

Influência da acidez na síntese do MTBE sobre zeólitas Beta modificadas

Adriano Morales Gonzales e Pedro Augusto Arroyo*

Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. *Author for correspondence. e-mail: arroyo@deq.uem.br

RESUMO. No presente trabalho, estudou-se a reação de síntese do MTBE sobre zeólitas Beta desaluminizadas e lixiviadas. A desaluminização hidrotérmica e térmica da zeólita HBeta levou a catalisadores menos ativos devido à diminuição da concentração total de sítios ácidos de Brønsted. Além disso, verificou-se que a eliminação das espécies de alumínio extra-rede na amostra HBeta por tratamento ácido levou a uma diminuição na atividade catalítica da zeólita, mesmo esta apresentando uma maior concentração de sítios ácidos de Brønsted. Isto sugere que espécies de alumínio extra-rede catiônicas altamente dispersas interagem com as hidroxilas da rede zeolítica, gerando sítios de Brønsted com atividade catalítica aumentada. Deste modo, a zeólita HBeta apresentou rendimento máximo em MTBE a 70°C, sendo este superior ao mostrado pelo catalisador comercial (resina Amberlyst 15) e pelas demais zeólitas estudadas, nas condições de reação utilizadas.

Palavras-chave: MTBE, zeólita Beta, acidez, desaluminização, alumina extra-rede.

ABSTRACT. Influence of acidity in MTBE synthesis on modified Beta zeolites. Synthesis of MTBE on dealuminated and leaching Beta zeolites is provided. Hydrothermal and chemical dealumination of HBeta zeolite leads to less active catalysts due to a decrease in the total concentration of Brønsted acid sites. Furthermore, it has been verified that elimination of highly dispersed non-framework alumina species present in HBeta samples, by acid treatment, decreases catalytic activity, even though the zeolite has shown a higher content of Brønsted acid sites. It might be suggested that highly dispersed cationic non-framework aluminum species could interact with framework hydroxyls, generating Brønsted acid sites with enhanced catalytic activity. Thus, zeolite HBeta showed a maximum MTBE yield at 70°C, superior to the commercial catalyst (resin Amberlyst 15) and to other zeolites studied, within the context of reaction conditions utilized.

Key words: MTBE, Beta zeolite, acidity, dealumination, non-framework alumina.

Em 1990, o *U.S. Clean Air Act* (CAA) forçou os refinadores dos Estados Unidos a reformularem a sua gasolina. Isto levou a um decréscimo no número de octanas que passou então a ser ajustado pela adição de compostos oxigenados (Corma e Martínez, 1993). Dentre os oxigenados, o metil terc-butil éter (MTBE) é o preferido (Nikolopoulos *et al.*, 1994a). Industrialmente, o MTBE é produzido utilizando-se resinas ácidas como catalisador que, devido à liberação de grupos sulfônicos ácidos, podem provocar a corrosão dos equipamentos (Chu e Kuhl, 1987). Passou-se, então, a buscar novos catalisadores que não apresentem os riscos oferecidos pelas resinas. Neste sentido, as zeólitas atendem a vários dos requisitos necessários e se constituem, portanto, em uma alternativa atrativa (Chu e Kuhl, 1987).

Segundo Nikolopoulos *et al.* (1994b), na reação de eterificação, o aumento na atividade dos catalisadores zeolíticos está relacionado com o número e a força dos sítios ácidos da zeólita. A acidez das zeólitas pode ser modulada através de tratamentos pós-síntese, desaluminização e lixiviação de espécies de alumina extra-rede (ALER). Deste modo, estes tratamentos terão uma forte influência sobre o número e distribuição de força ácida das zeólitas (Arroyo, 1996; Arroyo *et al.*, 1997). Corma *et al.* (1996) mostraram que, para zeólitas Beta, espécies de ALER catiônicas podem interagir com os sítios ácidos de Brønsted, levando a um aumento considerável na atividade catalítica da zeólita. Por outro lado, segundo Collignon *et al.* (1997), as espécies de ALER têm um efeito prejudicial na reação de síntese do MTBE sobre zeólitas HY. No entanto, a desaluminização tem um efeito benéfico

sobre a reação devido ao aumento da força ácida do sítio. Nikolopoulos *et al.* (1994a,b) também verificaram que a força ácida aumenta com a desaluminização, o mesmo ocorrendo com a atividade do catalisador.

Assim, no presente trabalho foi estudada a influência da acidez na reação de síntese do MTBE, utilizando-se zeólitas Beta modificadas por diferentes tratamentos pós-síntese.

