

Síntese do terc-amil metil éter (TAME) sobre zeólitas

Gilberto da Cunha Gonçalves, Fernando César Gazola, Maria Angélica Simões Dornellas de Barros 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 foi estudada a síntese do TAME sobre zeólitas USY, H-Mordenita, H-ZSM-5 e H-Beta. As reações foram feitas em um reator batelada, a 80°C e pressão de 10 kgf/cm², utilizando metanol e isoamilenos reativos (2-metil buteno 1 e 2-metil buteno 2), presentes em um corte C5 de retorno petroquímico mono-hidrogenado. Para efeito de comparação, foram realizados testes utilizando a resina ácida Amberlyst 15 como catalisador. Os resultados obtidos mostraram que a zeólita H-Beta possui conversão de isoamilenos, rendimento e seletividade a TAME comparáveis à da resina Amberlyst 15 e muito superiores às demais zeólitas estudadas, nas condições de reação ora empregadas. Aparentemente, as espécies de alumina extra-rede (ALER) altamente dispersas presentes na H-Beta interagem com alguns sítios ácidos de Brønsted da rede, fazendo com que estes tenham a sua força ácida aumentada. Isto, juntamente com a adsorção preferencial de metanol, que solvata o próton formando grandes “clusters” de moléculas de metanol, conduzem à maior atividade observada para a síntese do TAME sobre a H-Beta, quando comparada às outras zeólitas estudadas.

Palavras-chave: TAME, zeólita, acidez, eterificação.

ABSTRACT. TAME synthesis on zeolites. Synthesis of TAME catalyzed by zeolites USY, H-Mordenita, H-ZSM-5 and H-Beta was studied. Reactions were carried out in a batch reactor at 80°C and 10 kgf/cm², using methanol and reactive isoamylenes (2-methyl-1-butene and 2-methyl-2-butene) from a mono-hydrogenated refinery C5 cut. For comparison, experiments were also carried out with Amberlyst 15 acid resin as catalyst. Results showed that zeolite H-Beta has isoamylenes conversion, TAME yield and selectivity, similar to those of Amberlyst 15 and superior than those of the other zeolites, under the studied conditions. Apparently, highly dispersed non-framework alumina species present in H-Beta zeolite would interact with some framework Brønsted acid sites forming sites with enhanced acid strength. Besides the formation of big clusters of methanol molecules, due to the preferential adsorption of methanol, that solvates the acidic proton, this fact leads to the higher activity observed for the synthesis of TAME, when compared to the other zeolites studied.

Key words: TAME, zeolite, acidity, etherification.

O terc-amil metil éter (TAME), aditivo oxigenado utilizado em gasolinas, é produzido industrialmente pela reação reversível e exotérmica do 2-metil buteno 1 ou 2-metil buteno 2, provenientes da fração C5 de FCC (craqueamento catalítico fluido) com metanol, utilizando-se resinas ácidas como catalisadores. No entanto, a resina ácida pode acarretar danos ao meio ambiente (Chu e Kuhl, 1987). O tratamento da resina em temperaturas superiores a 90°C provoca a liberação de ácido sulfúrico e sulfônico. Mesmo quando a temperatura de reação é baixa, uma pequena quantidade de substâncias com propriedades ácidas é liberada na mistura reacional. Isto pode levar à

decomposição do éter em etapas subseqüentes do processo, além de provocar a corrosão dos equipamentos (Chu e Kuhl, 1987). Neste sentido, surge a necessidade do desenvolvimento de catalisadores alternativos mais estáveis, dentre os quais as zeólitas merecem atenção especial (Chu e Kuhl, 1987; Chang *et al.*, 1992; Kogelbauer *et al.*, 1994). Embora mais seletivas que as resinas ácidas, as zeólitas têm se mostrado menos ativas (Chu e Kuhl, 1987; Vila *et al.*, 1994; Nikolopoulos *et al.*, 1994, 1996; Collignon *et al.*, 1997). Estudos têm demonstrado que a atividade e seletividade a metil terc-butil éter (MTBE), o aditivo oxigenado mais utilizado mundialmente, podem ser melhoradas

