

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. Zeolitos. 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. Dr^o 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 Prof^a Dr^a Sandra Helena Pulcinelli e ao Prof^o Dr^o 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.

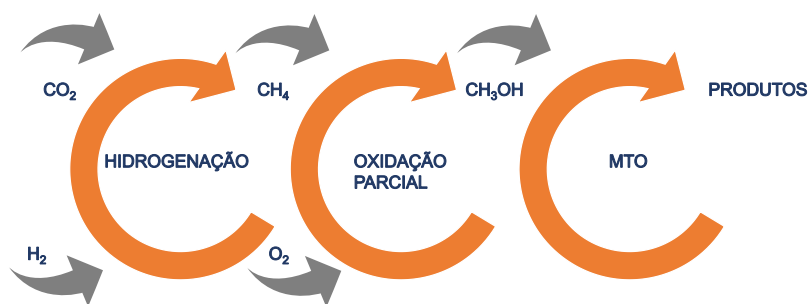


Figura 1 - Rotas catalíticas para a conversão de CO_2 em produtos. (1) Hidrogenação: geralmente níquel metálico suportado. (2) Oxidação: geralmente catalisadores contendo óxido de cobre em zeólitas e (3) MTO: catalisadores a base de zeólitas com estrutura chabazita.

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).

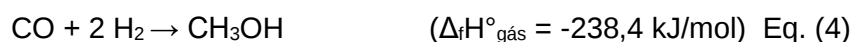
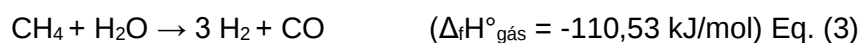
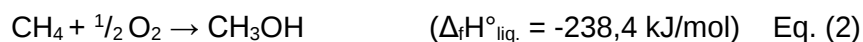
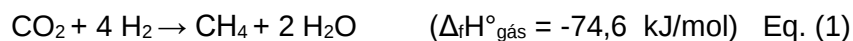
A primeira rota refere-se a hidrogenação de CO_2 a metano (Eq. 1), também conhecida como a reação de Sabatier. Apesar da reação ser termodinamicamente favorável, é necessário a redução de um átomo de carbono totalmente oxidado ao metano, um processo com limitações cinéticas significativas, requerindo 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].

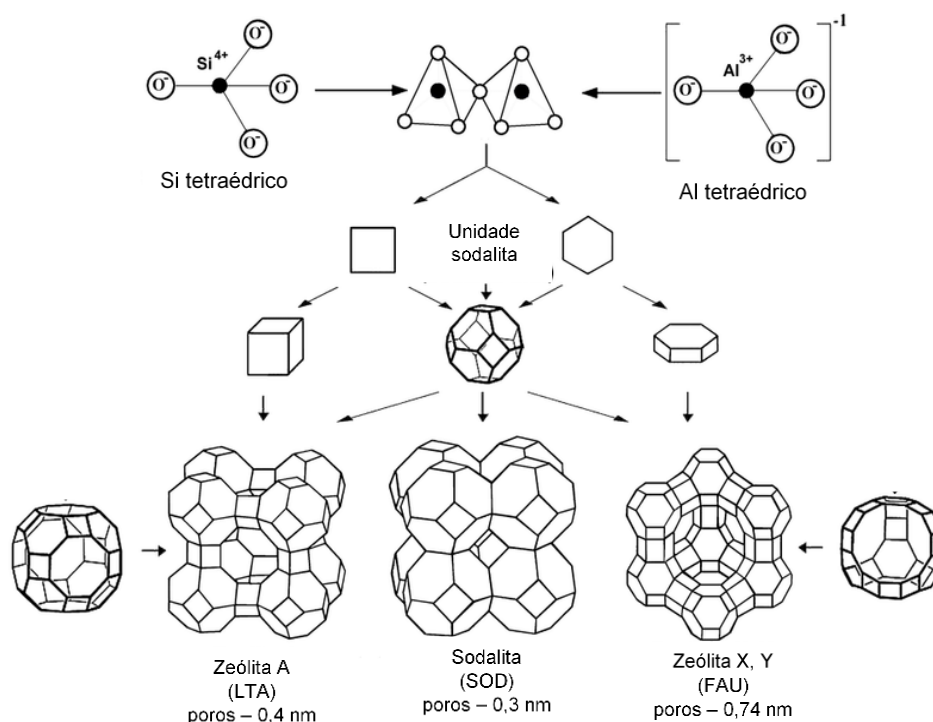


Figura 2 - Estrutura de construção primária (tetraedros TO_4) que interagem para formar blocos estruturais de geometria diversa que se organizam para formar as estruturas que se conhece atualmente Fonte: *adaptação* [20]

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].

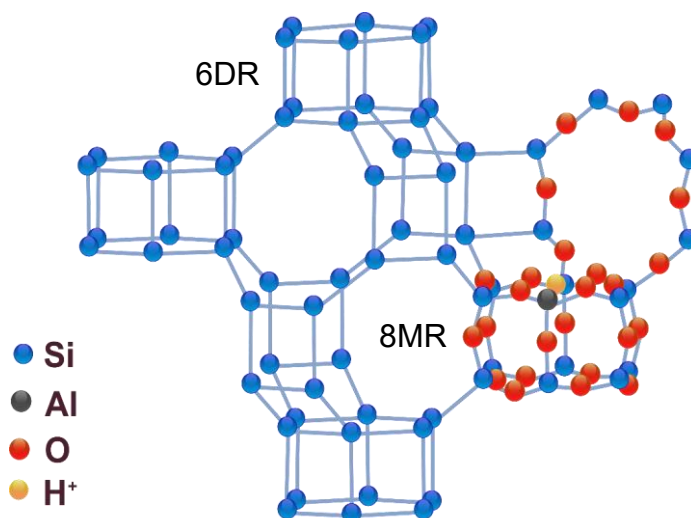


Figura 3 - Ilustração da estrutura da chabazita com a exemplificação (a direita) de localização dos elementos constituintes da rede zeolítica. Os anéis 8MR e anéis duplos 6MR (D6R) são indicados à esquerda. Os átomos de Si, Al e/ou P aparecem em azul, com átomos de oxigênio (em vermelho) omitidos para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