Material e métodos

Preparação dos catalisadores

Como material de partida, utilizou-se uma zeólita TEA-Beta comercial (VALFOR CP806 B25), adquirida da PQ Corporation. Primeiramente, realizou-se uma calcinação a 500°C por 3 h, sendo o aquecimento feito em patamares de 30 minutos cada a 200°C e 350°C. Esta amostra sofreu uma troca iônica com solução de NH₄Cl 2mol/L a 70°C por 1 h, seguida de uma calcinação final a 500°C por 3 h, nas mesmas condições descritas acima, obtendo-se a zeólita HBeta. Foram feitas, então, desaluminizações na zeólita HBeta através de tratamentos químicos e hidrotérmicos.

A desaluminização hidrotérmica da zeólita HBeta, resultando na amostra HBeta301, foi realizada num reator tubular sob um fluxo de vapor d'água a 600°C por 3 h. Na desaluminização química, foram utilizados HCl 0,1mol/L a 80°C por 2 h, na relação volume de ácido/massa de zeólita igual a 30 (Fernandes *et al.*, 1994), e hexafluorossilicato de amônio (0,3mol/L e 95°C/8h), utilizando-se uma na relação volume de solução/massa de zeólita igual a 20, na presença de solução tampão de acetato de amônio 5mol/L. Foram geradas as amostras HCLBeta e HFSBeta, respectivamente.

Além das desaluminizações já descritas, a amostra HBeta foi submetida a outro tratamento com solução 0,3 mol/L de (NH₄)₂SiF₆ a 95°C por 3 h, utilizando-se uma na relação volume de solução/massa de zeólita igual a 3, na presença de solução tampão de acetato de amônio 3 mol/L (Corma *et al.*, 1990). Por fim, foi realizada uma lixiviação da zeólita HBeta301 com solução 0,1 mol/L de HCl a 80°C por 2 h. Com estes tratamentos, obtiveram-se as amostras HBetaHFS e HBeta311, respectivamente. Cabe ressaltar que as lixiviações visaram eliminar tão somente as espécies de ALER geradas durante o tratamento térmico e hidrotérmico da HBeta.

Caracterização das amostras

As amostras de zeólita Beta obtidas foram caracterizadas por fluorescência de raios X (FRX),

para a determinação da composição química global dos catalisadores. Utilizou-se um espectrômetro de raios X Phillips modelo PW1407, com tubo gerador de cromo, controlado por microcomputador através do software PW1492.

A composição superficial (razão Si/Al) das zeólitas foi medida por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). Os espectros foram registrados utilizando-se um espectrômetro Perkin Elmer modelo 1257, com radiação MgK α de energia 1253,6 eV, potência de gerador de 200 W e energia de passagem de 46,95 eV. As energias de ligação foram corrigidas tomando-se como base a linha do C1s a 284,6 eV.

Na análise de difração de raios X (DRX) foi utilizado um difratômetro Phillips PW1729, com radiação Cu K α a 40kV e 40 mA, com a varredura sendo feita a 0,1^o(2 θ)/s. A cristalinidade foi medida em relação à amostra TEA-Beta pela área do pico que se encontra entre 19,5 e 24,5 ^o(2 θ), conforme descrito na literatura (Newsam *et al.*, 1988; Corma *et al.*, 1988).

Para a determinação da razão Si/Al da rede zeolítica, utilizou-se a espectroscopia de ressonância magnética nuclear no estado sólido (RMN), com rotação no ângulo mágico (MAS). Os espectros de RMN de ²⁹Si e ²⁷Al foram registrados com um espectrômetro Varian modelo VRX-300, operando a 7,05T e equipado com *probe* CP/MAS modelo Jacobsen.

Os espectros de RMN de ²⁹Si foram obtidos a 59,8 MHz usando pulsos de 8,2 μ s ($\pi/2$) e *delay* de 20s, com um total de 500 pulsos acumulados. A velocidade de rotação no ângulo mágico foi de 3 kHz. A avaliação da presença de grupos silanóis (SiOH) foi feita pela comparação dos espectros obtidos utilizando-se apenas rotação no ângulo mágico (MAS) com os espectros obtidos por rotação no ângulo mágico com polarização cruzada (MAS/CP). O uso da polarização cruzada faz com que os átomos de silício ligados a grupos OH sejam amplifiadamente detectados. Para esta análise, empregou-se uma frequência de 59,8 MHz, com pulsos de 7,1 μ s, intervalo de 20 s, tempo de contato de 2500 μ s, com um total de 500 pulsos acumulados. A velocidade de rotação no ângulo mágico foi de 3 kHz.