significativamente quando a concentração de sítios ácidos da rede é reduzida (Vila *et al.*, 1994; Collignon *et al.*, 1997). Este aumento tem sido atribuído à interação de espécies catiônicas de alumínio extrarede (ALER) com os sítios ácidos de Brønsted da rede (Collignon *et al.*, 1997; Hunger *et al.*, 1998; Corma *et al.*, 1995, 1996) e à solvatação do OH pelo metanol (Fernandes *et al.*, 1998). Por outro lado, espécies condensadas de ALER teriam um efeito negativo sobre a atividade e seletividade do catalisador (Nikolopoulos *et al.*, 1994). Collignon *et al.* (1997) verificaram que a atividade de zeólitas H-Beta foi semelhante à da resina ácida e muito superior ao de outras zeólitas, tais como ZSM-5, Mordenita, Omega e Y, de diferentes razões Si/Al de rede, sob as mesmas condições de reação. Esta maior atividade foi atribuída à interação de espécies catiônicas de ALER com grupos OH ácidos da rede zeolítica.

O objetivo do presente trabalho foi estudar a síntese do TAME a partir de metanol e isoamilenos (presentes em um corte C5 de retorno petroquímico mono-hidrogenado) sobre diferentes zeólitas.

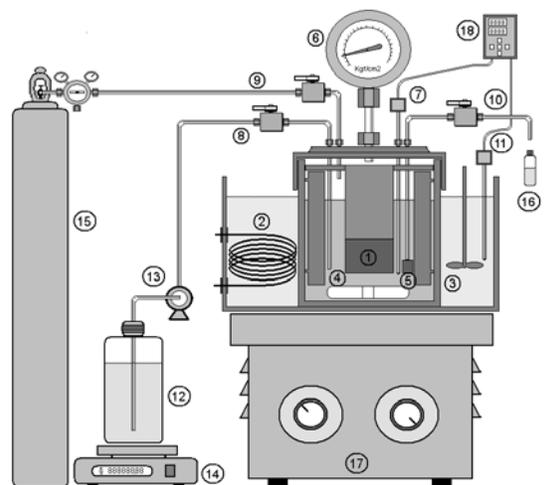
Material e métodos

A partir de amostras de Na-ZSM-5 e Na-Y, fornecidas pelo Cenpes/Petrobras, foram feitas trocas iônicas com NH_4Cl a $75^\circ\text{C}/4\text{h}$ e calcinação a $500^\circ\text{C}/3\text{h}$, obtendo-se as respectivas formas ácidas (H-ZSM-5 e H-Y). A amostra USY-301 foi obtida pelo tratamento hidrotérmico da amostra H-Y a $650^\circ\text{C}/3\text{h}$, enquanto que a zeólita USY-311 foi obtida pelo tratamento (lixiviação) da amostra USY-301, com H_2SO_4 até $\text{pH}=2,5$. Uma amostra de Na-Mordenita comercial, adquirida da PQ Corporation (VALFOR CP500-11), foi submetida a uma troca iônica com HCl 0,5 mol/L (razão $\text{H}^+/\text{Na}^+ = 2,0$), num funil de büchner, à temperatura ambiente durante uma hora (Fernandes, 1996). A zeólita H-Beta foi obtida a partir da calcinação de uma zeólita Beta comercial, adquirida junto à PQ Corporation (VALFOR CP806B-25), a $500^\circ\text{C}/3\text{h}$, seguida de troca iônica com solução 2 mol/L de NH_4Cl e calcinação final a $500^\circ\text{C}/3\text{h}$.

As amostras obtidas foram caracterizadas por fluorescência de raios X, utilizando-se um espectrômetro PW1407 da Phillips para a determinação da composição química. Nas análises de difração de raios X, para determinação da cristalinidade, foi utilizado um difratômetro Phillips PW1729. Na determinação da área superficial e porosidade, utilizou-se um aparelho ASAP 2400 da Micromeritics para a obtenção das isotermas de adsorção/dessorção de N_2 . Os espectros no

infravermelho (IV) foram adquiridos em um espectrômetro NICOLET 710 FT. Para a determinação da acidez de Brønsted e Lewis, a amostra foi pré-tratada a $400^\circ\text{C}/8\text{h}$ sob vácuo e a adsorção de piridina foi feita a 150°C , sendo que o excesso foi retirado a vácuo mediante aquecimentos consecutivos a 250°C , 350°C e 400°C , cada um deles seguido pela aquisição do espectro a temperatura ambiente. Uma caracterização mais detalhada das amostras utilizadas no presente trabalho é apresentada em Fernandes (1996) e Arroyo (1996).