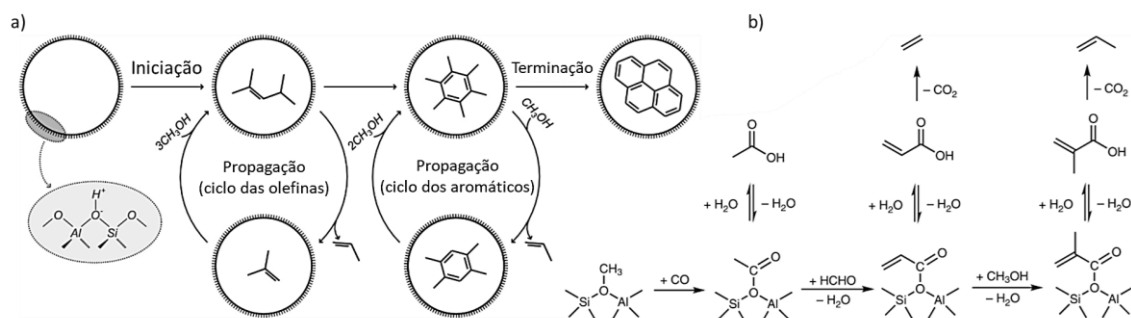
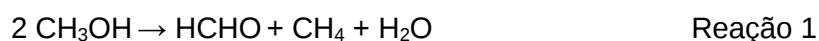


Figura 4 - a) Mecanismo de formação dos hidrocarbonetos na conversão do metanol utilizando zeólitas, exemplificando os processos de iniciação, propagação e terminação. b) Esquema explicando a formação do mecanismo direto envolvendo as espécies de CO e HCHO *Fonte adaptação de Hwang e Bhan [32] e Lercher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

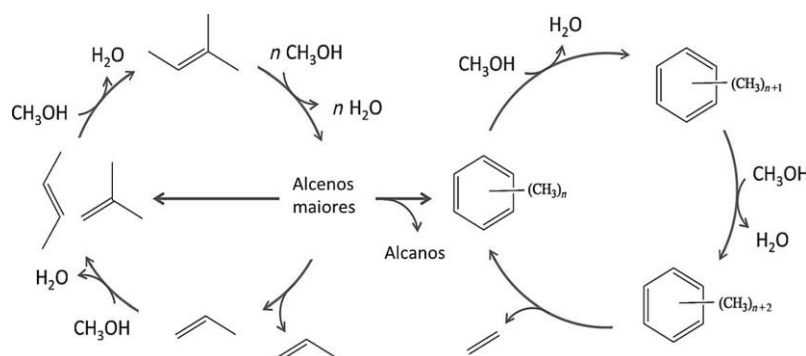


Figura 5 - Exemplificação do mecanismo indireto, com os ciclos das olefinas e dos aromáticos, que ocorre durante o processo de propagação na formação de hidrocarbonetos na conversão do metanol. Fonte: *adaptação de OLSBYE et al. [39]*.

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

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

2.1 Introdução

Eteno e propeno estão entre algumas das matérias-primas mais produzidas na indústria petroquímica. O grande interesse por essas moléculas se deve à sua capacidade em atuar como blocos de construção para produção de produtos com maior valor agregado [1-3]. Aproximadamente 95% da produção mundial de eteno e 60% de propeno são produzidos por meio do craqueamento térmico ou a vapor [5]. Contudo, diante da finitude das reservas fósseis, um movimento global para obtenção dessas matérias-primas por processos renováveis ganhou força [3]. Uma das soluções que tem surgido nas últimas décadas é a conversão de álcoois de cadeia curta, como o metanol, nas olefinas de interesse. O primeiro relato de sucesso se deu no ano de 1977, quando a *Mobil Oil Corporation* anunciou a produção de compostos C_2 - C_{10} utilizando zeólitas como catalisador [6]. Ainda que a atenção inicial do processo desenvolvido tenha sido a produção de gasolina (C_8), consolidando o processo *MTG*, os indícios da coprodução de olefinas leves motivaram o desenvolvimento e consolidação do processo metanol-olefina *MTO*.

O sucesso da conversão catalítica do metanol em olefinas leves utilizando as zeólitas como catalisador, está relacionado com o efeito marcante do confinamento de reagentes, produtos e intermediários de reação no diâmetro de poros menor que 10 nm. Isto porque as dimensões nanométricas impactam nas propriedades das moléculas, que diferem daquelas observadas em meios macroscópicos. No menor desses sistemas, como nas zeólitas, metade ou mais das moléculas confinadas são encontradas na camada interfacial fluido-sólido. Assim, as propriedades resultantes são fortemente influenciadas, se não determinadas, pela superfície que interage com o sólido causando modificações por meio de interações químicas. Portanto, o desempenho catalítico da reação *MTO* depende da formação de intermediários orgânicos confinados nos poros das zeólitas que possuem dimensões próximas ao tamanho das moléculas.

O aparecimento desses intermediários orgânicos faz parte do mecanismo conhecido como piscina de hidrocarbonetos (*hydrocarbon pool - HP*) [7]. Sua formação depende de um período de indução de apenas alguns minutos e é composto por aromáticos de diferentes tamanhos. Esses aromáticos sofrem alquilação com o metanol e posterior craqueamento, formando as olefinas desejadas. As espécies do HP envolvem compostos aromáticos com até quatro anéis aromáticos (como antraceno e pireno). Estas etapas requerem altas temperaturas e ocorrem na presença de sítios *BAS*. Infelizmente, os *HPs* também podem evoluir rapidamente para hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (*PAHs*) superiores através do mecanismo de ciclização e reticulação, levando ao entupimento dos poros e consequente perda de atividade

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

catalítica. Essas espécies carbonáceas depositadas no interior dos poros são responsáveis pela desativação do catalisador quando presentes em excesso.

Uma vez conhecida a principal causa da desativação, entender como as espécies *HP* evoluem para “espectadoras” ou “espécies catalíticas ativas” ainda é uma lacuna importante na reação *MTO*. Aqui, a avaliação da reação *MTO* e das espécies de coque associadas realizadas sob diferentes temperaturas (de 190 a 450 °C) permitiu-nos acompanhar com mais precisão como os *HPs* evoluem e como a estrutura do catalisador influencia a atividade catalítica na reação do *MTO*.