Os espectros de RMN de ²⁷Al foram obtidos a 78,4 MHz usando pulsos de 0,7 μ s ($\pi/2$) e intervalo de 0,2 s, com um total de 3000 pulsos acumulados. A velocidade de rotação no ângulo mágico foi de 7 kHz. Para evidenciar as espécies de Al *invisíveis* a RMN, as amostras foram impregnadas com solução 38% v/v de acetal-acetona (acac) em etanol. A

impregnação com acac foi realizada cobrindo-se completamente 1 g de amostra com 2 mL de solução, por 1 h. Após este tempo, o excesso de solução foi evaporado sob jato brando de nitrogênio e, em seguida, a amostra foi levada em estufa a vácuo por uma hora a 40°C.

A acidez das amostras foi medida por espectroscopia no infravermelho (IV). Para as análises, preparou-se uma pastilha auto-suportada de 20-25 mg de amostra, que foi colocada em uma célula padrão de IV. A amostra foi pré-tratada a 400°C por 8 horas sob vácuo, resfriada à temperatura ambiente e, então, registrado o espectro na região de OH. Em seguida, nesta mesma temperatura, foram introduzidos $6,6 \times 10^{-2}$ Pa de piridina na célula de IV. Depois de alcançado o equilíbrio, as amostras foram tratadas termicamente nas temperaturas de 250, 350 e 400°C, sob vácuo, e os respectivos espectros foram registrados à temperatura ambiente, para a determinação da acidez de Brønsted e Lewis. Nestas análises, utilizou-se um espectrômetro FTIR Nicolet modelo 710 com função de banco de dados. Os procedimentos e condições de análises são descritos em detalhes em Arroyo (1996).

Reação de síntese do MTBE

Como catalisadores para a reação de eterificação utilizaram-se as zeólitas Beta obtidas por diferentes tratamentos pós-síntese. Para efeito de comparação, utilizou-se uma resina ácida comercial Amberlyst 15 (A-15) fabricada pela Rohm&Haas e doada pelo Cenpes/Petrobras.

A reação de síntese do MTBE em fase gasosa foi realizada num reator de leito fixo tipo tubo em U, contendo 300 mg de zeólita diluída com 300 mg de sílica, a pressão ambiente e temperatura de reação variando entre 50 e 90°C. Antes da reação, as diferentes zeólitas foram ativadas a 500°C por 2 h com N_2 a 50 cm^3/min e saturadas com metanol por 15 min. No entanto, para a resina ácida Amberlyst 15 (A-15), utilizada nos testes comparativos, a ativação foi realizada a 110°C por 2 h com N_2 a 50 cm^3/min . Depois de cumprida esta etapa, fez-se passar uma mistura de 14,5% de isobuteno em N_2 por um saturador contendo metanol, mantendo-se uma vazão total de 60 cm^3/min , numa razão molar metanol/isobuteno próximo a 1,2. A corrente gasosa foi analisada até composição constante e, só então, direcionada ao reator para se ter início a reação. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia em fase gasosa, utilizando-se um cromatógrafo Varian 1420, com detector de condutividade térmica (160 mA) e coluna Porapak

Q (isotérmica a 150°C), acoplado em linha com a unidade de reação.

Resultados e discussão

As principais características físicas e químicas das zeólitas estudadas no presente trabalho são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química das diferentes zeólitas obtidas

Amostra	Razão Si/Al			Cristalinidade (%)
	Análise Química	XPS	RMN-MAS de ^{29}Si	
TEA-Beta	12,5	12,4	13,8	100
HBeta	12,8	16,3	15,1	83
HBeta301	12,8	15,9	36,4	75
HBeta311	35,7	46,7	15,4	70
HBetaHFS	16,1	18,0	9,6	77
HCLBeta	32,4	34,0	-	83
HFSBeta	33,5	36,9	-	60

Podem ser visto que a calcinação da zeólita TEA-Beta, a fim de eliminar o direcionador, é acompanhada por uma perda de cristalinidade que poderia indicar uma desaluminização da rede zeolítica. Conforme mostra a Tabela 1, a zeólita HBeta obtida possui uma razão Si/Al global (FRX) menor que a razão Si/Al de rede (RMN), indicando a presença de espécies de alumínio extra-rede (ALER). De fato, os resultados de RMN de ^{27}Al da zeólita HBeta, apresentados na Figura 1, mostraram, além da banda em aproximadamente 56 ppm, atribuída ao alumínio tetraédrico da rede, um sinal intenso em aproximadamente 1,4 ppm de alumínio extra-rede (ALER), presente na forma octaédrica. O espectro de RMN de ^{27}Al após impregnação com acac confirma, também, a presença de espécies de ALER invisíveis à RMN, uma vez observado o alargamento da banda em 1,4 ppm. Este sinal não foi detectado na amostra TEA-Beta de origem, e o espectro de RMN de ^{27}Al , após impregnação com acac, não apresentou qualquer mudança significativa, como é mostrado na Figura 1. Além disso, a razão Si/Al superficial da zeólita HBeta, determinada por XPS, é mais alta que a de rede, indicando que a ALER poderia estar distribuída no interior das partículas de zeólita. A calcinação não foi severa o bastante para provocar a migração da ALER para a superfície externa da partícula.

