

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 05/07/2026.

ELEN MARIA FELICIANO PEREIRA

Evolução de intermediários ativos na reação *MTO* com chabazita

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Pierroni Martins

Araraquara
2024

P436e	Pereira, Elen Maria Feliciano Evolução de intermediários ativos na reação MTO com chabazita / Elen Maria Feliciano Pereira. -- Araraquara, 2024 102 f. : il. Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara Orientador: Leandro Pierroni Martins 1. Zeólitos. 2. Metanol. 3. Coque. 4. Evolução. 5. Catálise heterogênea. I. Título.
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara.
 Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Impacto potencial desta pesquisa

A pesquisa desenvolvida pelo atual trabalho apresenta o potencial de provocar impactos significativos em diversas áreas, desde o campo científico quanto a indústria petroquímica, passando pela necessidade de uma sustentabilidade ambiental. A reação *MTO*, é crucial para a produção de plásticos, solventes, e outros produtos químicos essenciais. Com o avanço nessa pesquisa, espera-se uma otimização dos catalisadores e dos processos de produção, resultando em maior eficiência e menor custo operacional. Isso pode reduzir a dependência de recursos fósseis tradicionais, como o petróleo, uma vez que o metanol pode ser produzido a partir de fontes renováveis, incluindo biomassa e CO₂. Além disso, melhorias na reação podem levar a uma redução significativa das emissões de carbono e outros poluentes, contribuindo para uma indústria química mais verde. A pesquisa também pode abrir caminho para novas tecnologias de captura e utilização de carbono, promovendo uma economia mais circular e sustentável. Em termos econômicos, a implementação de processos mais eficientes pode tornar a indústria mais competitiva, fomentando inovação.

Potential impact of this research

The research carried out in this study has the potential to significantly impact several areas, from the scientific field to the petrochemical industry, including the need for environmental sustainability. The MTO reaction is crucial for producing plastics, solvents, and other essential chemical products. With advances in this research, it is hoped to optimize catalysts and production processes, resulting in greater efficiency and lower operating costs. This could reduce dependence on traditional fossil resources, such as oil, since methanol can be produced from renewable sources, including biomass and CO₂. In addition, improvements in the reaction could significantly reduce carbon emissions and other pollutants, contributing to a greener chemical industry. The research could also pave the way for new carbon capture and utilization technologies, promoting a more circular and sustainable economy. In economic terms, implementing more efficient processes can make the industry more competitive, fostering innovation.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Evolução de intermediários ativos na reação MTO com chabazita"

AUTORA: ELEN MARIA FELICIANO PEREIRA

ORIENTADOR: LEANDRO PIERRONI MARTINS

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em Química, pela Comissão Examinadora:

 Documento assinado digitalmente
LEANDRO PIERRONI MARTINS
Data: 06/07/2024 09:57:32-0300
Verifique em <https://validar.jb.gov.br>

Prof. Dr. LEANDRO PIERRONI MARTINS (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia, Física e Matemática / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

 Documento assinado digitalmente
ANDERSON JOEL SCHWANKE
Data: 05/07/2024 12:20:26-0300
Verifique em <https://validar.jb.gov.br>

Prof. Dr. ANDERSON JOEL SCHWANKE (Participação Virtual)
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UFRGS - Porto Alegre/RS

 Documento assinado digitalmente
MARCO ANDRÉ FRAGA
Data: 05/07/2024 14:03:40-0300
Verifique em <https://validar.jb.gov.br>

Prof. Dr. MARCO ANDRÉ FRAGA (Participação Virtual)
Coordenação de Planejamento Tecnológico – COPTe / Instituto Nacional de Tecnologia - INT / Rio de Janeiro

 Documento assinado digitalmente
ERNESTO ANTONIO URQUIETA GONZALEZ
Data: 05/07/2024 15:55:19-0300
Verifique em <https://validar.jb.gov.br>

Prof. Dr. ERNESTO ANTONIO URQUIETA GONZALEZ (Participação Virtual)
Departamento de Engenharia Química / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR - São Carlos

 Documento assinado digitalmente
CELSON VALENTIM SANTILLI
Data: 05/07/2024 17:06:28-0300
Verifique em <https://validar.jb.gov.br>

Prof. Dr. CELSON VALENTIM SANTILLI (Participação Virtual)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Araraquara, 05 de julho de 2024

Dados Curriculares

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Elen Maria Feliciano Pereira

Filiação: João Donizete Feliciano Pereira e Elizabete Ap. M. F. Pereira

Data de nascimento: 28/02/1992

Naturalidade: Valinhos, SP.

Estado civil: Solteira.

Nome em citações bibliográficas: Elen M. F. Pereira; E.M.F. Pereira; Pereira, Elen M. F.; Pereira, E.M.F.

ENDEREÇO PROFISSIONAL

Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Rua Prof. Francisco Degni, 55 Bairro: Quitandinha CEP: 14800-060 - Araraquara, SP, Brasil.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

2016 – Graduação em Bacharelado em Química. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil.

2019 – Mestrado em Química. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, UNESP, Brasil. Título da dissertação: Híbridos ureasil-poliéter conjugados com zeólitas MFI para reação de acetilação do glicerol Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1. N. H. Marins, E. M. F. Pereira, S. H. Alahakoon, Y. Huang, L. Martins, Hierarchical chabazites synthesized by combining primary and secondary structure-directing agents, Microporous and Mesoporous Materials 346 (2022) 112311, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112311>.

2. Bueno, J. M. C.; Pereira, T. C. P.; Reis, J. V.; Mizuno, S. C. M.; Santos, J. B. O.; Gallo, J. M. R.; Castillo, A. L.; Martins, L.; Urquieta-González, E. A.; Dulnee, S.; Passini, R. J.; Pereira, E. M. F.; Picinini, M. “Processo para conversão direta de metano a metanol livre de oxigênio molecular em baixas temperaturas”. 2021, Brasil. Número do registro PATENTE: BR1020210223162, data de depósito: 08/11/2021.

3. Martins, L.; Lima, D. S. D.; Pereira, E. M. F.; Marques, J. H. "Processo para produção de olefinas leves (eteno e propeno) e aromáticos a partir do metanol e etanol utilizando CO₂ como gás auxiliar". 2022, Brasil. Número do registro PATENTE: BR1020220218099, data de depósito: 26/10/2022

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS

I Workshop "Novel Chemical Catalytic and Photocatalytic processes for direct conversion of methane and CO₂ to products" – 2019

II Workshop "Novel Chemical Catalytic and Photocatalytic processes for direct conversion of methane and CO₂ to products" – 2020

III Workshop "Novel Chemical Catalytic and Photocatalytic processes for direct conversion of methane and CO₂ to products" – 2021

IV Workshop "Novel Chemical Catalytic and Photocatalytic processes for direct conversion of methane and CO₂ to products" – 2022

Energy Transition Research & Innovation - 2022

V Workshop "Novel Chemical Catalytic and Photocatalytic processes for direct conversion of methane and CO₂ to products" – 2023

Dedico esse trabalho aos meus pais, João e Elizabete, e ao meu irmão João Victor por terem sido meu alicerce durante toda essa caminhada acadêmica, por compartilharem minhas alegrias e frustrações e por nunca terem desistido de mim quando nem eu mesma acreditava mais.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me concedido caminhos propícios a desenvolver todos os projetos pessoais e profissionais.

A minha família, por toda ajuda e confiança depositada em mim durante todos esses anos. Por me ensinarem que princípios são inegociáveis e por me mostrarem todos os dias que eu sempre terei para onde voltar. Vocês são meu porto seguro sempre. Eu amo vocês.

Pela orientação do Prof. Drº Leandro Pierroni Martins. Ter a oportunidade de desenvolver esse trabalho ao longo dos anos sob sua orientação foi fundamental. Você me forneceu muito mais do que as ferramentas para me tornar pesquisadora. Você me forneceu as ferramentas para desenvolver meu crescimento pessoal, me mostrou todos os caminhos possíveis, com todas as dificuldades e os luros que eu poderia encontrar. Mostrou que é possível crescer sem diminuir aqueles que cruzam nossos caminhos. Mostrou também que a relação entre orientando e orientador não tem que ser feita as diversas histórias que escutamos por aí, que podemos construir uma relação baseada na amizade. Obrigada por ter insistido e me feito persistir.

Ao Rafael, por ter sido a pessoa a quem eu sempre recorri quando as coisas pareciam ter fugido do meu controle. Obrigada por sempre estar disponível para me ouvir, por ter me chamado atenção em todos os momentos que se fizeram necessário e por nunca ter desistido de me mostrar quem eu realmente sou ao longo de todos esses anos. Você sempre terá um lugar especial nessa história.

Aos queridos amigos de caminhada dos últimos anos do Grupo de Pesquisa em Catálise: Letícia, Diego, José Henrique e Iago. Obrigada por sempre estarem disponíveis para discussões científicas, discussões da vida adulta, discussões necessárias e desnecessárias. Por mostrarem que o caminho profissional pode sim ser regado com boas amizades, que a construção de quem somos e queremos ser passa necessariamente pelo aprendizado de que sozinhos somos muito pouco. Leticinha, Dieguinho e amigo José, obrigada por mesmo distantes estarem tão presentes nos meus dias! Eu amo fazer uma fofquinha com vocês! Iago, obrigada por sempre estar disponível a me ajudar em tudo que precisei! Obrigada por ter aguentado todos os últimos surtos e por dividir a fase de dois alunos do GPCat! Com vocês eu fiz o que mais gosto nessa vida: dar risada! Aos colegas de GPCat que chegaram e se foram durante esses anos de doutorado, obrigada por deixarem um pedacinho de vocês comigo e por permitir que um pedacinho de mim esteja em vocês.