2.2 Experimental

2.2.1 Síntese da zeólita SSZ-13

As zeólitas SSZ-13, de razão Si/Al = 20, foram obtidas por síntese hidrotérmica conforme descrito anteriormente [8], com algumas alterações, como o emprego da agitação por tombamento. A composição molar da mistura de síntese foi 10 Na₂O : 2,5 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 4400 H₂O : 20 TMAda⁺OH⁻. Para preparar 50 g de uma mistura de síntese, 0,44 g de hidróxido de sódio (NaOH Sigma-Aldrich) e 11,70 g de hidróxido de N, N,N-trimetil-1-adamantilamônio (TMAda⁺OH⁻, ZeoGenTM SDA 2820, Sachem Inc.) foram dissolvidos em 34,20 mL de H₂O deionizada, respectivamente. Após, foram adicionados 0,26 g de hidróxido de alumínio (Al(OH)₃.H₂O 53.5 wt% Al₂O₃ Sigma-Aldrich) e agitados por 30 min. Posteriormente, 3,33 g de sílica pirogênica (SiO₂ partícula 0,2 – 0,3 µm Sigma-Aldrich) foram adicionados lentamente e a mistura final foi agitada mecanicamente (250 rpm) por 4 h. A mistura (pH ≈ 13,5) foi transferida para autoclaves e submetida a tratamento hidrotérmico a 160 °C por 96 h sob pressão autógena e agitação por tombamento (30 rpm). O sólido resultante (faixa de pH de 11,4 a 11,8) foi lavado com H₂O deionizada e depois centrifugado várias vezes para remover os agentes direcionadores de estrutura orgânica adsorvidos. A amostra foi seca em estufa a 80 °C por 24 h. Uma porção de amostra seca foi calcinada a 550 °C por 8 h com rampa de aquecimento de 2 °C/min para remover o agente direcionador de estrutura orgânica. Uma porção da zeólita calcinada foi submetida a tripla troca iônica com solução de NH₄NO₃ (0,1 mol.L⁻¹) por 1 h, lavada com H₂O deionizada e seca a 80 °C por 24 h. As zeólitas trocadas com NH₄⁺ foram calcinadas a 500 °C por 2 h para decompor os íons NH₄⁺ e obter a forma ácida do material.

2.2.2 Caracterização do material

O padrão de difração de raios-X (DRX) das amostras sintetizada foi registrado em um sistema Rigaku Miniflex 600, com radiação Cu Kα (40 kV, 15 mA) e aquisição 2θ

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

na faixa de 3 a 40 ° com passo de 0,02 °. A estrutura CHA do material foi confirmada por meio do método Rietveld e do *software* TOPAS 4.2 utilizando o CIF apresentado na base de dados IZA

A morfologia do cristal foi determinada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) usando um microscópio JEOL JSM 7500F. As amostras foram depositadas em uma fita de carbono em porta-amostras de alumínio e recobertas com carbono

A análise química para determinar a razão molar global de Si/Al da zeólita H-SSZ-13 foi determinada por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP - OES, Avio® 200, PerkinElmer). As amostras foram digeridas com ácido por meio da suspensão de 100 mg da zeólita calcinada em 1 mL de água destilada, seguido pela adição de aproximadamente 0,1 mL de ácido sulfúrico concentrado e 1 mL de ácido fluorídrico a 40 % m/m. A suspensão foi aquecida a 100 °C durante 2 h, e a amostra resultante foi diluída com 100 mL de água desionizada. [9].

As isotermas de fisissorção de nitrogênio foram usadas para determinar o volume de microporos das amostras. Foi usado um equipamento Micromeritics ASAP 2010 que realizou as medidas a 77 K. As amostras foram degaseificadas sob vácuo a 200 °C por 12 h. O volume de microporos dos catalisadores foi obtido pelo método t-plot utilizando a equação de Harkins-Jura.

A dessorção de amônia a temperatura programada foi usada para quantificar a acidez total do catalisador. A amônia dessorvida foi quantificada utilizando um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum Prisma Plus EMQ modelo 220. No experimento, 200 mg de amostra foi submetida a um fluxo de hélio (60 mL.min⁻¹) a 300 °C durante 1 h, para a limpeza da superfície, e em seguida resfriado até 100 °C. A essa temperatura, a amostra foi exposta a um fluxo de 60 mL.min⁻¹ de 1% NH₃/99% He durante 1 h para a adsorção da amônia. Após isso, a amostra foi submetida a purga em um fluxo de He (60 mL.min⁻¹) durante 2 h ainda a 100 °C, para a retirada do NH₃ fisissorvido. Finalmente, a amostra foi aquecida de 100°C a 500°C a uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ sob fluxo de He (60 mL.min⁻¹), para a dessorção da amônia.

2.2.3 Teste Catalítico

A atividade catalítica da zeólita na forma ácida, H-SSZ-13, foi avaliada para a conversão de metanol em um sistema de referência de micro atividade (PID Eng & Tech). A reação foi realizada utilizando 100 mg da amostra suportada em um reator de vidro de leito fixo colocado dentro de uma caixa quente a 180 °C para garantir uma reação de fase de vapor em modo contínuo à pressão atmosférica. Os testes foram

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

realizados a 190 °C, 210 °C, 230 °C, 250 °C, 270 °C, 290 °C, 320 °C, 350 °C, 400 °C e 450 °C (para análise da evolução do coque para intermediários ativos na produção de olefinas e o papel da estrutura da zeólita) durante 2 h usando uma vazão volumétrica de metanol (Sigma-Aldrich, 99,5%) de 0,100 mL min⁻¹. A vazão de nitrogênio de 30 mL min⁻¹, utilizada como gás de arraste, assegurou que os reagentes e produtos fossem eluidos de forma homogênea e eficiente através do leito catalítico. Essa condição de reação garante que a avaliação catalítica seja estudada em uma condição não desativante. Os produtos da reação fluíram do reator através de uma válvula que a cada 5 min injetava os produtos vaporizados em um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC-2014. O sistema de análise consistiu em uma coluna *crossbond* Shimadzu *SH-RTx-1*, revestida com uma película de 5 µm de 100% dimetil polisiloxano, 30 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno, temperatura de análise de 70 °C, e um detector de ionização de chama. Os tempos de retenção para os compostos observados foram obtidos através da injeção de compostos puros. As seletividades foram calculadas pela quantificação dos produtos obtidos por comparação com as curvas de calibração. Os resultados foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados. Após as reações, o catalisador permaneceu no reator por 15 min sob vazão de nitrogênio para garantir a dessorção dos compostos fisissorvidos.

2.2.4 Caracterização do material após reação

O padrão de difração de raios-X (DRX) das amostras após reação foi registrado em um sistema Rigaku Miniflex 600, com radiação Cu K α (40 kV, 15 mA) e aquisição 2 θ na faixa de 3 a 40 ° com passo de 0,02 °. A estrutura CHA do material foi confirmada por meio do método Rietveld e do *software* TOPAS 4.2 utilizando o *CIF* apresentado na base de dados IZA

Os catalisadores após a reação foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA). As amostras foram inicialmente mantidas a 100 °C por 1 h para eliminação de água, em uma vazão de 100 mL min⁻¹ de ar sintético, em seguida foram aquecidas com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ na faixa de 100 - 850 °C, utilizando um equipamento SDT Q600 V20.9.