Após a desaluminização hidrotérmica (HBeta301), a intensidade da banda localizada em aproximadamente 1,4 ppm no espectro de RMN de ^{27}Al diminuiu e tornou-se mais larga. Isto poderia indicar a presença de diferentes espécies de ALER em coordenação octaédrica com diferentes graus de polimerização. Na Figura 2 também é possível observar um sinal em 30 ppm de ALER pentacoordenada. Após a impregnação com acac não

houve uma mudança significativa no espectro, indicando somente a presença de pequena quantidade de alumínio *invisível* a RMN.

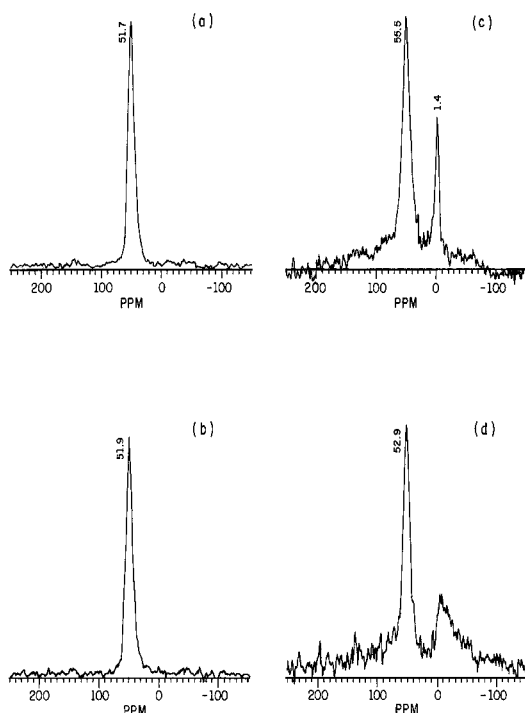


Figura 1. Espectros de RMN de ^{27}Al para as zeólitas TEA-Beta (a) e HBeta (c), e após impregnação com acac para TEA-Beta (b) e HBeta (d)

Na lixiviação ácida da amostra desaluminizada hidrotérmicamente (HBeta311), somente o sinal em aproximadamente 55 ppm foi observado, indicando que a maioria das espécies de ALER foi removida. No entanto, o espectro de RMN de ^{27}Al após a impregnação da amostra com acac mostrou que uma pequena quantidade de Al *invisível* ainda estava presente na zeólita. Os resultados de XPS poderiam indicar que a ALER presente na amostra HBeta301 estaria localizada na superfície externa da zeólita, se a comparássemos apenas com a razão Si/Al de rede. No entanto, a razão Si/Al externa da HBeta301 é semelhante àquela apresentada pela zeólita HBeta, indicando que a ALER está distribuída internamente à partícula de zeólita. A lixiviação desta amostra (HBeta311) resultou na eliminação de ALER, junto com uma pequena desaluminização na superfície externa, conforme mostram os dados da Tabela 1.

A amostra HBetaHFS foi gerada praticamente sem ALER, como mostrado pela sua razão Si/Al global, quando comparada à razão Si/Al de rede da amostra HBeta. No entanto, a razão Si/Al de rede foi

menor do que a esperada e resulta da presença de grupos silanóis.

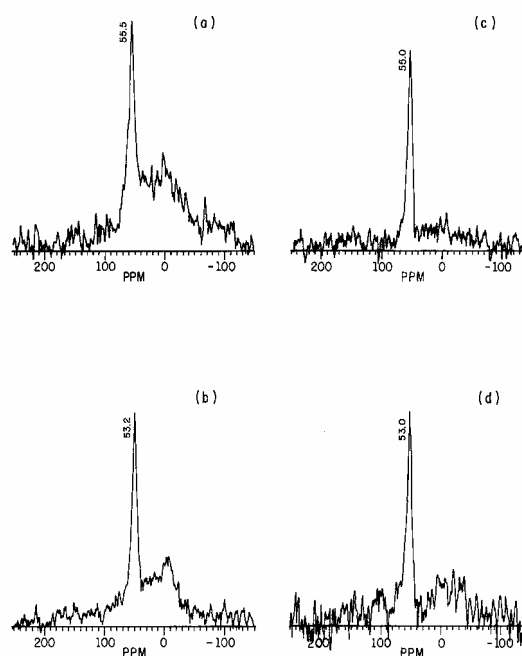


Figura 2. Espectros de RMN de ^{27}Al para as amostras HBeta301 (a) e HBeta311 (c) e após impregnação com acac para HBeta301 (b) e HBeta311 (d)