Os testes catalíticos foram feitos em um reator de aço inox (250 mL), conforme esquema mostrado na Figura 1, com uma massa de 2,0 g de zeólita, peletizada, moída e separada na faixa de 0,21 a 0,35 mm.



- | | |
|---|---|
| 1 Cesta de aço inox (100 mesh) | 10 Válvula de saída de líquido |
| 2 Resistência elétrica para o banho com de óleo de silicone | 11 Termopar do banho |
| 3 Agitador mecânico do banho | 12 Reservatório de C5 + Metanol |
| 4 Barra magnética para agitação interna do reator | 13 Bomba |
| 5 Filtro da saída de líquido | 14 Balança |
| 6 Manômetro | 15 Cilindro de Gás (N_2 ou H_2) |
| 7 Termopar do reator | 16 Frasco para coletar as amostras (vial de 1,8mL) |
| 8 Válvula de entrada de líquido | 17 Agitador Magnético |
| 9 Válvula de entrada de gás | 18 Controlador e Indicador das Temperaturas do Reator e Banho |

Figura 1. Esquema representativo da Unidade de Reação

Antes da reação foi feita uma pré-ativação do catalisador em mufla a $400^\circ\text{C}/3\text{h}$ e, depois, “in situ” a $180^\circ\text{C}/6\text{h}$ sob N_2 a 100 mL/min. Fez-se a adição ao reator de aproximadamente 100 g da mistura resfriada, com razão molar metanol/isoamilenos reativos de 1,1. Ajustou-se a pressão interna do reator a 10 kgf/cm^2 , submetendo-se imediatamente o reator a aquecimento, até atingir a temperatura de reação de 80°C . Os testes com a resina ácida foram realizados de maneira semelhante, mas sem pré-

ativação e com alteração na temperatura de ativação “in situ” para 110°C. As análises dos reagentes e produtos de reação foram feitas por cromatografia gasosa, utilizando-se um cromatógrafo VARIAN 3300 equipado com detector de ionização de chama (FID), contendo uma coluna capilar DB-1 de 30 metros.

Resultados e discussão

Na Tabela 1 são apresentadas as composições químicas, cristalinidade e propriedades texturais das amostras estudadas.

Tabela 1. Composição química, cristalinidade e propriedades texturais das zeólitas

Zeólita	SAR ^a	Cristal. (%)	Área (m ² /g)				Volume (m ³ /g)	
			BET	Meso	Micro	Externa	Micro	Meso
USY-301	5,6	100	655	39,4	618,0	37,0	0,288	0,077
USY-311	7,6	110	744	49,0	700,0	44,0	0,326	0,092
H-Mordenita	12,5	99	447	25,0	438,0	9,0	0,199	0,034
H-ZSM-5	64,3	93	343	nd ^b	nd	nd	0,129	nd
H-Beta	25,6	83,1	663	166,3	453,6	199,4	0,205	0,584

^a Razão molar sílica/alumina (SiO₂/Al₂O₃); ^b Não foi determinada

Pode-se verificar que, após os tratamentos de troca iônica ou desaluminização, não houve uma queda acentuada da cristalinidade, o que está de acordo com a retenção da microporosidade apresentada por estas amostras. Também se pode verificar que a zeólita H-Beta apresenta altos valores de mesoporosidade. Na caracterização desta amostra por microscopia eletrônica de transmissão, Fernandes (1996) mostrou que esta zeólita é formada por agregados de cristais de aproximadamente 200 Å, justificando que a mesoporosidade apresentada seria resultante de espaços intercrystalinos existentes nestes agregados.

A acidez para algumas das zeólitas estudadas é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Acidez das zeólitas medida por espectroscopia no IV

Zeólitas	Acidez por Espectroscopia no Infravermelho (μmol piridina/g zeólita)					
	Brönsted			Lewis		
	250 °C	350 °C	400 °C	250 °C	350 °C	400 °C
USY-301	154,6	88,8	57,1	16,9	10,8	9,6
USY-311	135,5	80,8	71,3	9,6	6,0	3,6
H-Mordenita	30,9	26,2	16,6	9,6	21,7	12,0
H-Beta	70,0	31,0	14,0	51,0	30,3	29,0