Aos amigos que o Instituto de Química me permitiu cruzar ao longo de mais de dez anos de caminhada, obrigada por estarem disponíveis para partilhar palavras e momentos.

A Vanda Bandelli. Vandinha! Ter a sua presença durante tantos anos foi reconfortante demais, em você eu encontrei muito mais do que uma comidinha com gosto de casa!

A Profª Drª Sandra Helena Pulcinelli e ao Profº Drº Celso Valentim Santilli pela acessibilidade ao Grupo de Físico-Química de Materiais.

Aos servidores dos departamentos de Engenharia, Física e Matemática e Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica. Especialmente a Zilda, por durante tantos anos sempre se preocupar comigo fosse no âmbito científico fosse no âmbito pessoal.

E a todo o Instituto de Química e seus servidores, que durante toda minha caminhada estiveram presentes e disponíveis para ajudar no que fosse preciso. Foi nesse instituto que eu aprendi sobre a química e suas inúmeras facetas, que tive a oportunidade de cruzar com grandes professores e pesquisadores, onde eu aprendi a fazer ciência! A Elen que subiu as escadas para fazer a matrícula no curso de química anos atrás jamais imaginaria que fosse aprender tanto. O IQ-UNESP/AQA sempre será minha casa.

Pela oportunidade dos experimentos e de aprendizado no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

As agências de fomento CAPES, FAPESP e CNPq.

“Penso que cumprir a vida seja simplesmente compreender a marcha e ir tocando em frente.”

Almir Sater

RESUMO

A conversão catalítica do metanol em olefinas leves representa um avanço significativo, principalmente na produção de eteno e propeno por rotas alternativas, reduzindo assim a dependência das rotas tradicionais que são baseadas no petróleo. Contudo, apesar dos avanços tecnológicos e científicos, essa reação ainda apresenta alguns desafios, como por exemplo, uma melhor compreensão a respeito de como espécies de materiais carbonáceos (coque) evoluem de espécies classificadas como espectadoras (responsáveis pela desativação do material) para espécies ativas (responsáveis pelo início da piscina de hidrocarbonetos e consequente formação dos produtos de interesse). E como o entendimento desse mecanismo aliado a engenharia dos catalisadores podem resultar em materiais mais seletivos e duradouros. Assim, esse estudo apresenta o desenvolvimento de um trabalho sistemático que compreende o acompanhamento da evolução das espécies de coque em função da temperatura reacional e como a estrutura cristalina do catalisador influencia nos resultados obtidos. Para isso, uma zeólita de topologia CHA foi sintetizada e aplicada na conversão do metanol. Outro aspecto apresentado no trabalho são modificações na estrutura zeolítica. A primeira modificação realizada consistiu na síntese de um sistema de poros hierárquicos, ou seja, microporos e mesoporos interligados. A criação desse novo sistema de poros foi responsável pela sobrevivência do catalisador. Já a segunda modificação, que consistiu na impregnação de espécies aromáticas nos microporos da zeólita, foi responsável por aumentar a seletividade as olefinas leves e manter o catalisador ativo por mais tempo. A atmosfera de reação também foi variada e revelou que a utilização do CO₂ também é capaz de alterar tanto a seletividade quanto ao tempo de vida desses materiais.

Palavras-chave: zeólitos, metanol, coque, evolução, catálise heterogênea

ABSTRACT

The catalytic conversion of methanol into light olefins represents a significant advance, especially in the production of ethylene and propene by alternative routes, thus reducing dependence on traditional oil-based routes. However, despite the technological and scientific advances, this reaction still presents some challenges, such as a better understanding of how species of carbonaceous materials (coke) evolve from species classified as spectators (responsible for deactivating the material) to active species (responsible for initiating the hydrocarbon pool and consequently forming the products of interest). And how understanding this mechanism combined with catalyst engineering can result in more selective and durable materials. Thus, this study presents the development of systematic work that includes monitoring the evolution of coke species as a function of reaction temperature and how the crystalline structure of the catalyst influences the results obtained. To this end, a CHA topology zeolite was synthesized and applied to methanol conversion. Another aspect presented in the work is modifications to the zeolitic structure. The first modification was the synthesis of a hierarchical pore system, i.e., interconnected micropores and mesopores. The creation of this new pore system was responsible for the catalyst's survival. The second modification, which consisted of impregnating aromatic species in the micropores of the zeolite, was responsible for increasing the selectivity for light olefins and keeping the catalyst active for longer. The reaction atmosphere was also varied and revealed that the use of CO₂ is also capable of altering both the selectivity and the lifespan of these materials.

Key words: zeolite, methanol, coke, evolution, heterogeneous catalysis

Lista de Figuras

Figura 1 - Rotas catalíticas para a conversão de CO ₂ em produtos. (1) Hidrogenação: geralmente níquel metálico suportado. (2) Oxidação: geralmente catalisadores contendo óxido de cobre em zeólitas e (3) MTO: catalisadores a base de zeólitas com estrutura chabazita.	20
Figura 2 - Estrutura de construção primária (tetraedros TO ₄) que interagem para formar blocos estruturais de geometria diversa que se organizam para formar as estruturas que se conhece atualmente Fonte: adaptação [20].....	24
Figura 3 - Ilustração da estrutura da chabazita com a exemplificação (a direita) de localização dos elementos constituintes da rede zeolítica. Os anéis 8MR e anéis duplos 6MR (D6R) são indicados à esquerda. Os átomos de Si, Al e/ou P aparecem em azul, com átomos de oxigênio (em vermelho) omitidos para maior clareza. Fonte: adaptação [25].	25
Figura 4 - a) Mecanismo de formação dos hidrocarbonetos na conversão do metanol utilizando zeólitas, exemplificando os processos de iniciação, propagação e terminação. b) Esquema explicando a formação do mecanismo direto envolvendo as espécies de CO e HCHO Fonte adaptação de Hwang e Bhan [32] e Lercher et al [37]	27
Figura 5 - Exemplificação do mecanismo indireto, com os ciclos das olefinas e dos aromáticos, que ocorre durante o processo de propagação na formação de hidrocarbonetos na conversão do metanol. Fonte: adaptação de OLSBYE et al. [39].	28
Figura 6 - Conversão inicial do metanol para as diferentes temperaturas de reação e distribuição dos produtos observada ao longo do processo catalítico no catalisador SSZ-13. Cada ponto experimental corresponde a um novo experimento com uma nova amostra de catalisador.....	39
Figura 7 - (a) resultados de TGA de catalisadores SSZ-13 puros e após reação, (b) decomposição das curvas DTG e (c) evolução de compostos cicloalcanos saturados (compostos do grupo A, A1 + A2) e compostos aromáticos (compostos do grupo B, B1 + B2).....	41
Figura 8 - Classificação dos compostos identificados no GC-MS de acordo com o número de átomos de carbono.	42
Figura 9 - Estrutura cristalina do catalisador de estrutura CHA e a variação dos parâmetros a e c em função da formação de coque no catalisador.....	43
Figura 10 - Energias e a correspondente distância no eixo “c”, resultantes do cálculo de campo de força clássico para os compostos orgânicos ocluídos na cavidade chabazita identificados na análise GC-MS.....	44
Figura 11 - a) Difrátogramas de raios X das zeólitas AS-SSZ-13 sintetizadas por 96 h e b) grau de cristalinidade das zeólitas AS-SSZ-13 ao longo do tempo. A incorporação do DMOAP por tombamento acelerou a taxa de cristalização.	59
Figura 12 - Espectros FT-IR das zeólitas AS-SSZ-13 a) tombamento e b) DMOAP-4 obtidos em diferentes tempos (de 0 a 96 h).	60
Figura 13 - a) Análise termogravimétrica e b) curvas de gravimetria térmica diferencial das zeólitas AS-SSZ-13 sintetizados durante 96 h.....	61
Figura 14 - a) Isotérmicas de fisissorção de nitrogênio e b) Distribuições do diâmetro dos poros das zeólitas Na-SSZ-13 sintetizadas durante 96 h por BJH.	63

Figura 15 - Micrografias das zeólitas Na-SSZ-13 sintetizadas durante 96h a-b) estática, c-d) tombamento, e-f) DMOAP-2, g-h) DMOAP-4, and i-j) DMOAP-8.	65
Figura 16 - a) ²⁷ Al MAS RMN das zeólitas H-SSZ-13 e b) espectros ²⁹ Si MAS RMN das zeólitas AS-SSZ-13 sintetizados durante 96 h.....	66
Figura 17 - Espectros de RMN ¹³ C CP MAS das zeólitas AS-SSZ-13 obtidos durante 96 h e da molécula do agente direcionador da estrutura primária.....	67
Figura 18 - a) conversão de metanol em éter dimetílico, b) conversão de metanol em olefinas e c) tempo de início da desativação de metanol em olefinas com base no volume de mesoporos das zeólitas.	69
Figura 19 - Conversão de metanol (eixo y esquerdo vermelho) e seletividade de produtos (eixo y direito) de diferentes catalisadores H-SSZ-13 sintetizados por 96 h. As dispersões vermelhas não preenchidas referem-se à conversão de metanol.	70
Figura 20 - Isotermas de fisissorção de nitrogênio e distribuição do tamanho dos poros dos catalisadores usados.	71
Figura 21 - Distribuição de coque das espécies formadas de acordo com o número de carbono.....	72
Figura 22 - Difrátogramas de raios X das zeólitas H-SSZ-13; H-SSZ-13_T e H-SSZ-13_N após o processo de impregnação.....	87
Figura 23 - a) Curvas TGA e DTG das amostras após o procedimento de impregnação dos aromáticos.	88
Figura 24 - a) Conversão de metanol durante 6 h de reação b) Taxa de desativação para as amostras H-SSZ-13; H-SSZ-13_T e H-SSZ-13_N calculado a partir de 95% de conversão c) Seletividade máxima a olefinas leves calculado em isoconversão.....	89
Figura 25 - Espectros UV-Vis in situ durante 3 h de reação para as amostras impregnadas a) H-SSZ-13 e b) H-SSZ-13_T.....	91
Figura 26 - a) Evolução da banda de comprimento de onda 650 nm (referente as espécies PAHs) ao longo da reação para as amostras H-SSZ-13 e H-SSZ-13_T.....	92
Figura 27 - Conversão de metanol e seletividade a produtos utilizando N ₂ , CO ₂ e ar como gases auxiliares	93
Figura 28 - a) Comparação entre as curvas de conversão e b) Seletividade a olefinas leves, utilizando N ₂ , CO ₂ e ar sintético como gases auxiliares.	94
Figura 29 - Curvas TGA dos catalisadores utilizados a 400 °C na reação MTO em diferentes atmosferas.	95
Figura 30 - Curvas TGA e DTG conduzidas sob atmosfera de ar para o catalisador utilizando N ₂ , CO ₂ ou ar sintético na reação.....	96
Figura 31 - Espectros UV-Vis in situ durante 3 h de reação para as amostras a) H-SSZ-13 e b) H-SSZ-13_CO ₂	97