A razão Si/Al global da HBeta311 foi similar à razão Si/Al da rede cristalina da amostra HBeta301. No entanto, esta razão Si/Al de rede foi menor do que a esperada, como ocorreu com a zeólita HBetaHFS. Isto pode ser atribuído à contribuição dos sinais Si(1OH) e Si(2OH) no cálculo da razão Si/Al de rede a partir dos espectros de RMN, pois estes sinais se sobrepõem aos sinais do Si(1Al) e Si(2Al), respectivamente. De fato, os espectros de RMN-MAS/CP de ^{29}Si confirmaram a presença de grupos Si(1OH) e Si(2OH), os quais poderiam ter sido gerados, provavelmente, pela retirada de espécies de Al extra-rede ou espécies de Al parcialmente ligadas à rede, devido a lixiviação das amostras com hexafluorosilicato de amônio e ácido clorídrico.

A desaluminização da zeólita Beta resultou em um decréscimo da cristalinidade, que é especialmente relevante para a amostra desaluminizada com a solução de hexafluorosilicato (HFSBeta). As duas amostras desaluminizadas quimicamente (HCLBeta e HFSBeta), praticamente livres de ALER, mostraram uma razão Si/Al global similar e próxima à razão Si/Al de rede da amostra desaluminizada com vapor (HBeta301). Verifica-se

uma razão Si/Al comparável entre os três catalisadores desaluminizados e, por outro lado, mais alta que aquela da zeólita HBeta de partida. A razão Si/Al superficial para amostra HCLBeta praticamente confirma que ocorreu uma desaluminização mais homogênea na partícula de zeólita. A boa retenção de cristalinidade apresentada por esta amostra (Tabela 1) pode indicar que a desaluminização com ácido clorídrico manteve a integridade da rede cristalina em relação ao tratamento com hexafluorosilicato de amônio.

A Tabela 2 apresenta a concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis para as amostras de zeólita Beta, determinada a partir dos espectros de piridina adsorvida na região de 1350 a 1750 cm^{-1} , conforme descrito anteriormente.

Tabela 2. Acidez das zeólitas Beta

Amostra	Acidez (μmol piridina/g de zeólita) ¹					
	Brønsted			Lewis		
	250°C	350°C	400°C	250°C	350°C	400°C
HBeta	70	31	14	51	30	29
HBetaHFS	88	59	35	28	28	23
HFSBeta	52	25	14	13	13	14
HCLBeta	23	14	5,9	14	14	13
HBeta301	9,5	2,4	1,1	14	9,6	7,6
HBeta311	8,3	2,0	1,1	21	14	12

¹ Calculado usando os coeficientes de extinção dados em Emeis (1993)

A desaluminização da zeólita HBeta, de uma maneira geral, levou a uma redução na concentração de sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Por outro lado, a lixiviação desta amostra com hexafluorosilicato de amônio, para eliminar apenas a ALER (HBetaHFS), aumentou consideravelmente a acidez de Brønsted. Isto sugere que algumas espécies de ALER presentes na zeólita HBeta poderiam estar na forma catiônica neutralizando parte da carga da rede. De fato, o espectro no IV na região de OH para a amostra HBetaHFS mostrou uma banda intensa em 3610 cm^{-1} atribuída às hidroxilas ácidas da rede, mas não apresentou a banda em 3660 cm^{-1} , que é atribuída a espécies catiônicas de ALER (Kiricsi *et al.*, 1994) ou alumínio apresentando carga e parcialmente ligado à rede (Jia *et al.*, 1993), que estava presente no espectro da amostra HBeta. O caráter ácido da banda em 3660 cm^{-1} ficou evidenciado no espectro no IV obtido, pois o grupo OH relacionado a esta banda interagiu com a piridina adsorvida. A contribuição de espécies de ALER na acidez da forma protônica de zeólitas tem sido discutida na literatura. A geração de sítios super ácidos ou sítios com atividade catalítica aumentada (Mirodatos e Barthomeuf, 1981; Corma *et al.*, 1996, Collignon *et al.*, 1997; Hong *et al.*, 1994) envolve a interação de espécies catiônicas de ALER com hidroxilas ácidas da rede.