Pode-se verificar que a H-Mordenita apresentou um baixo valor de acidez de Brönsted em relação ao que seria esperado pela SAR mostrada na Tabela 1. Isto indica que, provavelmente, nem todos os sítios de Brönsted presentes nesta amostra eram acessíveis à piridina devido a imperfeições na rede (falhas de

empilhamento), que diminuem a abertura dos poros. Além disso, deve-se considerar que os sítios localizados no interior dos canais secundários (com abertura de 5,7 x 2,9 Å) são inacessíveis à piridina e não são computados pela técnica de caracterização de acidez empregada no presente trabalho. De fato, a adsorção de piridina sobre esta amostra provocou uma redução apenas parcial da intensidade da banda a aproximadamente 3612 cm⁻¹ (sítios ácidos de Brönsted) no espectro na região de OH, indicando que nem todos os sítios ácidos de Brönsted presentes nesta amostra eram acessíveis à piridina.

Nos espectros no infravermelho, com adsorção de piridina, foi observado que, para as temperaturas de dessorção superiores a 350°C, a banda correspondente à acidez de Lewis se dividiu em duas. Jia *et al.* (1993) também observaram este comportamento em amostras de zeólita Beta e o atribuem à formação de novas espécies a temperaturas mais altas. Foi observado, também, um aumento da área relativo a esta banda com o aquecimento, apesar da dessorção de piridina, Jia *et al.* (1993) atribuem a estas novas espécies um maior coeficiente de absorção. Deste modo, a acidez de Lewis, mostrada na Tabela 2, para a zeólita H-Mordenita, pode ser justificada.

Para as zeólitas Y ultraestabilizadas (USY), verifica-se que a amostra USY-311 apresentou uma quantidade maior de sítios ácidos de Brönsted fortes, que retém piridina a 400 °C, em relação à amostra USY-301. Isto pode ser devido à liberação de sítios ácidos de Brönsted, anteriormente bloqueados pela alumina extra-rede (ALER), conforme pode ser verificado pelo aumento no volume de microporos (Tabela 1). A lixiviação ácida também levou a uma diminuição da acidez de Lewis. Entretanto, a acidez de Brönsted total (piridina retida a 250°C) diminuiu em relação à USY-301. Devido à lixiviação não completa das espécies condensadas de ALER, uma pequena parte da ALER despolimerizada pelo ácido pode ter permanecido na zeólita compensando alguma carga negativa da rede e diminuindo, desta forma, a acidez de Brönsted total. Também, como a SAR da USY311 é maior do que a SAR da USY301, é esperado que a acidez de Brönsted total diminua, uma vez que foram removidos átomos de alumínio estruturais associados aos sítios ácidos de Brönsted.

A partir da Tabela 2, pode-se notar, ainda, que a zeólita H-Beta apresentou uma alta concentração de sítios ácidos de Lewis totais em relação às outras zeólitas estudadas, o que pode ser devido à alta dispersão das espécies de ALER presentes nesta amostra. A acidez de Brönsted total observada foi intermediária entre as zeólitas USY e a H-

Mordenita, e o número de sítios de Brönsted fortes foi muito menor do que o valor apresentado pelas USY, mas comparável ao da H-Mordenita.

O comportamento das diferentes zeólitas estudadas, em comparação com a resina Amberlyst 15, frente à síntese do TAME, é mostrado na Figura 2.

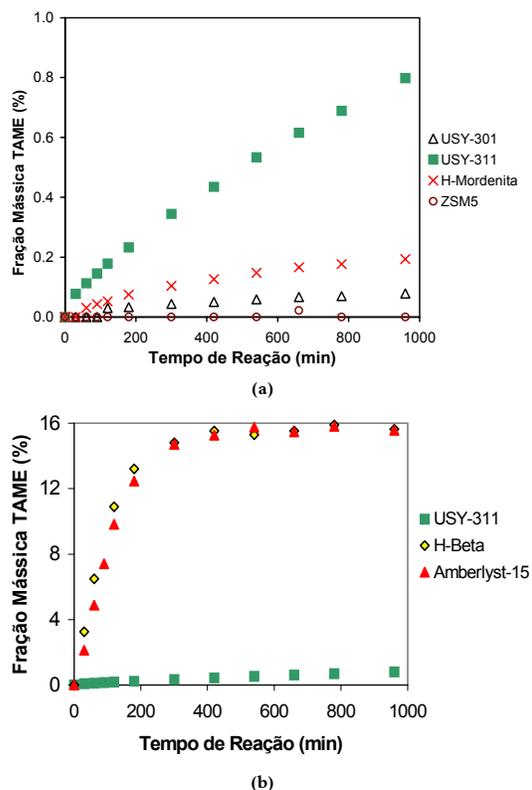


Figura 2. Fração mássica de TAME produzida em função do tempo de reação para: (a) USY-301, USY-311, H-Mordenita e H-ZSM-5; (b) USY-311, H-Beta e Amberlyst 15