Lista de tabelas

Tabela 1 - Propriedades texturais, físicas e químicas das zeólitas SSZ-13 sintetizados por 96 h.	61
Tabela 2 - Acidez das zeólitas H-SSZ-13 sintetizadas por 96 h e seu desempenho na conversão de metanol em éter dimetílico (MTDME) e metanol em olefinas (MTO).	67
Tabela 3 - Desempenho catalítico das amostras impregnadas na conversão de metanol em olefinas durante 6 h de reação.....	89
Tabela 4 - Posição máxima das curvas DTG para os diferentes tipos de gases e a quantidade em % massa de coque nos catalisadores.....	96

Lista de abreviaturas e siglas

$\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hidróxido de alumínio
Al_2O_3	Alumina
ANOVA	Consulte Analysis of variance
ATR	Attenuated Total Reflectance
BAS	Brønsted acid sites
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CHA	Chabazita
CIF	Crystallographic Information File
CP	Cross Polarization
DLaTGS	Deuterated L-alanine doped Triglycene Sulphate
DME	Dimethyl eter
DMOAP	Dimethyloctadecyl[3-(trimethoxysilyl)propyl]ammonium
DRX	Difração de raios X
DTG	Derivative Thermogravimetry
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
HF	Ácido Fluorídrico
HP	Hydrocarbon Pool
HSD	Honestly Significant Difference
HT	Higher Temperature
ICP - OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
IZA	International Zeolite Association
LT	Lower temperature
MAS	Magic Angle Spinning
MR	Member Ring
MTDME	Methanol to Dimethyl Ether
MTG	Methanol to Gasoline
MTH	Methanol to Hidrocarbon
MTO	Methanol to Olefin
NaOH	Hidróxido de sódio
NIST	National Institute of Standards and Technology
PAHs	Polycyclic Aromatic Hydrocarbon
rpm	Rotações por minuto
TGA	Thermogravimetric Analyses
TMA da^+OH	N,N,N-trimethyl-1-adamantyl ammonium hydroxide
TPD	Temperature Programmed Desorption
TTMSS	Tetrakis(trimethylsilyl)silane

Sumário

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica	19
1.1 Introdução	20
1.2 As zeólitas	23
1.2.1 Zeólita SSZ-13 (CHA)	24
1.3 Metanol e suas reações	25
1.4 Referências	29
Capítulo 2: Evolução de intermediários ativos nas reações do metanol utilizando a zeólita chabazita	33
2.1 Introdução	34
2.2 Experimental	35
2.2.1 Síntese da zeólita SSZ-13	35
2.2.2 Caracterização do material	35
2.2.3 Teste Catalítico	36
2.2.4 Caracterização do material após reação	37
2.2.5 Cálculos Teóricos	38
2.3 Resultados e Discussões	38
2.3.1 Caracterização do material	38
2.3.2 Testes Catalíticos	39
2.5 Referências	45
Anexos	47
Capítulo 3: Síntese de zeólitas chabazita hierárquica combinando agentes direcionadores de estrutura primária e secundária	51
3.1 Introdução	52
3.2 Experimental	54
3.2.1 Síntese da zeólita SSZ-13 (CHA) microporosa e hierárquica	54
3.2.3 Caracterização dos materiais	54
3.2.4 Teste Catalítico	56
3.2.5 Caracterização dos catalisadores pós reação	57
3.3 Resultados e discussão	58

3.3.1 Caracterização dos materiais	58
3.3.2 Testes Catalíticos.....	68
4. Conclusão parcial	72
3.4 Referências	73
Anexos	77
Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO	
utilizando chabazita	80
4.1 Introdução	81
4.2 Experimental	82
4.2.1 Impregnação dos materiais	82
4.2.1 Caracterização dos materiais.....	82
4.2.2 Teste Catalítico	83
4.2.2.1 Reações com N ₂	83
4.2.2.2 Reações com CO ₂ /Ar sintético	83
4.2.3 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do Ultravioleta- Visível in situ (<i>DRS UV-Vis</i>)	84
4.2.4 Caracterização dos catalisadores após reação.....	84
4.3 Resultados e Discussões	85
4.3.1 Caracterização dos materiais	85
4.4 Conclusões parciais	97
4.5 Referências	97
Anexos	100
PERSPECTIVAS FUTURAS.....	102

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

1.1 Introdução

O aumento do aquecimento global, o esgotamento dos combustíveis fósseis e a necessidade de fontes alternativas de energia são problemas interligados e correspondem aos desafios mais importantes do século 21 [1]. Com relação ao CO_2 , proveniente de fontes antropogênicas, é considerado o principal causador das alterações climáticas e acidificação dos oceanos [2]. Nos últimos 400 mil anos, a sua concentração oscilou, mas nunca esteve acima de 300 ppm (μmol de CO_2 por mol de ar seco). No entanto, após a industrialização, especialmente nos últimos 50 anos, a concentração tem subido intensamente, tendo cruzado a marca de 400 ppm. Por isso, a fim de mitigar a grande quantidade do gás liberada no meio ambiente, nos últimos anos têm sido desenvolvidas duas importantes linhas estratégicas, a captura e estocagem do CO_2 (*capture and storage*) e a captura e utilização (*capture and utilization*). A primeira vertente se baseia no recolhimento do poluente nos diversos processos industriais e armazená-lo em formações geológicas profundas, impedindo, desta maneira, sua dispersão atmosférica [3]. Enquanto a segunda estratégia, além de recolher o gás, se propõe também em utilizá-lo em diferentes aplicações.

Alguns autores, como por exemplo Norhasyima e Mahlia [4], mostram que os avanços da utilização do CO_2 nos últimos anos se baseiam na conversão desse gás em combustíveis e produtos químicos, o que normalmente ocorre em três rotas catalíticas distintas, como mostra o esquema 1.

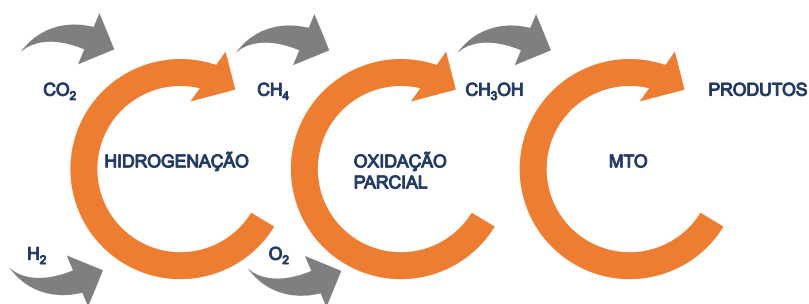


Figura 1 - Rotas catalíticas para a conversão de CO_2 em produtos. (1) Hidrogenação: geralmente níquel metálico suportado. (2) Oxidação: geralmente catalisadores contendo óxido de cobre em zeólitas e (3) MTO: catalisadores a base de zeólitas com estrutura chabazita.

Contudo, é preciso lembrar que o CO_2 é uma molécula altamente oxidada e termodinamicamente estável (ΔG° de -394 kJ / mol), tendo reatividade ultrabaixa, o que requer a superação de uma barreira termodinâmica para sua ativação [5]. Portanto, a sua conversão em produtos químicos e utilização econômica representa um enorme

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

desafio tecnológico. Atualmente, existem apenas poucos exemplos de processos industriais que utilizam o CO_2 como reagente: (1) a síntese da ureia (para fertilizantes nitrogenados), (2) a síntese do ácido salicílico (indústria farmacêutica) e (3) na fabricação de policarbonatos (plásticos).

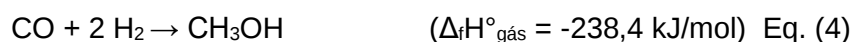
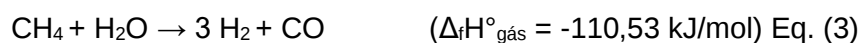
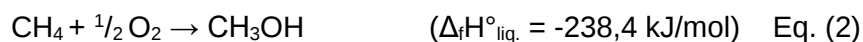
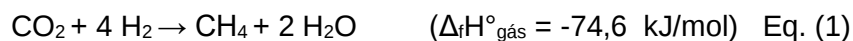
A primeira rota refere-se a hidrogenação de CO_2 a metano (Eq. 1), também conhecida como a reação de Sabatier. Apesar da reação ser termodinamicamente favorável, é necessário a redução de um átomo de carbono totalmente oxidado ao metano, um processo com limitações cinéticas significativas, requerindo um catalisador para atingir taxas de reação e seletividades aceitáveis. Normalmente, esses catalisadores são materiais de níquel suportado, especialmente em suportes básicos, capazes de adsorver quantidades significativas de CO_2 na superfície [5].