O espectro de RMN de ²⁷Al da amostra HBetaHFS não apresentou a banda relativa a espécies de alumínio extra-rede, mesmo após impregnação com acac. Estas espécies de ALER são, geralmente, responsáveis pela acidez de Lewis observada. No entanto, a Tabela 2 indica uma considerável concentração destes sítios, sendo que estes apresentam, ainda, uma certa homogeneidade em sua força ácida, resultado da lixiviação com hexafluorosilicato de amônio. Jia *et al.* (1993) propuseram que os sítios ácidos de Lewis não resultam somente das espécies de alumínio extra-rede, mas também dos átomos de Si e Al da rede zeolítica, o que poderia estar de acordo com os resultados observados para as amostras HBeta e HBetaHFS.

Verifica-se, também, a partir da Tabela 2, que as amostras HCLBeta e HFSBeta possuem, basicamente, a mesma concentração e distribuição de acidez de Lewis e, conforme a Tabela 1, razão Si/Al global semelhantes. No entanto, a acidez de Brønsted para estas amostras foi muito diferente. A amostra HFSBeta mostrou uma concentração de sítios ácidos de Brønsted muito mais alta quando comparada à amostra HCLBeta. Isto poderia ser explicado admitindo-se a presença de espécies de alumina extra-rede que apresentam acidez de Brønsted, como proposto por Kiricsi *et al.* (1994). Uma outra hipótese seria a presença de espécies catiônicas de ALER que estariam neutralizando a carga da rede na zeólita HCLBeta. A desaluminização com HCl não seria capaz de remover tais espécies de ALER da zeólita, ao contrário do tratamento mais severo com hexafluorosilicato de amônio.

A desaluminização hidrotérmica da amostra HBeta produziu uma acentuada redução no número de sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Isto poderia ser explicado se a alumina extra-rede gerada na desaluminização com vapor estivesse presente em uma forma condensada, como é geralmente aceito para este tipo de tratamento (Shannon *et al.*, 1985). Esta ALER condensada estaria dificultando ou até mesmo impedindo o acesso da piridina aos sítios ácidos de Brønsted. A eliminação da ALER pela lixiviação ácida (HBeta311) não variou de forma apreciável a concentração e a distribuição de força ácida dos sítios de Brønsted, mas aumentou a acidez de Lewis. Isto poderia indicar que o HCl, além de extrair parte da ALER, foi capaz de despolimerizar e redispersar a ALER, que permaneceu na zeólita. Estas espécies dispersas estariam contribuindo para a acidez de Lewis e uma pequena parte estaria neutralizando alguns dos sítios de Brønsted. O

espectro de RMN de ^{27}Al após a impregnação com acac mostrou a presença de espécies invisíveis de Al para a amostra HBeta311.

Para a reação de síntese do MTBE sobre as zeólitas Beta, o único produto observado, nas condições de reação e análise empregadas, foi o MTBE. O rendimento em MTBE em função da temperatura é mostrado na Figura 3.

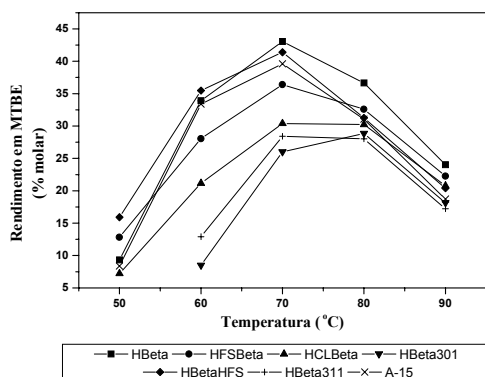


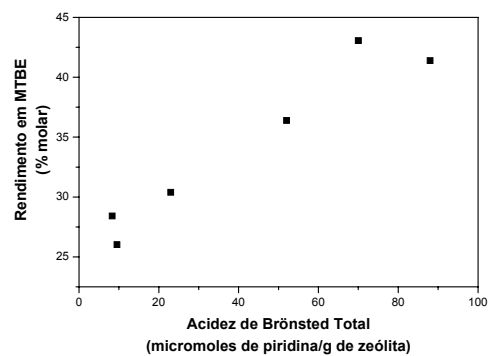
Figura 3. Rendimento em MTBE em função da temperatura para as diferentes zeólitas Beta e para a resina Amberlyst 15 (A-15), utilizada como referência

