ; ADEKKANATTU, P. M. ; GUIN, J. A.; PUNNOOSE, A.; SEEHRA, M. S.. Conversion of methanol to olefins over cobalt-, manganese- and nickel-incorporated SAPO-34 molecular sieves. **Fuel Processing Technology**, 83, p. 203– 218, 2003.
- GUINST, M.; RIBEIRO, F. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
- INOUE, M.; DHUPATEMIYA, P.; PHATANASRI, S.; INUI, T. Synthesis course of the Ni-SAPO-34 catalyst for methanol-to-olefin conversion. **Microporous and Mesoporous Materials**, 28, p. 19–24, 1999.
- INT. DME: O Combustível do Futuro. **Série Caderno de Tecnologia do INT**. Rio de Janeiro- RJ, 2005.
- INUI T.; PHATANASRI, S.; MATSUDA, H. Highly Selective Synthesis of Ethene from Methanol on a Novel Nickel Silicoaluminophosphate Catalyst. **J Chem. Soc. Chem.Comm.**, 205, 1990.
- KANG, M. Methanol conversion on metal-incorporated SAPO-34s (MeAPSO-34s). **J. Mol. Cat. A: Chem.**, 160, p. 437-444, 2000.
- LEE, S. **Dimethyl Ether: Synthesis and Conversion to Value-Added Chemicals**. Disponível em <<http://www.missouri.edu/~leesu/main.html>>. Data de acesso: 13/12/2004.
- LIU, Z.; SUN, C.; WANG, G.; WANG, Q.; CAI, G.. New Progress in R&D of Lower Olefin Synthesis. **Fuel Processing Technology**, 62, p. 161-172, 2000.
- LOK, B. M.; MESSINA, C. A. ; PATTON, R. L.; GAJEK, R. T.; CANNAN, T. R.; FLANIGEN, E. M.. Crystalline silicoaluminophosphates. **U.S. Patent No. 4,440,871**, April 3, 1984.
- OMATA, K.; WATANABE, Y.; UMEGAKI, T.; ISHIGURO, G.; YAMADA, M.. Low-pressure DME synthesis with Cu-based hybrid catalysts using temperature-gradient reactor. **Fuel**, 81, p. 1605-1609, 2002.
- OROZCO, G.; ROMERO, Y.; GIANNETTO, G.; GARCÍA, L.; LÓPEZ, C. M. Síntesis y caracterización de tamices moleculares Sapo-34 y Sapo-11. In: Simpósio Ibero-Americano de Catálise, XVIII. **Anais**. 2005.
- Portal IDA. International DME Association. Disponível em: <<http://www.aboutdme.org>>. Acesso em 16/02/2005.
- SOUSA-AGUIAR, E. F.; APPEL, L. G.; MOTA, C. Natural gas chemical transformations: The path to refining in the future. **Catalysis Today**, 101, p. 3–7, 2005.
- TAN, J.; LIU, Z.; BAO, X.; LIU, X.; HAN, X.; HE, C.; ZHAI, R.. Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34. **Microporous and Mesoporous Materials**, 53, p. 97-10, 2002.
- WEI, Y.; HE, Y.; ZHANG, D.; XU, L.; MENG, S.; LIU, Z.; SU, B.L.. Study of Mn incorporation into SAPO framework: Synthesis, characterization and catalysis in chloromethane conversion to light olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, 90, p.188-197, 2006.
- WILSON, S.; BARGER, P.. The characteristics of SAPO-34 which influence the conversion of methanol to light olefins. **Microporous and Mesoporous Materials**, 29, p. 117–126,1999.
- WU, X.; ABRAHA, M.G.; ANTHONY, R.G.. Methanol Conversion on SAPO-34: reaction condition for fixed-bed reactor. **Appl. Catal. A: Gen.**, 260, p. 63-69, 2004.

UTILIZATION OF MOLECULAR SIEVES OF SILICOALUMINOPHOSPHATES TYPE FOR ETHENE AND PROPENE PRODUCTION FROM DIMETHYL ETHER

Petrochemical enterprises are concentrating efforts aiming at the development of new technologies associated with natural gas looking for the significant increase of its use as an energy source and as raw material for production of new products that have high economic value. Since a new social and economic scenario came up as a result from more severe environmental restrictions, frequent oil prices rising, discovery of new natural gas sources, and enhancements in the catalysis process, it would be possible to study and to make viable process that use more clean alternative raw materials. Ethene and propene are raw materials that have high market value since they are used to produce polyethylene and polypropylene polymers that by their side have a large use within the plastic and fiber manufacturing. This work had the objective of synthesize and characterize molecular sieves of silicoaluminophosphates type - SAPO-44, SAPO-34 e NiSAPO-34 – and perform catalytic tests over the production of light olefins, particularly ethene and propene, from dimethyl ether – DME. The use of is proposed due to the possibility of producing it from the natural gas, coal or biomass (BIODME). The original process begins with the methanol dehydration to form DME and then olefins. The catalysts were synthesized by the hydrothermal method from a gel composition of $3.0R:1.0P_2O_5:1.0Al_2O_3:0.8SiO_2:50H_2O$, where R is triethylamine and cyclohexylamine. For the metal substituted catalyst the initial gel composition was $3.0R:1.0P_2O_5:1.0Al_2O_3:0.8SiO_2:0.01Ni(NO_3)_2:50H_2O$. The prepared samples were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption (BET method) and scanning electron microscopy (MEV). In order to compare the prepared catalysts (SAPO-44, SAPO-34 e NiSAPO-34), catalytic tests were done in a differential fixed bed reactor, under atmospheric pressure and temperature of 400 °C, using 0,050 g of catalyst and volumetric flow of 15 mL.min⁻¹ during 1 h.

1. Dimethyl ether 2. Silicoaluminophosphates 3. Olefins

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.