Ao formar o metano, o reagente da segunda rota catalítica, a reação a ser conduzida é a oxidação parcial do metano a metanol (Eq. 2). Isso porque, atualmente a oxidação do metano, que também é favorável termodinamicamente, envolve reações catalíticas com alto consumo de energia (altas temperaturas, alta oxidação, alta pressão), por meio de uma rota indireta em duas etapas: (1) formação do gás de síntese (Eq. 3) e (2) hidrogenação do CO (Eq. 4) [6-8]. No entanto, um dos limitantes da oxidação parcial do metano se dá pelo fato do metanol ser uma substância muito mais reativa que o próprio metano, fazendo com que os produtos da oxidação total ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) se apresentem mais estáveis termodinamicamente, tornando o controle dos intermediários da reação que tendem a superoxidação extremamente desafiador. Assim, os estudos sobre essa rota se concentram em desenvolver catalisadores capazes de ativar e evitar a superoxidação do metano, além de focar em diversos oxidantes e processos de *looping* químico (etapas de reação e regeneração em condições diferentes). Para isso, a maioria dos catalisadores são formados por *clusters* de óxidos de metais de transição baseados nas enzimas monooxigenase, que são capazes de conduzir a conversão de metano em metanol com alta seletividade em suas rotas metabólicas [9]. Contudo, ainda é processo muito pouco eficiente, com produção extremamente reduzida de metanol (na escala de μmol de metanol por grama de catalisador) e que deve ocorrer em *looping* químico.

Uma possibilidade para tornar essa conversão viável seria a combinação das rotas de oxidação parcial do metano com a rota de metanol a olefinas, ou seja, com a conversão do metanol adsorvido em produtos, sem a sua recuperação direta. No entanto, essas rotas ocorrem em reatores com catalisadores distintos e com condições reacionais distintas, dificultando assim reações acopladas. Entretanto, Jiao *et al.* [10],

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

por exemplo, mostraram que é possível hidrogenar o CO a metanol e depois a olefinas leves (eteno + propeno) utilizando catalisador de ZnCrO_x suportado em zeólitas mesoporosas SAPO-34, com estrutura chabazita.



Os esforços para tornar essa reação em série possível, ou ainda, para conseguir produções elevadas desses produtos, se dá pelo fato de que atualmente, eteno e propeno, são considerados as matérias primas mais produzidas na indústria petroquímica, sendo obtidas majoritariamente por processos de craqueamento já bem consolidados [11-13]. Estima-se um salto na produção de eteno de 41 milhões de toneladas de 2017 a 2022, enquanto para o propeno é esperado um aumento da produção de 26 milhões [14].

O elevado interesse por estas olefinas leves se deve à extensa aplicação como blocos de construção, isto é, a capacidade em serem convertidas em moléculas mais complexas e de maior valor agregado por processos industriais. Dentre os derivados do eteno e propeno, destacam-se o acetaldeído, polipropileno, ácido acético, acrilonitrila e óxido de etileno. Contudo, em vista da inegável finitude das reservas fósseis, há um movimento global em obter as *commodities* por uma alternativa renovável, diminuindo, portanto, a dependência das fontes petrolíferas [13].

Assim, uma das soluções crescentes e mais promissoras é a conversão catalítica de álcoois de cadeia curta (como o metanol) nas olefinas de interesse, o que configura, a última rota catalítica, metanol a olefinas. A análise econômica dos atuais processos de produção de olefinas leves, realizada por Zhao, Jiang e Wang (2021) [15], mostra que os processos metanol a olefinas (*methanol-to-olefin MTO*) e acoplamento oxidativo do metano têm papel fundamental no futuro do mercado das *commodities*. De acordo com os autores, a *MTO* é economicamente mais viável ou equiparável ao tradicional processo craqueamento a vapor (*steam cracking*) quando se utilizam fontes de carvão ou biomassa para a obtenção da matéria-prima metanol. Já outros processos, como desidrogenação de alcanos, e *Fischer-Tropsch* a olefinas, esbarram em desafios de custos de produção mais desafiadores e difíceis de serem resolvidos no atual cenário.

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

1.2 As zeólitas

De origem grega, o termo zeólita, de *Zeo* (ferver) e *Lithos* (pedra), foi utilizado pela primeira vez em 1756 quando A. F. Cronsted, um mineralogista sueco, observou que ao esquentar o mineral, hoje denominado estilbita, ocorria a eliminação de vapor de água, originário da evaporação da água presente nos microporos da estrutura. Hoje em dia, esse termo é atribuído a uma série de sólidos cristalinos microporosos formados por unidades de construção primária tetraédricas TO_4 , em que T pode ser átomo de Si e Al, ou heteroátomos, que são conectados entre si pelos átomos de oxigênio, formando ligações T-O-T, configurando assim os blocos de construção primárias, Figura 2. Esses materiais apresentam poros definidos de dimensões moleculares com diferentes formas de conexões e classificação de acordo com o tamanho de abertura de poros: poros pequenos (estruturas com $\leq 8MR$, da definição em inglês para anel de 8 membros); poros medianos (estruturas com 10MR); poros grandes (estruturas com 12MR) e poros extragrandes (estruturas com $\geq 12MR$) [16-18]. A designação de cada tipo de estrutura zeolítica é dada por um código composto por 3 letras maiúsculas em negrito, atribuído pela *International Zeolite Association*, tendo sido identificadas até então 256 estruturas [16,19].

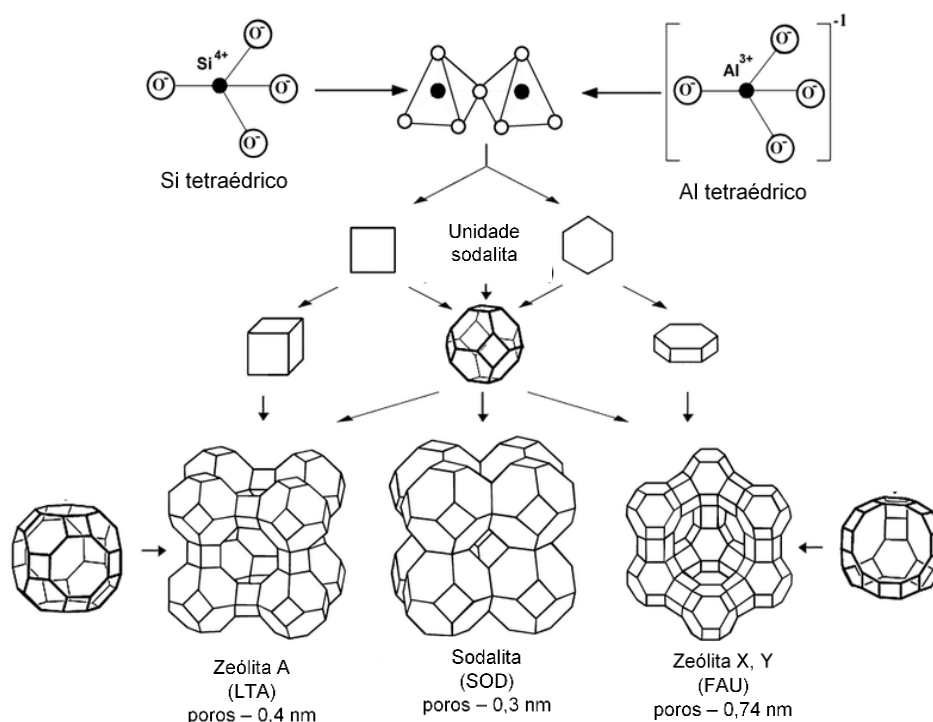


Figura 2 - Estrutura de construção primária (tetraedros TO_4) que interagem para formar blocos estruturais de geometria diversa que se organizam para formar as estruturas que se conhece atualmente Fonte: *adaptação* [20]

De larga aplicação na indústria, as zeólitas apresentam características únicas como: acidez, estabilidade térmica, alta área específica, efeito de confinamento e morfologia complexa na formação de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma: (1) ao reagente, (2) ao produto e (3) ao estado de transição. Os efeitos de confinamento, que ocorrem nos microporos das zeólitas, estão entre suas principais propriedades. Os sólidos com poros e cavidades de dimensões nanométricas impactam nas propriedades das moléculas, que diferem daquelas observadas nos meios macroscópicos. Nestes sistemas, metade ou mais das moléculas confinadas são encontradas na camada interfacial fluido-sólido. Assim, as propriedades catalíticas resultantes são fortemente influenciadas, pela superfície do catalisador que causa modificações por meio de interações químicas.

1.2.1 Zeólita SSZ-13 (CHA)

Pertencente à classe sintética, a zeólita SSZ-13 possui estrutura CHA e tem como análoga a SAPO-34, um silicoaluminofosfato com estrutura do tipo zeolítica com destacada aplicação no processo *MTO* por apresentar características ótimas para produção de olefinas leves como por exemplo sua acidez moderada e a presença de cavidades únicas [21] que gera uma relação poro/cavidade adequada para iniciar o ponto de partida da reação: a formação do reservatório de hidrocarbonetos. Sua estrutura é composta por anéis duplos de 6 membros empilhados em um padrão ABC,

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

os quais estão ligados a um pequeno poro tridimensional (anel de 8 membros) nas interseções, possuindo cavidades grandes (0,94 nm de diâmetro) com acesso por poros pequenos (abertura livre de 0,38 nm), Figura 3. [22,23]. São esses poros pequenos que permitem que apenas moléculas pequenas (com diâmetro cinético menor ou igual aos poros) consigam se difundir dentro e fora dos poros refletindo uma alta seletividade à olefinas de cadeia curta [24].