As isotermas de fisissorção de nitrogênio foram usadas para determinar o volume de microporos das amostras após a reação. Foi usado um equipamento Micromeritics ASAP 2010 que realizou as medidas a 77 K. As amostras foram degaseificadas sob vácuo a 80 °C por 12 h.

A liberação dos componentes carbonáceos ocluídos nos poros do catalisador ocorreu pela dissolução da zeólita à temperatura ambiente com 1 mL de H₂O e 1 mL de

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

HF por 15 min, tempo esse suficiente para destruir a estrutura zeolítica, mas não atacar os compostos carbonáceos [10,11], seguida de neutralização com aproximadamente 1,9 g de bicarbonato de sódio. Posteriormente, o coque foi extraído utilizando um funil de separação contendo 20 mL de diclorometano e 20 mL de H₂O e, em seguida, analisado em um *Agilent GC-MS*, Cromatógrafo a Gás Modelo 7890 e Espectrômetro de Massa Modelo 5977, operado no modo EI na faixa de varredura de 70 eV de m / z 33-400. As temperaturas do injetor GC e da fonte MS foram 310 e 280 ° C, respectivamente. Os compostos foram analisados em uma coluna capilar *HP-5MS* (Comprimento = 30 m, ID = 0,25 mm, df = 0,25 µm). A temperatura do forno GC foi programada de 80 ° C (etapa isotérmica de 3 min) a 270 ° C na taxa de aumento de 5 °C.min⁻¹ e, finalmente, a 300 ° C na taxa de aquecimento de 30 °C.min⁻¹, com uma etapa isotérmica final a 300 ° C por 3 min [12]. Os compostos foram identificados usando a biblioteca *NIST*.

2.2.5 Cálculos Teóricos

Para a realização dos cálculos teóricos baseados no campo de força clássico foi utilizado o *software Avogadro* (editor molecular avançado) desenvolvido pela sourceforce.

2.3 Resultados e Discussões

2.3.1 Caracterização do material

Como esperado, o procedimento de síntese utilizando agitação por tombamento acelerou o tempo de síntese e gerou partículas menores. O padrão de difração de raios X, Anexo A1, para a amostra sintetizada revelou um padrão característico da zeólita de topologia CHA, sem fases simultâneas ou contaminantes amorfos. As propriedades texturais e físicas da zeólita ácida H-SSZ-13 revelaram que o catalisador apresentou o comportamento típico de um material microporoso puro, Anexo A2, com isotermas do tipo I, com volume de microporo de 0,26 cm³/g e tamanho de partícula pequeno (~ 0,8 µm). O menor tamanho de partícula é altamente desejável para processos catalíticos, uma vez que a diminuição dos cristais atrasa significativamente a desativação do catalisador. A análise química também revelou que a proporção molar Si/Al da amostra sintetizada foi de 21, valor esse próximo ao valor teórico utilizado no protocolo de síntese. O perfil da curva *TPD-NH₃*, Anexo A3, mostra que o catalisador H-SSZ-13 apresentou dois picos de dessorção, o que é uma consequência direta da amônia quimicamente adsorvida aos sítios ácidos do catalisador. O primeiro pico refere-se à dessorção de amônia em temperaturas mais baixas em locais ácidos fracos, enquanto o segundo refere-se à dessorção de amônia em locais ácidos fortes. A quantificação de

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

ambos os picos leva a um total de 700 mmol $\text{NH}_3\cdot\text{g}^{-1}$ de catalisador, o que está próximo da quantidade estequiométrica esperada de sítios ácidos.

2.3.2 Testes Catalíticos

A avaliação da conversão do metanol em diferentes temperaturas possibilitou compreender como as espécies orgânicas do *HP* se transformam nas espécies ativas que formam as olefinas. No entanto, antes de aprofundar as possíveis etapas da reação, como a formação das espécies ativas e o comportamento da estrutura cristalina da zeólita em diferentes temperaturas de reação, é crucial destacar as três regiões distintas observadas durante a conversão do metanol, Figura 6. Estas regiões, nomeadas como: a região *DME*, regiões do grupo A e do grupo B, fornecem uma estrutura clara à nossa discussão. Cada ponto experimental da Figura 6 corresponde a um novo experimento com uma amostra nova, garantindo que a quantidade de coque formada em cada experimento de 2 horas não interfira na interpretação do próximo experimento.

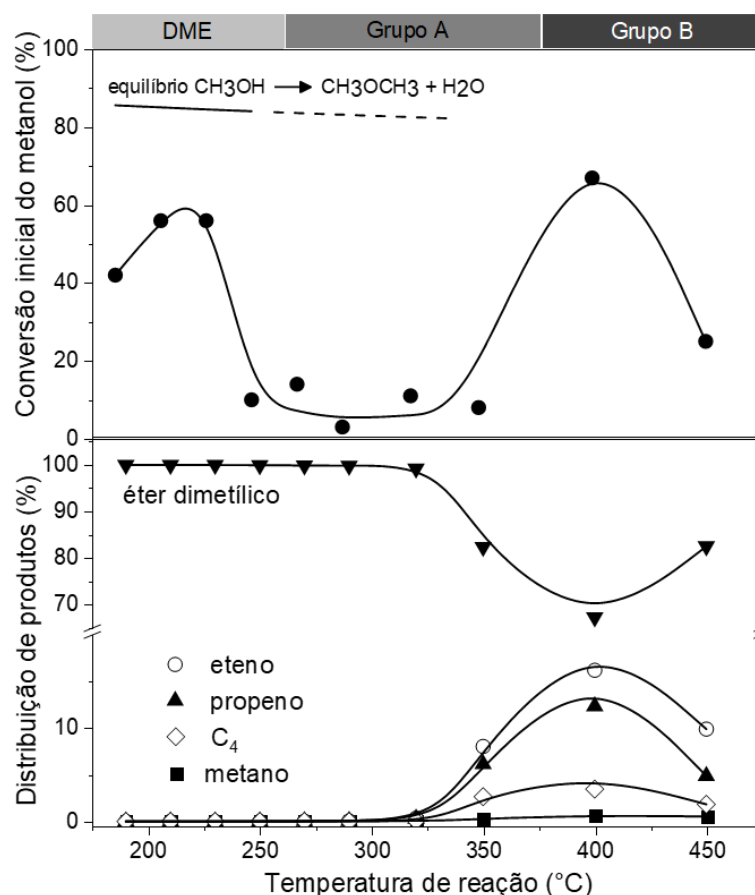


Figura 6 - Conversão inicial do metanol para as diferentes temperaturas de reação e distribuição dos produtos observada ao longo do processo catalítico no catalisador SSZ-13. Cada ponto experimental corresponde a um novo experimento com uma nova amostra de catalisador