Pode-se verificar na Figura 2a que a zeólita USY-311 apresentou uma produção de TAME significativamente maior do que a zeólita USY-301. Conforme mencionado anteriormente, a ALER gerada no processo de desaluminização hidrotérmica para geração da amostra USY-301, provavelmente, bloqueia o livre acesso aos sítios ácidos, diminuindo a atividade desta zeólita. Assim, a maior atividade mostrada pela USY-311 pode ser devida, principalmente, à retirada parcial do alumínio extra-rede, conforme pode ser observado na Tabela 1, e ao aumento no número de sítios ácidos mais fortes, como mostrado na Tabela 2. A lixiviação ácida teria levado a uma redispersão do alumínio extra-rede, indicada pela menor acidez de Brönsted total desta amostra (Tabela 2), contribuindo para o aumento de atividade verificado.

Por outro lado, a H-ZSM-5 apresentou-se praticamente inativa para a reação nas condições estudadas. Isto poderia ser devido à menor abertura de poros em relação às outras zeólitas, dificultando o acesso das moléculas reagentes aos sítios ativos, além da menor quantidade de sítios ácidos, que seria esperado devido à sua SAR elevada (Tabela 1).

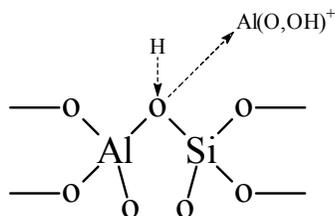
A zeólita H-Mordenita apresentou maior produção de TAME que a USY301, embora esta última apresente uma acidez total mais alta e sítios ácidos de Brönsted fortes. No entanto, a zeólita H-Mordenita apresenta uma produção de TAME menor do que a zeólita USY311. Talvez a presença de ALER condensada na zeólita USY301 esteja contribuindo de forma negativa para a atividade desta zeólita, dificultando estericamente a reação de eterificação, o que não ocorreria significativamente na H-Mordenita utilizada.

Conforme pode ser visto na Figura 2b, a zeólita H-Beta foi muito mais ativa para a produção de TAME do que as demais zeólitas. Apesar de não possuir a maior acidez de Brönsted total (Tabela 2), seu desempenho é comparável ao da resina ácida. Isto poderia ser explicado considerando-se que esta zeólita possui espécies de ALER altamente dispersas, conforme observado pela sua alta acidez de Lewis, geradas na etapa de calcinação inicial, que poderiam estar interagindo com grupos hidroxilas ácidos da rede, aumentando a força ácida de alguns sítios de Brönsted.

Mirodatos e Barthomeuf (1981), aplicando a teoria clássica dos superácidos, na qual se admite que um sítio superácido decorre da conjugação de um sítio de Brönsted com um sítio de Lewis, propõem que esta interação consiste em uma transferência parcial de elétrons do grupo OH para as espécies catiônicas. Isto provocaria um decréscimo da força da ligação OH, aumentando a labilidade do H e, deste modo, a força ácida do sítio. Devido à sua superacidez, uma pequena concentração destes sítios seria suficiente para aumentar significativamente a atividade da zeólita. Em concordância com esta hipótese, Hong *et al.* (1994) também observaram um aumento sinérgico da atividade catalítica, pela interação entre centros ácidos de Brönsted e Lewis, na reação de isomerização de n-pentano e o-xileno. 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).

Corma *et al.* (1996), baseados no trabalho de

Mirodatos e Barthomeuf (1981), propõem o seguinte esquema para representar a interação entre a ALER catiônica altamente dispersa com hidroxilas ácidas da rede zeolítica:



Além disso, a elevada área superficial externa da zeólita H-Beta (Tabela 1), devido ao pequeno tamanho dos cristais, é um fator que não deve ser desconsiderado.