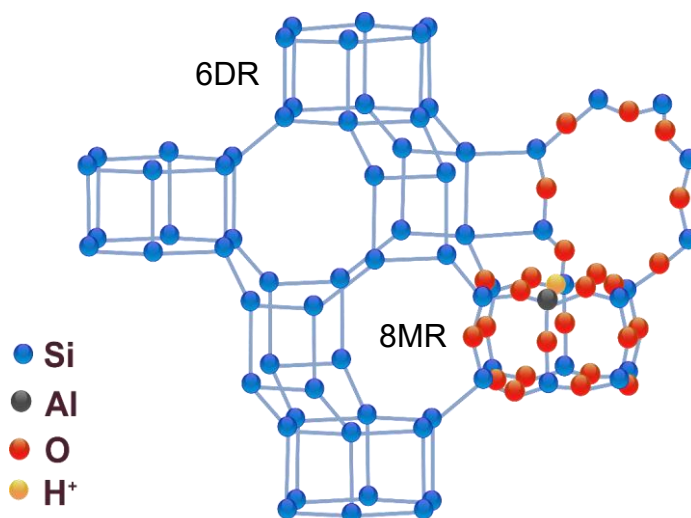


Figura 3 - Ilustração da estrutura da chabazita com a exemplificação (a direita) de localização dos elementos constituintes da rede zeolítica. Os anéis 8MR e anéis duplos 6MR (D6R) são indicados à esquerda. Os átomos de Si, Al e/ou P aparecem em azul, com átomos de oxigênio (em vermelho) omitidos para maior clareza. Fonte: adaptação [25].

1.3 Metanol e suas reações

As reações metanol a hidrocarboneto (*methanol-to-hydrocarbon MTH*) são divididas em algumas subcategorias de acordo com a distribuição de produtos obtidos, como metanol a gasolina (*methanol-to-gasoline MTG*) e metanol a olefinas (*methanol-to-olefins MTO*) [26].

A primeira vez que se tem conhecimento do processo de conversão catalítica de metanol a hidrocarbonetos data 1977. A empresa *Mobil Oil Corporation* obteve uma ampla variedade de espécies C_2 - C_{10} ao aplicar um catalisador zeolítico, ZSM-5 [27]. No ano de 1985, o grupo de pesquisa da *Union Carbide Corporation* descobriu que a aplicação de catalisadores do tipo aluminossilicofosfato (SAPO) teriam uma atividade superior ao da ZSM-5 para a produção de olefinas leves, como exposto na patente US4499327-A. Atualmente, esta tecnologia é considerada o processo mais popular da MTO, fazendo com que o grupo seja um dos maiores licenciados do campo.[28]

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

O processo em questão consiste em um pré-aquecimento do metanol a 260°C para a sua completa vaporização. Este, então, foi conduzido para o interior do reator por meio do fluxo de um gás inerte, como N₂, He e compostos parafínicos, operando a uma pressão em torno de 0,1 - 0,3 MPa. O reator aquecido a 340 - 540 °C na presença do catalisador proporciona a reação. O efluente é resfriado para separação da água do sistema e da canalização das olefinas leves, enquanto as olefinas pesadas (> C₄) são submetidas por um processo de craqueamento para recuperação de olefinas leves [29]. Desta maneira, por meio desse processo, os catalisadores microporosos conseguem proporcionar uma seletividade que varia entre 80-90% de etileno e propileno [11]

O desempenho catalítico das reações do metanol depende da formação de intermediários orgânicos confinados nos poros das zeólitas que possuem dimensões próximas ao tamanho das moléculas. Os mecanismos complexos envolvidos nos processos *MTH* vêm sendo investigados há mais de 40 anos e ainda assim não são completamente compreendidos, sendo ainda hoje causa de debates [30-31]. O mecanismo pode ser dividido em três fases distintas, a iniciação, propagação e terminação, Figura 4a [32].

Durante a fase da iniciação, os compostos insaturados são formados nos poros do catalisador zeolítico por meio de um mecanismo denominado "direto". Este mecanismo consiste na formação de ligações C-C baseadas em duas moléculas de metanol ou éter metílico [33,31]. A principal forma de comprovação desse mecanismo se dá pela confirmação das espécies metóxi, intermediários possíveis de serem experimentalmente confirmados, que surgem pela adsorção do metanol ou éter dimetílico (*DME*) nos sítios ácidos de Brønsted (*BAS*) [33-36]. O grupo metóxi sofre uma reação com o monóxido de carbono, resultando no grupo acetil, conforme mostrado na Figura 4b.

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

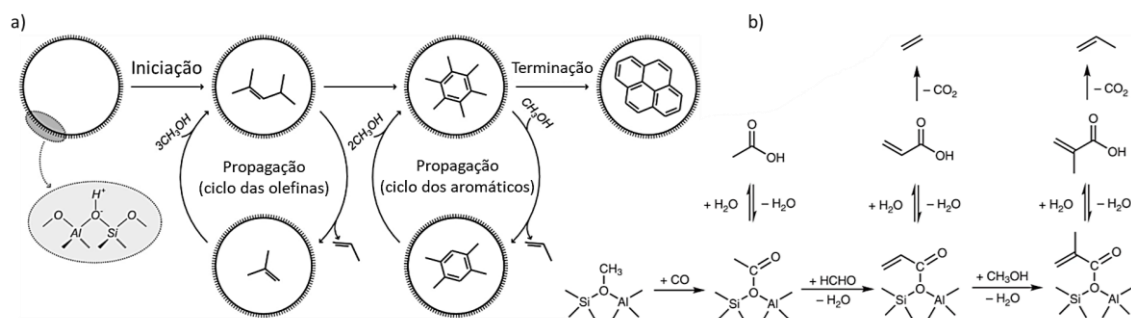
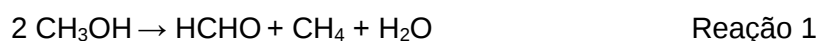


Figura 4 - a) Mecanismo de formação dos hidrocarbonetos na conversão do metanol utilizando zeólitas, exemplificando os processos de iniciação, propagação e terminação. **b)** Esquema explicando a formação do mecanismo direto envolvendo as espécies de CO e HCHO *Fonte adaptação de Hwang e Bhan [32] e Lercher et al [37]*

O grupo acetil por sua vez pode sofrer hidrólise, dando origem ao ácido acético ou se condensar com o formaldeído, levando à formação do grupo acrilato. O acrilato pode sofrer hidrólise ou metilação à metacrilato, e posterior hidrólise. Tanto o eteno quanto o propeno são formados por descarboxilação dos ácidos carboxílicos insaturados formados nas etapas anteriores [37].

A formação de CO tem sido descrita de várias maneiras e geralmente é atribuída à desidrogenação do metanol [38]. Existem várias maneiras pelas quais o formaldeído pode ser formado. Uma delas é a transferência de hidreto entre duas moléculas de metanol, resultando em formaldeído, metano e água (reação 1); outra é a decomposição do metanol em formaldeído e hidrogênio (reação 2); ou a terceira é a transferência de hidrogênio entre o metanol e os alcenos (reação 3) [37].



Na fase da propagação, ocorre a estruturação da piscina de hidrocarbonetos (*hydrocarbon pool-HP*), formada por compostos gerados pelo mecanismo direto [33,32], passando a ser então o mecanismo a dominar os processos *MTH*. Isso porque, espécies com ligação C-C estão presentes no meio reacional e atuam como catalisadores na conversão do metanol a outros hidrocarbonetos, caracterizando um processo autocatalítico.[31]. A propagação ocorre por meio de um mecanismo indireto, constituído por dois ciclos catalíticos, um baseado em olefinas e o outro baseado em aromáticos.

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

Esses ciclos são concorrentes e inter-relacionados por meio de reações de transferência de hidrogênio e ciclização Figura 5 [30,33].

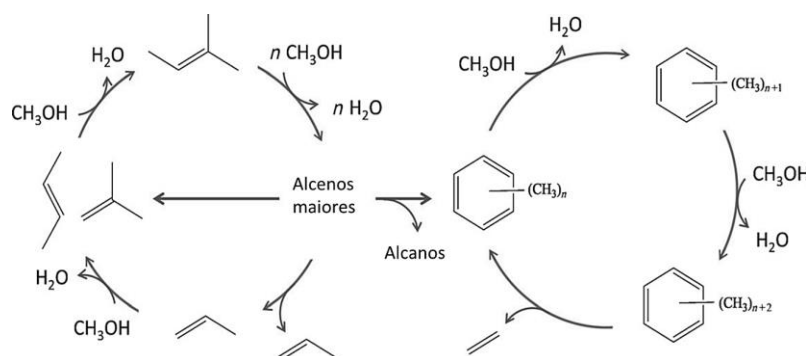


Figura 5 - Exemplificação do mecanismo indireto, com os ciclos das olefinas e dos aromáticos, que ocorre durante o processo de propagação na formação de hidrocarbonetos na conversão do metanol. Fonte: *adaptação de OLSBYE et al. [39]*.

No ciclo das olefinas, estas espécies sofrem metilações sucessivas e ruptura de ligações, dando origem aos produtos [30,40], enquanto os intermediários sofrem reações de transferência de hidrogênio e ciclização dando origem a novos intermediários, que serão responsáveis por inicializar o ciclo dos aromáticos [30,33]. No ciclo dos aromáticos as espécies ativas sofrem sucessivas reações de metilação e de alquilação levando à formação dos produtos [30,33,39].