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

Na faixa de temperatura de 190 a 210°C, o único produto da reação foi *DME*. A análise do catalisador após reação revelou que a zeólita manteve as características do catalisador puro, como a estrutura cristalina e o volume dos microporos, Anexos A1 e A2. Uma quantidade insignificante de materiais carbonáceos ocluídos nos poros do catalisador foi observada nesta faixa de reação. A análise destes resultados nos leva à primeira observação deste estudo: o fenômeno que controla esta região está associado ao efeito de confinamento presente nas zeólitas. Isso ocorre porque os poros ou cavidades desses materiais, tratados na literatura como vazios microporosos [13,14], são capazes de confinar, ou seja, “aprisionar” intermediários reativos ou estados de transição através de interações de van der Waals. Esses vazios garantem o ajuste perfeito para uma determinada etapa elementar (seja através da formação de intermediários ou da formação de estados de transição) através da solvatação, de modo que essas moléculas adsorvidas e a parede da zeólita tendem a aumentar mutuamente suas interações van der Waals e/ ou interações de ligações de hidrogênio através de mudanças conformacionais, resultando em modificações nas propriedades catalíticas e minimização da energia livre de Gibbs. Em reações que ocorrem em baixas temperaturas, como a desidratação do metanol, esse ajuste torna-se preferencial porque ao analisar o efeito de confinamento do ponto de vista termodinâmico, a contribuição dos ganhos entálpicos supera as perdas entrópicas que ocorrem de forma simultânea. Isto não é verdade quando a temperatura de reação é elevada e os ganhos entrópicos começam a se sobressair sobre os entálpicos [15-17]. Porém, é importante ressaltar que esta capacidade de capturar e estabilizar esses intermediários através de interações que as zeólitas apresentam não é responsável, pelo menos não diretamente, pela quebra ou formação de ligações químicas. Laura *et al.* mostraram que embora os intermediários zeolíticos apresentassem uma acidez considerável (o *BAS* forte já era evidente para a amostra de 10 h), eles não apresentavam uma conversão considerável de metanol até que a estrutura da zeólita fosse consolidada, de modo que as cavidades microporosas desses materiais, em combinação com a acidez, fossem responsáveis pela atividade catalítica. [18]

A reação com metanol a 230 °C resultou em uma conversão próxima de 60%, sendo o *DME* o único produto observado. Isso levou a uma perda de peso de 6% na curva *TGA* do catalisador utilizado, Figura 7a. Esta significativa perda de peso a 230 °C indica a formação das primeiras espécies de precursores de coque, ressaltando o papel crítico do controle de temperatura nas reações catalíticas. Todas essas espécies pertencem a cicloalcanos, ou seja, são espécies que não possuem tamanho e conformação suficientes para obstruir os poros do catalisador, permitindo que o metanol

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

continue se difundindo no interior do material, como visto na Figura 8, na qual o dimetil adamantano (uma das espécies de cicloalcano identificadas em o catalisador após reação a uma temperatura de 230°C) tem uma energia de interação com a cavidade CHA de aproximadamente -200 kJ/mol. No entanto, estas espécies também são incapazes de iniciar o *HP*, que é o responsável por gerar as espécies ativas para a produção de olefinas (distribuição de produtos referentes a olefinas leves insignificantes).

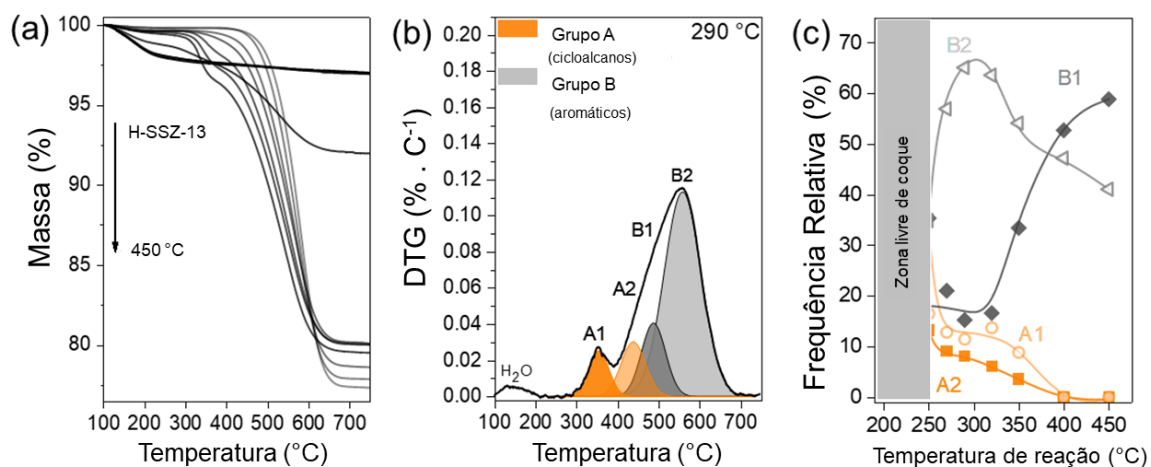


Figura 7 - (a) resultados de TGA de catalisadores SSZ-13 puros e após reação, (b) decomposição das curvas DTG e (c) evolução de compostos cicloalcanos saturados (compostos do grupo A, A1 + A2) e compostos aromáticos (compostos do grupo B, B1 + B2).

Progredindo para temperaturas mais elevadas, observa-se um comportamento diferente. O catalisador na faixa de temperatura de 250 a 320 °C apresenta uma queda significativa na conversão para 10%, acompanhado de formação muito baixa de olefinas. Somos levados a crer que a principal causa desta queda abrupta é a obstrução dos poros do catalisador e a consequente queda na acessibilidade do metanol aos sítios ativos. As isothermas de adsorção de nitrogênio, Anexo A2, mostram que os poros do catalisador foram consideravelmente obstruídos para reações acima de 250 °C, não existindo assim mais poros disponíveis para que o processo de difusão ocorra. Contudo, a principal razão para a baixa atividade catalítica é a baixa reatividade das espécies de coque formadas. Isto é especialmente verdadeiro porque as espécies orgânicas observadas para esta faixa de temperatura compreendem uma mistura de cicloalcanos e compostos aromáticos, como mostrado na Figura 8. No entanto, estes compostos aromáticos, que em sua maioria apresentam bastante ramificação, possuem estruturas responsáveis por ocupar completamente a cavidade da zeólita, evitando que o processo

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

de metilação ocorra continuamente, suprimindo a formação de compostos ativos e resultando na rápida desativação do material, são diferentes dos compostos aromáticos encontrados no catalisador que atuam na formação de olefinas leves em temperaturas mais elevadas. Yuan et al. [19] e Wei et al. [20] investigaram a reação de conversão de metanol e a deposição de coque sobre o catalisador SAPO-34 em alta temperatura. Os resultados mostraram que as espécies orgânicas encontradas eram principalmente espécies aromáticas constituídas pela união de outros anéis.