Pode-se verificar que, para as zeólitas desaluminizadas (HBeta301, HBeta311, HCLBeta e HFSBeta), o rendimento parece ser função do número de sítios ácidos de Brønsted, como observado por Nikolopoulos *et al.* (1994b). Comportamento semelhante seria esperado para as amostras HBeta e HBetaHFS. No entanto, a amostra HBeta, que possui um número menor de sítios ácidos de Brønsted, apresenta um rendimento em MTBE maior do que a amostra HBetaHFS. Isso pode ser devido à presença de espécies catiônicas de ALER que poderiam estar interagindo com as hidroxilas ácidas da rede, levando a um aumento da atividade catalítica da zeólita (Arroyo, 1996; Arroyo *et al.*, 1997), como discutido anteriormente. Este tipo de interação também já foi evidenciado em outros estudos para reações que demandam de sítios ácidos fortes, tais como a isomerização de parafinas (Corma *et al.*, 1995), alquilação de isobutano/2-buteno (Corma *et al.*, 1996), craqueamento de n-heptano (Fernandes *et al.*, 1998) e síntese do MTBE sobre zeólitas (Collignon *et al.*, 1997).

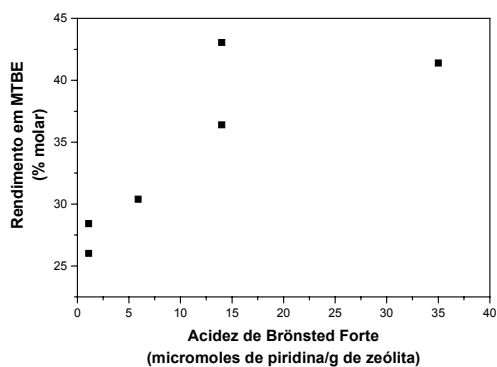
Deve-se destacar, também, que a resina ácida Amberlyst 15 (A-15), utilizada industrialmente, nas condições de reação empregadas no presente trabalho, apresentou um rendimento em MTBE menor que a zeólita HBeta, embora apresente uma

acidez semelhante (concentração e força), conforme dados do fabricante.

A influência da força e número de sítios ácidos de Brønsted na síntese do MTBE é evidenciada nos gráficos apresentados na Figura 4, que mostram o rendimento em MTBE sobre as zeólitas Beta estudadas.



(a)



(b)

Figura 4. Rendimento em MTBE em função da acidez de Brønsted total (a), medida a 250°C, e da acidez de Brønsted forte (b), medida a 400°C, para as reações de eterificação realizadas a 70°C sobre as diferentes zeólitas Beta estudadas

Na Figura 4a, pode-se notar, de uma maneira geral, que o rendimento em MTBE aumenta com a concentração de sítios ácidos de Brønsted totais nas zeólitas. No entanto, verifica-se que a zeólita HBeta (penúltimo ponto), apesar de possuir uma concentração de sítios ácidos de Brønsted totais (Tabela 2) menor do que a observada para a zeólita HBetaHFS (último ponto), apresenta o rendimento mais alto em MTBE, desviando-se da linearidade esperada. Na Figura 4b, este comportamento torna-se mais evidente. Pode-se verificar, a partir dos dados da Tabela 2, que a zeólita HBetaHFS, apesar de possuir uma concentração de sítios ácidos de Brønsted fortes 2,5 vezes maior do que a HBeta, mostra um

rendimento em MTBE um pouco menor. No entanto, se a zeólita HBeta é comparada com a zeólita HFSBeta, já que ambas possuem a mesma concentração de sítios de Brønsted fortes (14 μmol de piridina/g de zeólita), a primeira possui rendimento em MTBE significativamente mais alto. Portanto, o rendimento em MTBE não é função somente do número de sítios ácidos de Brønsted da zeólita Beta, mas também é influenciada pela natureza das espécies de ALER presentes na zeólita.

O comportamento das zeólitas Beta frente à reação de síntese do MTBE está de acordo com as características de acidez mostradas por cada uma das amostras estudadas, conforme discutido anteriormente. Deste modo, as espécies de ALER podem representar papel fundamental na síntese do MTBE dependendo da sua natureza. Poderia se dizer que a presença de espécies condensadas de ALER diminuiria a atividade zeolítica devido ao bloqueio e diminuição da acessibilidade dos sítios às moléculas reagentes. Por outro lado, espécies de ALER catiônicas não condensadas poderiam interagir com os sítios de Brønsted aumentando a atividade catalítica da zeólita, como claramente observado para a HBeta.