A distribuição dos produtos formados durante as reações *MTH*, pode ser modificada e controlada adicionando reagentes com funções específicas ou suprimindo um ciclo por mudanças em fatores como a estrutura e a acidez do catalisador [30,39,41]. O propeno pode ser produzido tanto pelo ciclo dos aromáticos quanto pelo das olefinas, enquanto o eteno é produzido apenas pelo ciclo dos aromáticos, de modo que, a maneira como as seletividades de propeno e eteno variam pode indicar qual ciclo é mais favorecido [42].

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

1.4 Referências

1. J. Ma, N. Sun, X. Zhang, N. Zhao, F. Xiao, W. Wei, Y. Sun "A short review of catalysis for CO₂ conversion" *Catalysis Today* 148 (2009) 221-231.
2. J. R. Norris, R. J. Allen, A. T. Evan, M. D. Zelinka, C. W. O'Dell, S. A. Klein "Evidence for climate change in the satellite cloud record" *Nature* 536 (2016) 72-75.
3. S. Bachu, "CO₂ storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment" *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008) 254-273.
4. R. S. Norhasyima, T. M. I. Mahlia "Advances in CO₂ utilization technology: A patent landscape review" *Journal of CO₂ Utilization* 26 (2018) 323-335.
5. S. Roy, A. Cherevotan, S. C. Peter "Thermochemical CO₂ hydrogenation to single carbon products: Scientific and technological challenges" *ACS Energy Letters* 3 (2018) 1938-1966.
6. P. V. L. Reddy, K. -H. Kim, H. Song "Emerging green chemical technologies for the conversion of CH₄ to value added products" *Renewable Sustainable Energy Reviews* 24 (2013) 578-585.
7. M. J. da Silva, "Synthesis of methanol from methane: Challenges and advances on the multi-step (syngas) and one-step routes (DMTM)" *Fuel Processing Technology* 145 (2016) 42-61.
8. M. B. Park, E. D. Park, W. Ahn, "Recent progress in direct conversion of methane to methanol over copper exchanged zeolites" *Frontiers in Chemistry* 7 (2019) 1-7.
9. M. Ravi, V. L. Sushkevich, A. J. Knorpp, M. A. Newton, D. Palagin, A. B. Pinar, M. Ranocchiari, J. A. van Bokhoven "Misconceptions and challenges in methane-to-methanol over transition-metal-exchanged zeolites" *Nature Catalysis* 2 (2019) 485-494.
10. F. Jiao, J. Li, X. Pan, J. Xiao, H. Li, H. Ma, M. Wei, Y. Pan, Z. Zhou, M. Li, S. Miao, J. Li, Y. Zhu, D. Xiao, T. He, J. Yang, F. Qi, Q. Fu, X. Bao "Selective conversion of syngas to light olefins" *Science* 351 (2016) 1065-1068.
11. T.K. Phung, T.L.M. Pham, K.B. Vu, G. Busca "(Bio)Propylene production processes: A critical review" *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9 (2021) 105673.
12. M. Zhang, Y. Yu "Dehydration of ethanol to ethylene" *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013) 9505-9514.
13. I. Amghizar, L. A. Vandewalle, K. M. Van Geem, G. B. Marin "New trends in olefin production" *Engineering* 3 (2017) 171-178.
14. Z. Gholami, F. Gholami, Z. Tisler, M. Vakili "A review on the production of light olefins using steam cracking of hydrocarbons" *Energies* 14 (2021) 8190.
15. Z. Zhao, J. Jiang, F. Wang "An economic analysis of twenty light olefin production pathways" *Journal Energy Chemistry* 56 (2021) 193-202.

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

16. M. Eddaoudi, D. F. Sava, J. F. Eubank, K. Adil, V. Guillerme, “Zeolite-like metalorganic frameworks (ZMOFs): design, synthesis, and properties” *Chemical Society Reviews* 44 (2015) 228-249.
17. W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, J. Čejka “Two-dimensional zeolites: Current status and perspectives” *Chemical Reviews* 114 (2014) 4807-4837.
18. Y. Li, L. Li, J. Yu “Applications of zeolites in sustainable chemistry” *Chem* 3 (2017) 928-949.
19. L. B. McCusker, D. H. Olson, C. Baerlocher, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 2007.
20. A. Miteva, V. Stoyanova “Zeolites application in terrestrial and space industry - A review” *Aerospace Research in Bulgaria* 32 (2020) 209-223
21. T. D. Pham, M. R. Hudson, C. M. Brown, R. F. Lobo “Molecular basis for the high CO₂ adsorption capacity of chabazite zeolites”, *ChemSusChem* 7 (2014) 3031-3038
22. X. Zhu, J. P. Hofmann, B. Mezari, N. Kosinov, L. Wu, Q. Qian, B.M. Weckhuysen, S. Asahina, J. Ruiz-Martínez, E. J. M. Hensen “Trimodal porous hierarchical SSZ-13 zeolite with improved catalytic performance in the methanol-to-olefins reaction” *ACS Catalysis* 6 (2016) 2163-2177.
23. D. Chen, K. Moljord, A. Holmen, “A methanol to olefins review: Diffusion, coke formation and deactivation on SAPO type catalysts”, *Microporous and Mesoporous Materials* 164 (2012) 239-250.
24. L. Sommer, D. Mores, S. Svelle, M. Stöcker, B. M. Weckhuysen, U. Olsbye “Mesopore formation in zeolite H-SSZ-13 by desilication with NaOH” *Microporous Mesoporous Materials* 132 (2010) 384-394.
25. T. D. Pham, M. R. Hudson, C. M. Brown, R. F. Lobo “Molecular basis for the high CO₂ adsorption capacity of chabazite zeolites” *ChemSusChem* 7 (2014) 3031-3038.
26. J. Hua, X. Dong, J. Wang, C. Chen, Z. Shi, Z. Liu, Y. Han, Methanol-to-Olefin Conversion over Small-Pore DDR Zeolites: Tuning the Propylene Selectivity via the Olefin-Based Catalytic Cycle, *ACS Catal.* 10 (2020) 3009-3017.
27. C. D. Chang, A. J. Silvestri “The conversion of methanol and other o-compounds to hydrocarbons over zeolites catalysis” *Journal of Catalysis* 47 (1977) 249-259.
28. US4499327-A.
- 29 M.R. Gogate “Methanol-to-olefins process technology: current status and future prospects” *Petroleum Science and Technology* 37 (2019) 559-565.
- 30 J. Hua, X. Dong, J. Wang, C. Chen, Z. Shi, Z. Liu, Y. Han, Methanol-to-Olefin Conversion over Small-Pore DDR Zeolites: Tuning the Propylene Selectivity via the Olefin-Based Catalytic Cycle, *ACS Catal.* 10 (2020) 3009-3017.

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

31. C. Wang, J. Xu, F. Deng, Mechanism of Methanol-to-hydrocarbon Reaction over Zeolites: A solid-state NMR Perspective, *ChemCatChem*. 12 (2020) 965-980.
- 32 A. Hwang, A. Bhan, Deactivation of Zeolites and Zeotypes in Methanol-to-Hydrocarbons Catalysis: Mechanisms and Circumvention, *Acc. Chem. Res.* 52 (2019) 2647-2656
- 33 I. Yarulina, A.D. Chowdhury, F. Meirer, B.M. Weckhuysen, J. Gascon, Recent trends and fundamental insights in the methanol-to-hydrocarbons process, *Nat. Catal.* 1 (2018) 398-411
- 34 M. Hara, K. Nakajima, K. Kamata, Recent progress in the development of solid catalysts for biomass conversion into high value-added chemicals., *Sci. Technol. Adv. Mater.* 16 (2015) 34903
- 35 Z. Qin, L. Hafiz, Y. Shen, S. Van Daele, P. Boullay, V. Ruaux, S. Mintova, J.-P. Gilson, V. Valtchev, Defect-engineered zeolite porosity and accessibility, *J. Mater. Chem. A*. 8 (2020) 3621-3631.
- 36 R. Bai, Y. Song, Y. Li, J. Yu, Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts, *Trends Chem.* 1 (2019) 601-611
- 37 Y. Liu, F.M. Kirchberger, S. Müller, M. Eder, M. Tonigold, M. Sanchez-Sanchez, J.A. Lercher, Critical role of formaldehyde during methanol conversion to hydrocarbons, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1462.
- 38 Y. Liu, S. Müller, D. Berger, J. Jelic, K. Reuter, M. Tonigold, M. Sanchez-Sanchez, J.A. Lercher, Formation Mechanism of the First Carbon-Carbon Bond and the First Olefin in the Methanol Conversion into Hydrocarbons, *Angew. Chemie Int. Ed.* 55 (2016) 5723-5726.
- 39 U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjrgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K.P. Lillerud, Conversion of methanol to hydrocarbons: How zeolite cavity and pore size controls product selectivity, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51 (2012) 5810-5831.
- 40 D. Fu, A. Lucini Paioni, C. Lian, O. van der Heijden, M. Baldus, B.M. Weckhuysen, Elucidating Zeolite Channel Geometry-Reaction Intermediate Relationships for the Methanol-to-Hydrocarbon Process, *Angew. Chemie Int. Ed.* 59 (2020) 20024-20030
- 41 W. Wen, S. Yu, C. Zhou, H. Ma, Z. Zhou, C. Cao, J. Yang, M. Xu, F. Qi, G. Zhang, Y. Pan, Formation and Fate of Formaldehyde in Methanol-to-Hydrocarbon Reaction: In Situ Synchrotron Radiation Photoionization Mass Spectrometry Study, *Angew. Chemie Int. Ed.* 59 (2020) 4873-4878

Capítulo 1: Revisão Bibliográfica

42 L. Lin, M. Fan, A.M. Sheveleva, X. Han, Z. Tang, J.H. Carter, I. da Silva, C.M.A. Parlett, F. Tuna, E.J.L. McInnes, G. Sastre, S. Rudić, H. Cavaye, S.F. Parker, Y. Cheng, L.L. Daemen, A.J. Ramirez-Cuesta, M.P. Attfield, Y. Liu, C.C. Tang, B. Han, S. Yang, Control of zeolite microenvironment for propene synthesis from methanol, *Nat. Commun.* 12 (2021) 822.