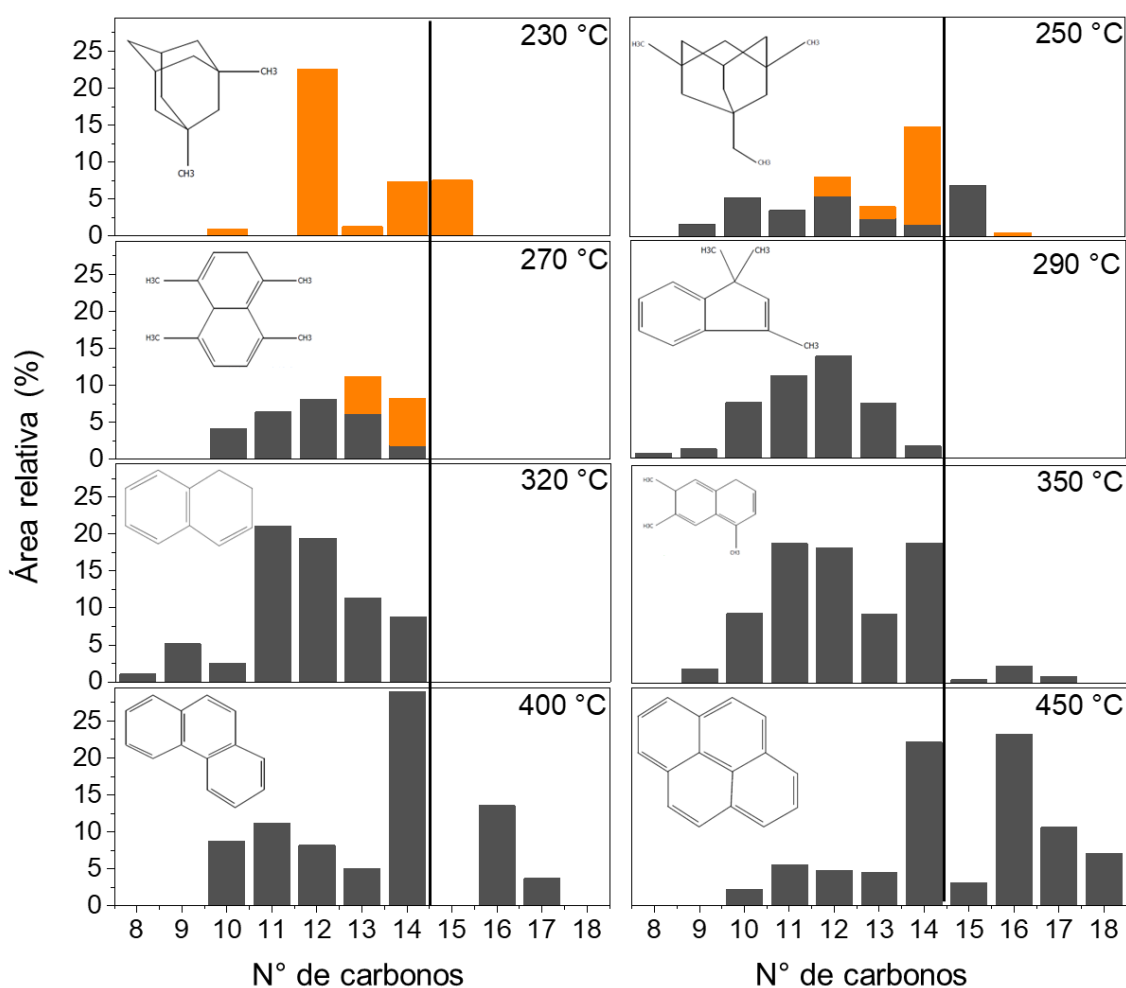


Figura 8 - Classificação dos compostos identificados no GC-MS de acordo com o número de átomos de carbono.

Para reações conduzidas acima de 350-450 °C, a conversão do metanol aumenta novamente e surge a produção de olefinas leves, especialmente a 400 °C. A temperatura de 350°C é a temperatura central para a formação das espécies ativas de coque. Essa afirmação é baseada nos resultados do DTG da Figura 7c que revelaram

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

uma diminuição significativa na intensidade dos componentes A1 e A2 (relacionados aos compostos cicloalcanos saturados), seguida por um aumento nos componentes B1 e B2 (relacionados aos compostos aromáticos). Florindo et al. [11] mostraram em um trabalho recente que as espécies encontradas em catalisadores H-SSZ-13 após reação que são capazes de produzir olefinas leves são os compostos aromáticos, constituídos principalmente por três e quatro anéis, o que justifica a evolução dos compostos orgânicos observada para as temperaturas de 400 e 450°C. Ainda assim, com todas essas explicações plausíveis para a formação de todos os produtos observados e até mesmo para o processo de desativação, permanecia uma dúvida: como é possível um processo de difusão ocorrer em uma zeólita de poros tão pequenos sem que grandes mudanças fossem observadas nos padrões de difração após reação?

Para tentar responder essa dúvida que permanecia, os catalisadores após reação tiveram seus padrões de difração submetidos a refinamento de Rietveld, além de ter sido realizado um estudo teórico. Os resultados obtidos pelo refinamento da estrutura cristalina indicaram uma pequena diminuição na intensidade do pico principal da estrutura e uma pequena alteração no eixo a (com valor máximo de 0,2% para a T= 350 °C) e uma maior alteração no eixo c (valor máximo de 2,14% para T= 450 °C), como mostra a figura 9. Comumente, a diminuição da intensidade dos difratogramas, assim como um possível alargamento da base dos picos estão associados a perda de cristalinidade do material devido a processos extrínsecos a esse estudo. Contudo, quando esses materiais são submetidos a reações do tipo *MTO*, essa diminuição de intensidade pode estar associada, num primeiro momento, ao progresso da reação e ao acúmulo de coque na estrutura como sugerem estudos realizados por D.S. Wragg et al., [33-36].