Uma outra hipótese possível, que pode ajudar a explicar a discrepância dos resultados obtidos entre a zeólita H-Beta e as demais zeólitas, encontra-se na presença de grandes “clusters” de metanol, que seriam formados sobre os sítios ácidos da zeólita. Os “clusters” de metanol formados evitam a oligomerização da olefina pelo bloqueio dos sítios mas são, eles próprios, os agentes de protonação (Kogelbauer *et al.*, 1995).

O tamanho dos “clusters” de metanol sobre os sítios ácidos seria fruto da combinação entre força ácida e tamanho de poros da zeólita. Segundo Hunger e Horvath (1997), a zeólita H-Beta apresenta uma adsorção de 7,5 moléculas de metanol por próton ácido, maior que em qualquer outra zeólita estudada. As moléculas de metanol que contribuem para a formação dos “clusters” na zeólita H-Beta são ligadas por pontes de hidrogênio fracas, constituindo-se, portanto, num reservatório de moléculas ativadas para a reação. Além disso, foi observada a adsorção de metanol sobre os grupos silanóis (SiOH) presentes em grande quantidade na zeólita Beta. Horvath *et al.* (2000) estudaram a adsorção de metanol sobre zeólita H-Beta utilizando ressonância magnética nuclear de ^1H , com rotação no ângulo mágico. Pôde-se verificar que os grupos silanóis (acidez fraca ou muito fraca) também agem como sítios de adsorção de metanol. Assim, o grande número de moléculas de metanol fracamente adsorvidas nos grupos silanóis (SiOH) da zeólita H-Beta se comportaria como um reservatório de moléculas reagentes para a síntese do éter, favorecendo a reação.

Por outro lado, a zeólita Y apresenta canais e supercavidades que permitiriam a formação de grandes “clusters” de metanol. No entanto, a baixa força ácida dos sítios dificultaria a formação de “clusters” ativos. Segundo Hunger e Horvath

(1997), para a zeólita H-Y os clusters seriam formados por 4 moléculas de metanol por grupo OH ácido. As moléculas de metanol adsorvidas sobre os sítios ácidos da H-Y seriam ligadas por pontes de hidrogênio muito mais fortes do que aquelas observadas para a zeólita H-Beta. Isto poderia dificultar significativamente a reação de etерificação. Cabe ressaltar que a desaluminização da zeólita H-Y pode afetar significativamente a formação destes “clusters”. A desaluminização pode alterar a força das pontes de hidrogênio, aumentando a atividade zeolítica mas, por outro lado, a presença de ALER condensada nos canais e cavidades da zeólita poderia dificultar a formação dos grandes “clusters” de metanol, influenciando de forma negativa a atividade, como observado para as zeólitas USY311 e USY301, respectivamente.

Por sua vez, a zeólita H-ZSM-5 apresenta sítios com força ácida elevada, mas os canais menores permitiriam a formação de pequenos “clusters” de apenas 2,5 moléculas por sítio ativo (Kogelbauer *et al.*, 1995). Assim, como para a H-Y, esta zeólita também apresentaria “clusters” com pontes de hidrogênio mais fortes do que na zeólita H-Beta (Hunger e Horvath, 1997).

A zeólita H-Mordenita, apesar de apresentar sítios com força ácida alta, permite o acesso das moléculas reagentes a apenas uma pequena fração dos sítios ácidos, conforme discutido anteriormente.

Na Tabela 3, são apresentados os valores obtidos de conversão de isomilenos, rendimento e seletividade a TAME e a distribuição de produtos para a reação de síntese do TAME sobre a zeólita H-Beta e resina Amberlyst 15. Pode-se verificar a semelhança na distribuição e seletividade em relação aos produtos de reação, para uma mesma conversão obtida na síntese do éter.

Conclusão

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, pôde-se verificar que a zeólita H-Beta apresentou uma produção de TAME muito superior ao mostrado pelas outras zeólitas estudadas (USY, H-Mordenita e H-ZSM-5) e desempenho, para a síntese do TAME, comparável ao da resina ácida, como pode ser verificado a partir dos valores de conversão de isoamilenos, rendimento e seletividade a TAME obtidos. Isto pode ser explicado considerando-se as características texturais e ácidas da H-Beta. Aparentemente, a ALER, altamente dispersa presente nesta amostra, interage com alguns sítios ácidos de Brønsted da rede, fazendo com que os sítios ácidos tenham a sua força ácida aumentada. Isto, juntamente com a adsorção preferencial de

metanol, que solvata o próton formando grandes "clusters" de moléculas de metanol, conduzem à maior atividade observada para a síntese do TAME, em relação as outras zeólitas estudadas.