Conclusões

Os resultados apresentados indicam que a acidez da zeólita Beta influencia de maneira significativa a síntese do MTBE. O rendimento em MTBE parece ser função da concentração e força dos sítios ácidos, além da natureza das espécies de ALER presentes. Os resultados também parecem indicar que as espécies catiônicas de alumínio extra-rede altamente dispersas, presentes na zeólita HBeta, interagem com os sítios ácidos de Brønsted da rede, aumentando a força ácida destes sítios. Deste modo, contribuem de maneira positiva na atividade catalítica da zeólita, fazendo com que esta tenha um rendimento máximo em MTBE superior à resina ácida comercial e, também, superior às demais amostras de zeólita Beta estudadas.

Referências

ARROYO, P.A. *Alquilação de Isobutano com 2-Buteno sobre zeólitas modificadas de diferentes estruturas*. 1996. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

ARROYO, P. A. *et al.* Influência de tratamentos pós-síntese sobre a acidez de zeólitas Beta. CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 1997, Águas de Lindóia. *Anais...* Águas de Lindóia, 1997, p.381-388.

CHU, P.; KUHL, G.H. Preparation of Methyl *tert*-Butyl Ether (MTBE) over zeolite catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Washington, D.C., v. 26, p. 365-369, 1987.

COLLIGNON, F. *et al.* Gas phase synthesis of MTBE from Methanol and Isobutene over dealuminated Zeolites. *J. Catal.*, San Diego, v. 166, p. 53-66, 1997.

CORMA, A.; MARTÍNEZ, A. Chemistry, catalysts, and processes for Isoparaffin-Olefin Alkylation: actual situation and future trends. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, New York, v. 34, n. 2, p. 483-570, 1993.

CORMA, A. *et al.* Zeolite Beta: structure, activity, and selectivity for catalytic cracking. In: OCCELLI, M.L. (Ed.). *Fluid catalytic cracking: role in modern refining*. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1988, p 49-63 (ACS Symp. Series, v. 375).

CORMA, A. *et al.* Extraction of extra-framework aluminium in ultra-stable Y zeolite by $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ treatments. I. Physicochemical characterization, *Appl. Catal.*, Amsterdam, v. 59, p. 267-274, 1990.

CORMA, A. *et al.* Isobutane / 2-butene alkylation on zeolite beta: influence of post-synthesis treatments. *Appl. Catal.*, Amsterdam, v. 142, p. 139-150, 1996.

CORMA, A. *et al.* Short chain paraffins isomerization on Pt/Beta catalysts. Influence of framework and extraframework zeolite composition. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Amsterdam, v. 94, p. 456-463, 1995.

FERNANDES, L.D. *et al.* Caracterização de zeólitas Beta desaluminizadas hidrotermicamente. In: SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, 14, 1994, Concepción. *Actas...* Concepción, 1994. p.451-456.

FERNANDES, L.D. *et al.* Craqueamento de n-Heptano sobre Zeólitas β Desaluminizadas. In: SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISIS, 16, 1998, Cartagena de Índias. *Anais...* Cartagena de Índias, 1998. p.121-126.

HONG, Y. *et al.* Role of Lewis Acidity in the Isomerization of n-Pentane and o-Xylene on Dealuminated H-Mordenites. *J. Catal.*, San Diego, v. 150, p. 421-429, 1994.

JIA, C. *et al.* Characterization by infrared and nuclear magnetic resonance spectroscopies of calcined beta zeolite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Cambridge, v. 89, n. 19, p. 3659-3665, 1993.

KIRICSI, I. *et al.* Progress towards understanding zeolite β acidity: An IR and ^{27}Al NMR Spectroscopy Study. *J. Phys. Chem.*, v. 98, p. 4627-4634, 1994.

MIRODATOS, C.; BARTHOMÉUF, D. Superacid sites in zeolites. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, Cambridge, v. 1, p. 39-40, 1981.

Newsam, J.M. *et al.* Structural characterization of zeolite beta. *Proc. Real. Soc. London*, London, v. 420, p. 375-405, 1988.

NIKOLOPOULOS, A. A. *et al.* Gas phase synthesis of MTBE on post - synthesis modified zeolites. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Cambridge, v. 84(C), p. 1685-1692, 1994a.

NIKOLOPOULOS, A. A. *et al.* Effect of dealumination on the catalytic activity of acid zeolites for the gas phase

synthesis of MTBE. *Appl. Catal.*, Amsterdam, v. 119, p. 69-81, 1994b.

SHANNON, R.D. *et al.* The nature of the non-framework aluminum species formed during the

dehydroxilation of H-Y, *J. Phys. Chem.*, Washington, D.C., v. 89, n. 2, p. 4778-4788, 1985.

Received on October 10, 2001.

Accepted on November 12, 2001.