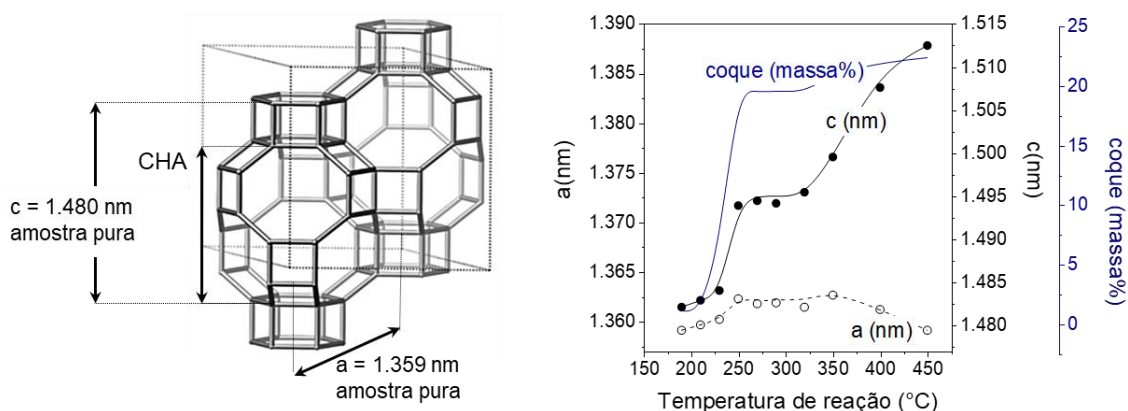


Figura 9 - Estrutura cristalina do catalisador de estrutura CHA e a variação dos parâmetros a e c em função da formação de coque no catalisador.

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

Enquanto os cálculos teóricos nos indicaram que a expansão observada no eixo *c* se deve ao aumento da energia de interação dos compostos orgânicos com a zeólita; isto é, quanto maior a estrutura orgânica, maior a energia de interação, Figura 10. A inversão ocorre e um novo processo de desativação é observado quando compostos com 5 anéis aromáticos são formados, ocorrendo uma expansão abrupta no eixo *c* e uma repulsão da estrutura com a molécula confinada.

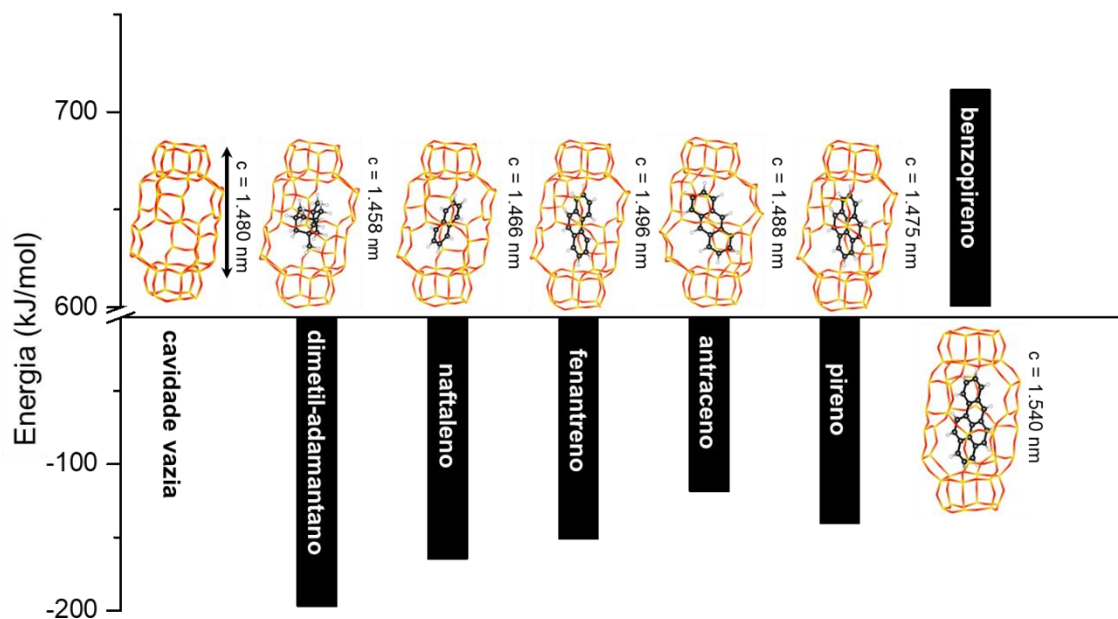


Figura 10 - Energias e a correspondente distância no eixo “c”, resultantes do cálculo de campo de força clássico para os compostos orgânicos ocluídos na cavidade chabazita identificados na análise GC-MS.

2.4 Conclusão

O estudo da evolução dos intermediários na reação *MTO* foi realizado buscando entender quais fenômenos estavam envolvidos e como a estrutura do catalisador influencia na obtenção das olefinas leves. A partir da avaliação catalítica para o material sintetizado, foi possível observar três regiões com comportamentos distintos, em que cada uma delas destaca diferentes características que o catalisador pode apresentar. A avaliação permitiu entender também quais os critérios determinantes para atingir a produção das olefinas. Uma junção entre a temperatura ideal, com distribuição de espécies *HP* adequadas e os ajustes que a própria estrutura cristalina se submete são fundamentais para o sucesso da reação.

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, *CHEMPHYSICHEM*. 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.