Tabela 3. Comparação entre a zeólita H-Beta e a resina Amberlyst 15 para um tempo de reação de 660 min (T=80°C e razão molar metanol/isopenteno=1,1)

Amostra	Catalisador	
	Amberlyst 15	H-Beta
Conversão (%)	56,2	56,4
Rendimento (% mássica)	54,3	54,6
Seletividade (% mássica)	96,7	96,8
Distribuição de produtos (% mássica)		
Metanol	3,6	3,8
n-C4	0,8	0,7
T2C4=	0,1	0,1
C2C4=	0,1	0,1
3M1C4=	0,0	0,0
i-C5	9,3	9,3
1C5=	0,1	0,1
2M1C4=	0,9	0,9
n-C5	23,2	22,9
T2C5=	4,0	4,0
C2C5=	1,1	1,1
2M2C4=	7,7	7,6
C5=	0,2	0,2
CYC5=	0,4	0,4
CYC5	25,1	25,0
C6H12	3,6	3,5
Benzeno	1,1	1,1
C7H16	0,3	0,4
TAME	15,5	15,5
C8H18	1,2	1,2
C8H10	0,4	0,4
C9H12	0,1	0,1
C10+	1,3	1,4

Referências

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

CHANG, K.H. *et al.* Methyl tert-Butyl Ether synthesis over Titanium-silicalite I Catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Washington, D.C., v. 31, p. 125-130, 1992.

CHU, P.; KÜHL, G.H. Preparation of Methyl tert-Buyl 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. *et al.* Short chain paraffins isomerization on Pt/Beta catalysts. Influence of framework and extraframework zeolite composition. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 94, p. 456-463, 1995.

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

FERNANDES, L.D. *Estudos sobre catalisadores bifuncionais na reação de hidroisomerização de n-Alcanos e de Etilbenzeno*. Rio de Janeiro, 1996. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1996.

FERNANDES, L.D. *et al.* Craqueamento de n-Heptano sobre zeólitas β desaluminizadas. In: SIMPOSIO IBEROAMERICANO DE CATALISIS, 16, 1998, Cartagena de Índias. *Actas...* 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-Moedenites. *J. Catal.*, San Diego, v. 150, p. 421-429, 1994.

HORVATH, T. *et al.* A comparative study of methyl-tert-butyl ether synthesis on zeolite HY, Hbeta, Hbeta/F and HZSM-5 by in situ MAS NMR spectroscopy under flow conditions and on-line gas chromatography, *Appl. Catal. A*, Amsterdam, v. 193, p. 227-236, 2000.

HUNGER, M.; HORVATH, T. Sorption of Methanol on zeolite HBeta investigated by in situ MAS NMR spectroscopy. *Catal. Let.*, Bussum, v. 49, p. 95-100, 1997.

HUNGER, M. *et al.* Methyl Tertiary-Butyl Ether Synthesis on Zeolite Hbeta Investigated by in situ MAS NMR Spectroscopy under Continuous-Flow Conditions, *Microporous and Mesoporous Materials*, Amsterdam, v. 22, p. 357-367, 1998.

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.

KOGELBAUER, A. *et al.* MTBE Synthesis on Partially Alkali-Exchanged HY Zeolites, *J. Catal.*, San Diego, v. 148, p. 157-163, 1994.

MIRODATOS, C.; BARTHOMIEUF, D. Superacid Sites in Zeolites. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, Cambridge, v. 1, p. 39-40, 1981.

NIKOLOPOULOS, A.A. *et al.* Gas Phase Synthesis of MTBE on Triflic-Acid-Modified Zeolites. *J. Catal.*, San Diego, v. 158, p. 76-82, 1996.

NIKOLOPOULOS, A.A. *et al.* Effect of Dealumination on the Catalytic Activity of Acid Zeolites for the Gas Phase Synthesis of MTBE, *Appl. Catal. A*, Amsterdam, v. 119, p. 69-81, 1994.

VILA, M. *et al.* The role by-products formation in methyl tert-butyl ether synthesis catalyzed by a macroporous acidic resin, *Appl. Catal.*, Amsterdam, v. 117, p. L99-L108, 1994.

Received on October 08, 2001.

Accepted on November 13, 2001.