Capítulo 2: Evolução de intermediários ativos nas reações do metanol utilizando a zeólita chabazita

2.5 Referências

- 1 T.K. Phung, T.L.M. Pham, K.B. Vu, G. Busca, (Bio)Propylene production processes: A critical review, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021).
- 2 M. Zhang, Y. Yu, Dehydration of Ethanol to Ethylene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 9505–9514.
- 3 I. Amghizar, L.A. Vandewalle, K.M. Van Geem, G.B. Marin, New Trends in Olefin Production, *ENGINEERING*. 3 (2017) 171–178.
- 4 Y. Xiang, J. Zhou, B. Lin, X. Xue, X. Tian, Z. Luo, Exergetic evaluation of renewable light olefins production from biomass via synthetic methanol, *Appl. Energy*. 157 (2015) 499–507.
- 5 S.M. Sadrameli, Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review, *Fuel*. 173 (2016) 285–297.
- 6 C.D. Chang, A.J. Silvestri, The conversion of methanol and other o-compounds to hydrocarbons over zeolite catalysts, *Engineering technol. Appl. Sci.* (1987) 14
- 7 K. Hemelsoet, J. der Mynsbrugge, K. De Wispelaere, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, Unraveling the Reaction Mechanisms Governing Methanol-to-Olefins Catalysis by Theory and Experiment, *CHEMPHYSCHEM*. 14 (2013) 1526–1545.
- 8 S. Mintova (Ed.), *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016
- 9 M. V. Rodrigues, C. Okolie, C. Sievers, L. Martins “Organosilane-assisted synthesis of hierarchical MCM-22 zeolites for condensation of glycerol into bulky products” *Crystal Growth Design* 19 (2018) 231–241
- 10 M. Bjorgen, U. Olsbye, S. Kolboe “Coke precursor formation and zeolite deactivation: mechanistic insights from hexamethylbenzene conversion” *Journal of Catalysis* 215 (2003) 30–44.
- 11 B. R. Florindo, G. L. Catuzo, L. Martins “Porosity of CHA zeolite driving the formation of polyaromatic coke species in the methanol to olefins reaction” *Journal of the Brazilian Chemical Society* 32 (2021) 1051–1059.
- 12 G. L. Catuzo, L. G. Possato, M. E. Sad, C. Padró, L. Martins “Progress of the catalytic deactivation of H-ZSM-5 zeolite in glycerol dehydration” *ChemCatChem* 13 (2021) 26001–26012.
- 13 D. S. Wragg, G. N. Kalantzopoulos, D. K. Pappas, I. Pinilla-Herrero, D. Rojo-Gama, E. Redekop, M. Di Michiel, P. Beato, L. F. Lundegaard, S. Svelle “Mapping the coke formation within a zeolite catalyst extrudate in space and time by operando computed X-ray diffraction tomography” *Journal of Catalysis* 401 (2021) 1–6.
- 14 E. Grifoni, G. M. Piccini, J. A. Lercher, V. A. Glezakou, R. Rousseau, M. Parrinello “Confinement effects and acid strength in zeolites” *Nature Communications* (2021) 1–9.
- 15 R. Gounder, E. Iglesia “The catalytic diversity of zeolites: confinement and solvation effects within voids of molecular dimensions” *Chemical Communications* 49 (2013) 3491.

- 16 J. Jiou, K. Chiravuri, A. Gudapati, J. J. Gassensmith "The Chemistry of Confined Spaces" *Current Organic Chemistry* 18 (2014) 202-209. 26
- 17 F. Goettman, C. Sanchez "How does confinement affect the catalytic activity of mesoporous materials?" *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 24-30.
- 18 L. L. Silva, D. Cardoso, C. Sievers, L. Martins "Evolution of structure and active sites during the synthesis of ZSM-5: from amorphous to fully grown structure" *The Journal of Physical Chemistry C* 124 (2019) 2439-2449.
- 19 V. Mouarrawis, R. Plessius, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek "Confinement effects in catalysis using well-defined materials and cages" *Frontiers in Chemistry* 6 (2018) 1-20.
- 20 M. Ye, H. Li, Y. Zhao, T. Zhang, Z. Liu "MTO processes development: The Key of mesoscale studies" *Advances in Chemistry Engineering* 47 (2015) ISSN 0065-2377.
- 21 Y. Cuiyu, W. Yingxu, X. Lei, L. Jinzhe, X. Shutao, Z. You, C. Jingrun, W. Quanyi, L. Zhongmin "Temperature-programmed methanol conversion on a microscale setup equipped with tapered element oscillating microbalance" *Chinese Journal of Catalysis* 33 (2010) 768-770.

Capítulo 3: Síntese de zeólitas chabazita hierárquica combinando agentes direcionadores de estrutura primária e secundária

3.4 Referências

- 1 Q. Sun, N. Wang, G. Guo, J. Yu, Chem. Commun. 51 (2015) 16397-16400.
- 2 K. Li, J. Valla, J. Garcia-Martinez, ChemCatChem. 6 (2014) 46-66.
- 3 L. Tang, K.G. Haw, Y. Zhang, Q. Fang, S. Qiu, V. Valtchev, Microporous Mesoporous Mater. 280 (2019) 306-314. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.02.021>.
- 4 Z. Xu, J. Li, Y. Huang, H. Ma, W. Qian, H. Zhang, W. Ying, Catal. Sci. Technol. 9 (2019) 2888-2897.
- 5 B. Liu, X. Zhao, W. Mao, H. Chen, L. Han, K. Zhu, X. Zhou, Microporous Mesoporous Mater. 285 (2019) 202-214.
- 6 Q. Qian, J. Ruiz-Martínez, M. Mokhtar, A.M. Asiri, S.A. Al-Thabaiti, S.N. Basahel, B.M. Weckhuysen, Catal. Today. 226 (2014) 14-24.
- 7 L. Yang, C. Wang, L. Zhang, W. Dai, Y. Chu, J. Xu, G. Wu, M. Gao, W. Liu, Z. Xu, P. Wang, N. Guan, M. Dyballa, M. Ye, F. Deng, W. Fan, L. Li, Nat. Commun. 12 (2021) 1-11
- 8 K. Zhang, M.L. Ostraat, Catal. Today. 264 (2016) 3-15.
- 9 L.L. Silva, D. Cardoso, C. Sievers, L. Martins, J. Phys. Chem. C. 124 (2020) 2439-
- 10 X. Zhao, H. Duan, S. Gao, Z. Shi, K. Zhu, X. Zhou, Chem. Eng. Res. Des. 153 (2020) 49-62.
- 11 L. Wu, V. Degirmenci, P.C.M.M. Magusin, B.M. Szyja, E.J.M. Hensen, Chem. Commun. 48 (2012) 9492-9494.
- 12 L. Meng, B. Mezari, M.G. Goesten, E.J.M. Hensen, Chem. Mater. 29 (2017) 4091-4096.
- 13 M.S. Holm, E. Taarning, K. Egeblad, C.H. Christensen, Catal. Today. 168 (2011) 3-16.
- 14 Y. Seo, K. Cho, Y. Jung, R. Ryoo, ACS Catal. 3 (2013) 713-720.

- 15 D. Ali, C.R. Zeiger, M.M. Azim, H.L. Lein, K. Mathisen, *Microporous Mesoporous Mater.* 306 (2020) 110364.
- 16 L. Wu, V. Degirmenci, P.C.M.M. Magusin, N.J.H.G.M. Lousberg, E.J.M. Hensen, *J. Catal.* 298 (2013) 27-40.
- 17 X. Zhu, R. Rohling, G. Filonenko, B. Mezari, J.P. Hofmann, S. Asahina, E.J.M. Hensen, *Chem. Commun.* 50 (2014) 14658-14661.
- 18 J. Kim, C. Jo, S. Lee, R. Ryoo, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 11905-11912.
- 19 B.P.S. Santos, N.C. Almeida, I.S. Santos, M.F.V. Marques, L.D. Fernandes, *Catal. Letters.* 148 (2018) 1870-1878.
- 20 S. Wang, B. He, R. Tian, C. Sun, R. Dai, X. Li, X. Wu, X. An, X. Xie, *J. Colloid Interface Sci.* 527 (2018) 339-345.
- 21 Y. Li, C. Sun, W. Fan, Y. Wang, A. Lan, P. Han, X. Li, T. Dou, *J. Mater. Sci.* 50 (2015) 5059-5067.
- 22 Z. Xiao, J. Zhang, H. Ding, Y. Cheng, P. Bai, X. Guo, *Microporous Mesoporous Mater.* 273 (2019) 142-147.
- 23 S. Mintova (Ed.), *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, Synthesis Commission of the International Zeolite Association, 2016.
- 24 S.R. Hartmann, E.L. Hahn, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2042-2053.
- 25 M. Bjorgen, U. Olsbye, S. Kolboe "Coke precursor formation and zeolite deactivation: mechanistic insights from hexamethylbenzene conversion" *Journal of Catalysis* 215 (2003) 30-44.
- 26 B. R. Florindo, G. L. Catuzo, L. Martins "Porosity of CHA zeolite driving the formation of polyaromatic coke species in the methanol to olefins reaction" *Journal of the Brazilian Chemical Society* 32 (2021) 1051-1059.
- 27 N.Y. Mostafa, S.A.S. El-Hemaly, E.I. Al-Wakeel, S.A. El-Korashy, P.W. Brown, *Cem. Concr. Res.* 31 (2001) 467-474.
- 28 B. Liu, R. Zhou, N. Bu, Q. Wang, S. Zhong, B. Wang, K. Hidetoshi, *J. Memb. Sci.* 524 (2017) 12-19.
- 29 L. Li, X. Cui, J. Li, J. Wang, *J. Braz. Chem. Soc.* 26 (2015) 290-296.
- 30 A. Bordoloi, S. Sahoo, F. Lefebvre, S.B. Halligudi, *J. Catal.* 259 (2008) 232-239.

