RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a),
o texto completo deste documento
será disponibilizado somente a partir
de 30/06/2027.

IAGO WILLIAM ZAPELINI

CONTRIBUIÇÕES PARA O AUMENTO DO TEMPO DE VIDA DE ZEÓLITAS HZSM-5 HIERÁRQUICAS NA REAÇÃO ETH

Relatório de Pós-doutorado realizado na Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara.

Supervisor(a): Prof. Dr. Leandro Pierroni Martins

FAPESP - Nº do Processo 2022/10732-8

Araraquara

2025

SUMÁRIO

1 RESUMO DO PROJETO PROPOSTO 4

2 REALIZAÇÕES DO PERÍODO 5

2.1 MELHORIA DA PRODUÇÃO DE PROPENO A PARTIR DO ETANOL USANDO REAÇÃO AUXILIADA POR CO_2 CATALISADA POR ZEÓLITA ZSM-5 HIERÁRQUICA.. 6

2.1.1 Introdução 6

2.1.2 Parte experimental 8

2.1.2.1 Preparação dos catalisadores 8

2.1.2.2 Caracterização dos sólidos preparados e após a reação 9

2.1.2.3 Avaliação catalítica 10

2.1.3 Resultados e discussão 10

2.2.4 Conclusão 15

2.2.5 Referências 15

2.2 INFLUÊNCIA DA ORDEM LOCAL DA ZEÓLITA CHABAZITA EMBRIONÁRIA NA SUA CONVERSÃO EM UMA ESTRUTURA CRISTALINA PELO MÉTODO DO GEL SECO 16

2.2.1 Introdução 16

2.2.2 Parte experimental 18

2.2.2.1 Estudo cinético da cristalização da CHA pelo método SAC 18

2.2.2.2 Caracterização dos sólidos sintetizados 19

2.2.3 Resultados e discussão 20

2.2.3.1 Cinética da cristalização da CHA pelo método SAC 20

2.2.3.2 O papel da ordem local do precursor na cristalização da zeólita CHA 26

2.2.4 Conclusão 27

2.2.6 Referências 28

2.3 HIDROFOBIZAÇÃO DA ZEÓLITA FAUJASITA HIERÁRQUICA PARA AUMENTO DA ATIVIDADE CATALÍTICA NA CETALIZAÇÃO DO GLICEROL COM CICLOEXANONA 30

2.3.1 Introdução 30

2.3.2 Parte experimental 32

2.3.2.1 Funcionalização da zeólita FAU com grupos hidrofóbicos 32

2.3.3.2 Caracterização das amostras 32

2.3.3.3 Avaliação catalítica 32

2.3.3 Resultados e discussão 33

2.3.4 Conclusão 35
2.3.5 Referências 35
3 LISTA DE PUBLICAÇÕES 37
4 ATESTADOS DE CARGA HORÁRIA DAS DISCIPLINAS MINISTRADAS 39
5 COMENTÁRIOS DO SUPERVISOR 42

1 RESUMO DO PROJETO PROPOSTO

O projeto proposto consistiu em estudar a reação de conversão do etanol em hidrocarbonetos (ETH) utilizando como catalisador a zeólita H-ZSM-5 com porosidade hierárquica. O uso da zeólita contendo mesoporos ou ainda com partículas contendo uma ou mais dimensões nanométricas tem como objetivo aumentar o tempo de vida do catalisador por meio da redução da formação de coque desativante durante a reação, favorecendo a formação de hidrocarbonetos C_{3+}. Além disso, propôs-se estudar o efeito da atmosfera da reação na formação dos hidrocarbonetos, avaliando-se o uso do CO_2 e do N_2O como oxidantes leves na reação, evitando a polimerização dos aromáticos e desativação por formação do coque. Com base nesse estudo pretendia-se encontrar condições otimizadas para a síntese de hidrocarbonetos a partir de um biocombustível renovável, o etanol, cuja produção é bastante consolidada no Brasil. Este projeto foi realizado com bolsa FAPESP (Processo 2022/10732-8).

2.3.4 Conclusão

A mesoporosidade da zeólita USY fornece defeitos de silanóis modificáveis, que são aplicáveis para aumentar a hidrofobicidade da zeólita original por meio da ancoragem de cadeias alquílicas hidrofóbicas, elevando a atividade catalítica na cetalização do glicerol. Esses resultados destacam a aplicação de zeólitas FAU hierárquicas além da abordagem difusional.

2.3.5 Referências

(1) Pera-Titus, M.; Leclercq, L.; Clacens, J. M.; de Campo, F.; Nardelo-Rataj, V. Pickering Interfacial Catalysis for Biphasic Systems: From Emulsion Design to Green Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 2006-2021.

(2) Zhang, Y.; Zhang, M.; Yang, H. Tuning Biphasic Catalysis Reaction with a Pickering Emulsion Strategy Exemplified by Selective Hydrogenation of Benzene. *ChemCatChem*. 2018, 10, 5224-5230.

(3) Zapata, P. A.; Faria, J.; Ruiz, M. P.; Jentoft, R. E.; Resasco, D. E. Hydrophobic Zeolites for Biofuel Upgrading Reactions at the Liquid–Liquid Interface in Water/Oil Emulsions. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 8570-8578.

(4) Catuzo, G. L.; Santilli, C. V.; Martins, L. Hydrophobic-Hydrophilic Balance of ZSM-5 Zeolites on the Two-Phase Ketalization of Glycerol With Acetone. *Catal. Today.* 2021, 381, 215-223.

(5) Moreira, M. N.; Faria, R. P. V.; Ribeiro, A. M.; Rodrigues, A. E. Solketal Production from Glycerol Ketalization with Acetone: Catalyst Selection and Thermodynamic and Kinetic Reaction Study. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019, 58, 17746-17759.

(6) Pino, N.; Bui, T.; Hincapié, G.; López, D.; Resasco, D. E. Hydrophobic Zeolites for the Upgrading of Biomass-Derived Short Oxygenated Compounds in Water/Oil Emulsions. *Appli. Catal. A: Gen*. 2018, 559, 94-101.

(7) Lima, D. S. D.; Silva, L. L.; Zapelini, I. W.; Mintova, S.; Martins, L. Tailoring the accessibility and amphiphilicity of MWW zeolites for two-phase glycerol ketalization. *Inorg. Chem. Front*. 2023, 10, 5649-5661.

(8) Medeiros-Costa, I. C.; Dib, E.; Nesterenko, N.; Dath, J. P.; Gilson, J. P.; Mintova, S. Silanol Defect Engineering and Healing in Zeolites: Opportunities to Fine-Tune their Properties and Performances. *Chem. Soc. Rev.* 2021, 50, 11156-11179.

(9) Zapelini, I. W.; Silva, L. L.; Mintova, S.; Cardoso, D. Amine-Grafted H-MFI Zeolite Precursors as Acidic-Basic Catalysts for Deacetalization-Knoevenagel Condensation. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2023, 362, 112776.

(10) Lima, E. T. L.; Rodrigues, M. V.; do Nascimento, L. A. S.; Zamian, J. R.; da Costa, C. E. F.; Pastore, H. O.; da Rocha Filho, G. N. Effect of Water on the Organofunctionalization of SAPO-5 to Form an Efficient Oleic Acid Esterification Catalyst. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022, 334, 111774.