- 31 Y. Wang, J. Chen, X. Lei, Y. Ren, J. Wu, *Adv. Powder Technol.* 29 (2018) 1112-
- 32 R.D. Husung, R.H. Doremus, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 2209-2217
- 33 H.G. Karge, J. Weitkamp (Eds.), *Characterization I*, Springer, Heidelberg: Berlin, 2004.
- 34 X. Zhu, J.P. Hofmann, B. Mezari, N. Kosinov, L. Wu, Q. Qian, B.M. Weckhuysen, S. Asahina, J. Ruiz-Martínez, E.J.M. Hensen, *ACS Catal.* 6 (2016) 2163-2177. <https://>
- 35 L. Wu, E.J.M. Hensen, *Catal. Today.* 235 (2014) 160-168.
- 36 X. Zhu, N. Kosinov, A. V. Kubarev, A. Bolshakov, B. Mezari, I. Valastyan, J.P. Hofmann, M.B.J. Roefsaers, E. Sarkadi-Pribóczy, E.J.M. Hensen, *ChemCatChem.* 9 (2017) 3470-3477
- 37 N. Pal, A. Bhaumik, *Adv. Colloid Interface Sci.* 189-190 (2013) 21-41.
- 38 P. Alexandridis, U. Olsson, B. Lindman, *Langmuir.* 14 (1998) 2627-2638
- 39 M.P. Pileni, *Nat. Mater.* 2 (2003) 145-150.
- 40 H. Ziaei-Azad, J.M. Kolle, N. Al-Yasser, A. Sayari, *Microporous Mesoporous Mater.* 262 (2018) 166-174.
- 41 H. Ziaei-Azad, A. Sayari, *J. Catal.* 344 (2016) 729-740
- 42 L. Wei, D. Shi, Z. Zhou, P. Ye, J. Wang, J. Zhao, L. Liu, C. Chen, Y. Zhang, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 1-8
- 43 C.A. Fyfe, J.M. Thomas, J. Klinowski, G.C. Gobbi, *Angew. Chemie Int. Ed.* 22 (1983) 259-275.
- 44 Y. Li, Y. Zhang, A. Lan, H. Bian, R. Liu, X. Li, P. Han, T. Dou, *Microporous Mesoporous Mater.* 279 (2019) 1-9.
- 45 C. Wang, M. Yang, P. Tian, S. Xu, Y. Yang, D. Wang, Y. Yuan, Z. Liu, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 5608-5616.
- 46 Y. Zheng, N. Hu, H. Wang, N. Bu, F. Zhang, R. Zhou, *J. Memb. Sci.* 475 (2015) 303-310.
- 47 L. Peng, X. Xu, X. Yao, H. Liu, X. Gu, *J. Memb. Sci.* 549 (2018) 446-455
- 48 H.G. Karge, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 65 (1991) 133-156.
- 49 B. Xu, C. Sievers, S.B. Hong, R. Prins, J.A. Van Bokhoven, *J. Catal.* 244 (2006) 163-168

4.5 Referências

- 1 I. Amghizar, L.A. Vandewalle, K.M. Van Geem, G.B. Marin, New Trends in Olefin Production, *Engineering*. 3 (2017) 171-178.
- 2 S.M. Sadrameli, Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review, *Fuel*. 173 (2016) 285-297.
- 3 S. Sukanuma, N. Katada, Innovation of catalytic technology for upgrading of crude oil in petroleum refinery, *Fuel Process. Technol.* 208 (2020) 106518.
- 4 V. Blay, B. Louis, R. Miravalles, T. Yokoi, K.A. Peccatiello, M. Clough, B. Yilmaz, Engineering Zeolites for Catalytic Cracking to Light Olefins, *ACS Catal.* 7 (2017) 6542-6566.
- 5 S. Standl, O. Hinrichsen, Kinetic Modeling of Catalytic Olefin Cracking and Methanol-to-Olefins (MTO) over Zeolites: A Review, *Catalysts*. 8 (2018) 626
- 6 Y. Xiang, J. Zhou, B. Lin, X. Xue, X. Tian, Z. Luo, Exergetic evaluation of renewable light olefins production from biomass via synthetic methanol, *Appl. Energy*. 157 (2015) 499-507
- 7 P.A. Reyniers, L.A. Vandewalle, S. Saerens, P. de Smedt, G.B. Marin, K.M. Van Geem, Techno-economic analysis of an absorption based methanol to olefins recovery section, *Appl. Therm. Eng.* 115 (2017) 477-490
- 8 T. Sano, Production of Light Olefins from Methanol and Ethanol Using ZSM-5 Type Zeolite Catalysts, *J. JAPAN Pet. Inst.* 60 (2017) 263–276.
- 9 T. Zhao, F. Li, H. Yu, S. Ding, Z. Li, X. Huang, X. Li, X. Wei, Z. Wang, H. Lin, Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites and catalytic cracking of ethanol and oleic acid into light olefins, *Appl. Catal. A-GENERAL*. 575 (2019) 101–110
- 10 M. Guisnet, P. Magnoux, Organic chemistry of coke formation, *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001) 83–96
- 11 M. Guisnet, F.R. Ribeiro, eds., Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts, Imperial College Press; Distributed by World Scientific, London, Singapore, 2011

- 12 L. Zeng, F. Liu, T. Zhao, J. Cao, Superior ZSM-5@ γ - Al_2O_3 Composite Catalyst for Methanol and Ethanol Co-conversion to Light Olefins, ACS OMEGA. 6 (2021) 19067–19075
- 13 R. Feng, X. Yan, X. Hu, Y. Zhang, J. Wu, Z. Yan, The effect of co-feeding ethanol on a methanol to propylene (MTP) reaction over a commercial MTP catalyst, Appl. Catal. A-GENERAL. 592 (2020)
- 14 J., Torrent; V. Barrón. Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides. Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Cordoba, p. 1438-1446, 2002.
- 15 M. Bjorgen, U. Olsbye, S. Kolboe “Coke precursor formation and zeolite deactivation: mechanistic insights from hexamethylbenzene conversion” Journal of Catalysis 215 (2003) 30-44.
16. B. R. Florindo, G. L. Catuzo, L. Martins “Porosity of CHA zeolite driving the formation of polyaromatic coke species in the methanol to olefins reaction” Journal of the Brazilian Chemical Society 32 (2021) 1051-1059.
17. G. L. Catuzo, L. G. Possato, M. E. Sad, C. Padró, L. Martins “Progress of the catalytic deactivation of H-ZSM-5 zeolite in glycerol dehydration” ChemCatChem 13 (2021) 26001-26012
- 18 S. Mintova (Ed.), Verified Syntheses of Zeolitic Materials, Synthesis
- 19 D. S. Wragg, R. E. Johnsen, M. Balasundaram, P. Norby, H. Fjellvag, A. Gronvold, T. Fuglerud, J. Hafizovic, O. B. Vistad, D. Akporiaye “SAPO-34 methanol-to-olefin catalysts under working conditions: A combined in situ power X-ray diffraction, mass spectrometry and Raman study” Journal of Catalysis 268 (2009) 290-296.
20. D. S. Wragg, R. E. Johnsen, P. Norby, H. Fjellvag “The adsorption of methanol and water on SAPO-34: in situ and ex situ X-ray diffraction studies” Microporous and Mesoporous Materials 134 (2010) 210-215.
- 21 A. M. L, Medeiros Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr_2O_3 através do método sol-gel protéico. 2007, 99p. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais-Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal do Ceará, UFC/CE, Fortaleza.
- 22 L. H. Pazin, I. W. Zapelini, S. H. Santagneli, M. E. Sad, C. Padró, L. Martins “Ordinary hydrophobicity of mesoporous faujasites boosting the catalytic ketalization of glycerol with acetone” Applied Catalysis A: General 678 (2024) 119706
- 23 C. Wang, M. Zheng, M. Hu, W. Cai, Y. Chu, Q. Wang, J. Xu, F. Deng “Unraveling spatially dependent hydrophilicity and reactivity of confined carbocation intermediates during methanol conversion over ZSM-5 zeolite” 146 (2024) 8688-8696.

4.4 Conclusão

A impregnação de espécies aromáticas nos poros da zeólita, mais especificamente o tolueno, foi responsável por aumentar a seletividade as olefinas leves e aumentar o tempo de vida do catalisador. Apesar disso, é possível notar que a quantidade de coque observado nas amostras não apresenta diferenças significativas, indicando que provavelmente as alterações que ocorrem estão associadas ao tipo de espécie que é formada no *HP*. Essa hipótese ganha força ao analisar os resultados de *GC-MS* de espécies ocluídas nos poros do catalisador. A quantidade de espécies oxigenadas identificadas foi maior para a amostra H-SSZ-13_T do que para a amostra H-SSZ-13. A alteração da atmosfera de reação parece seguir o mesmo mecanismo da amostra impregnada, uma vez que os resultados das análises do UV-Vis *in situ* mostram que para a atmosfera de N_2 a evolução para espécies maiores e responsáveis pelo entupimento do poro e consequente desativação se dá logo nos primeiros minutos da reação, enquanto para a atmosfera de CO_2 essa evolução é retardada.