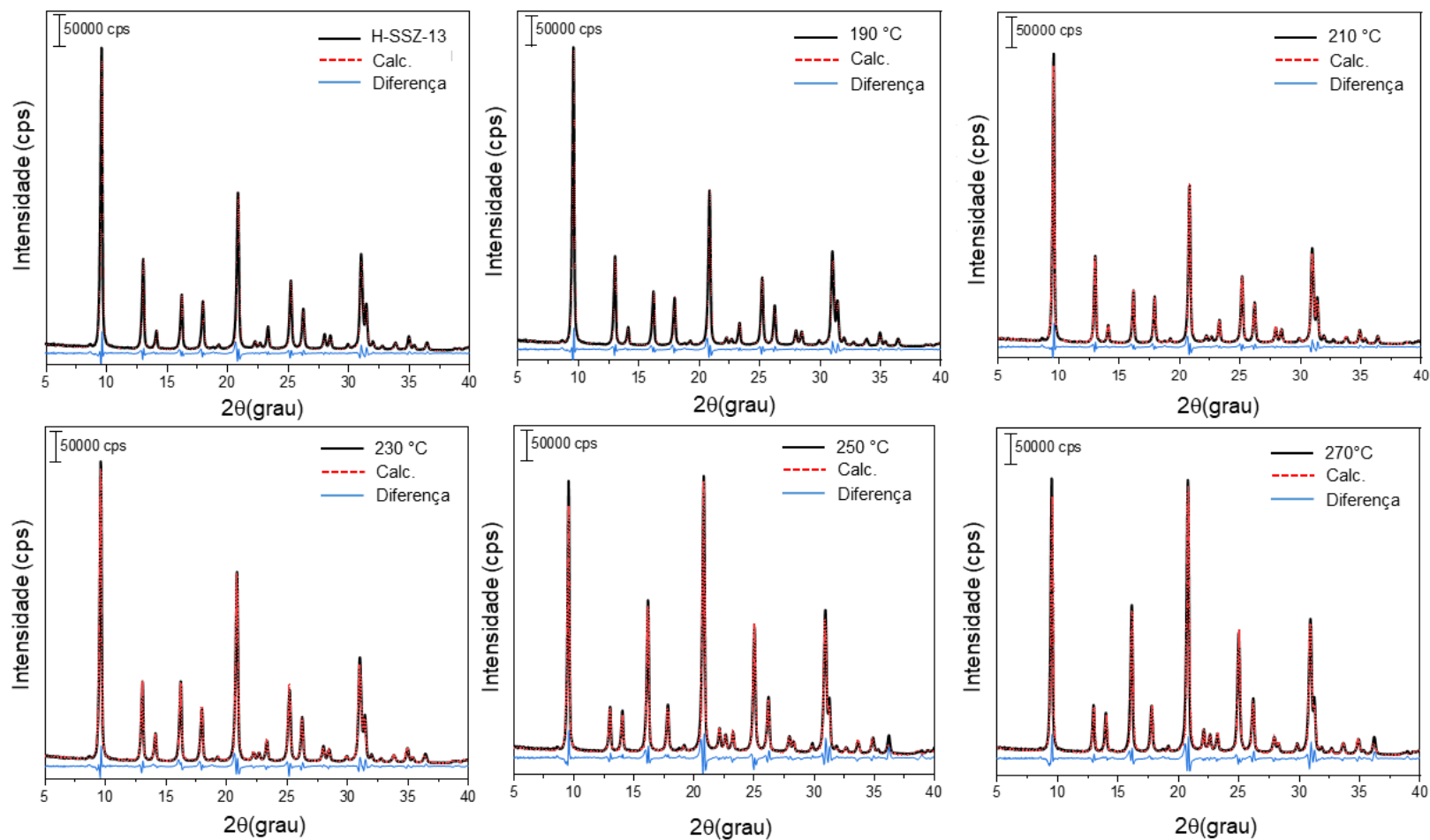
Capítulo 2: Evolução de intermediários ativos nas reações do metanol utilizando a zeólita chabazita

- 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.

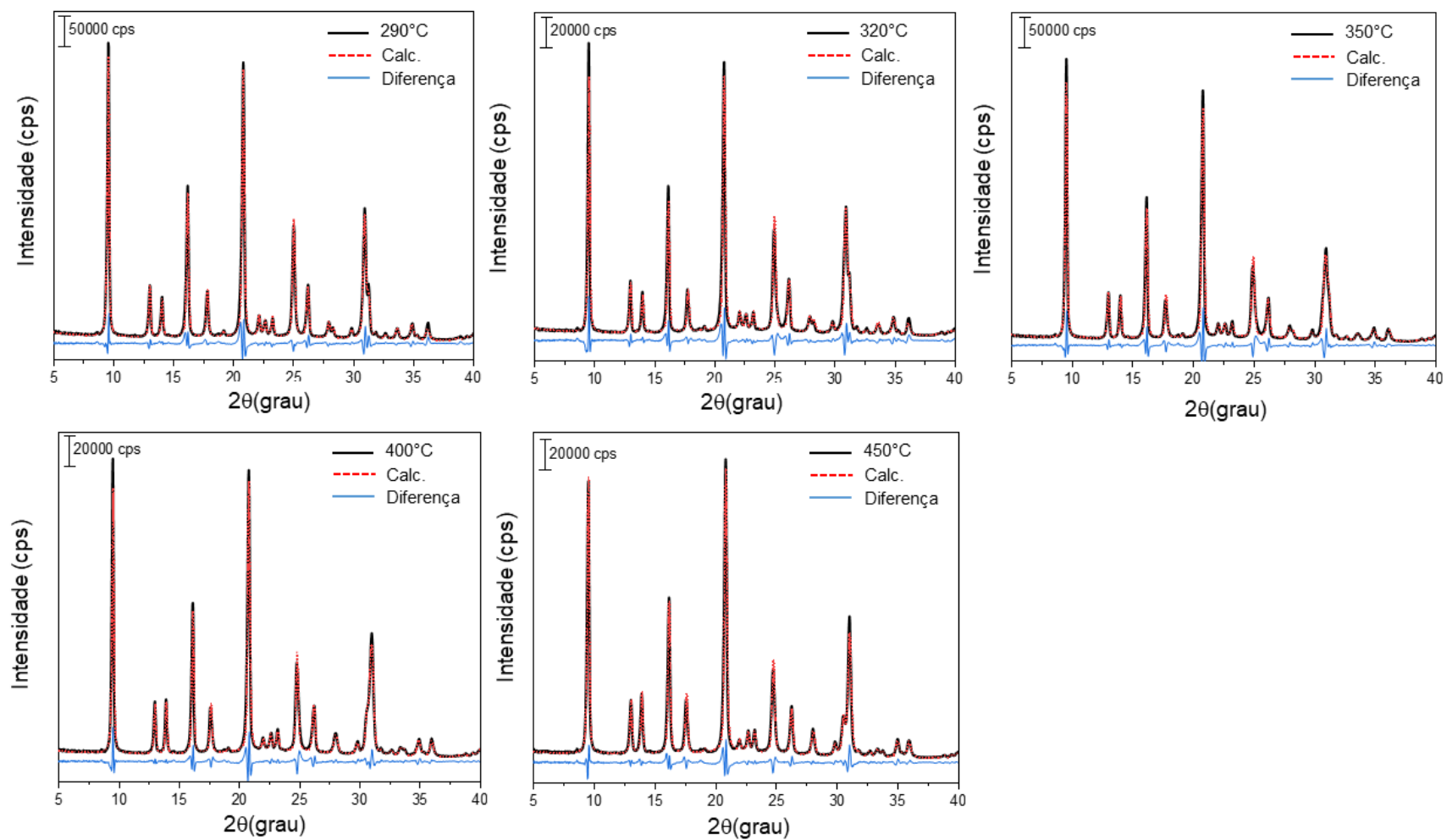
Capítulo 2: Evolução de intermediários ativos nas reações do metanol utilizando a zeólita chabazita

Anexos

Anexo A1 Difratomogramas de raios X dos catalisadores após reação refinados pelo método de Rietveld.

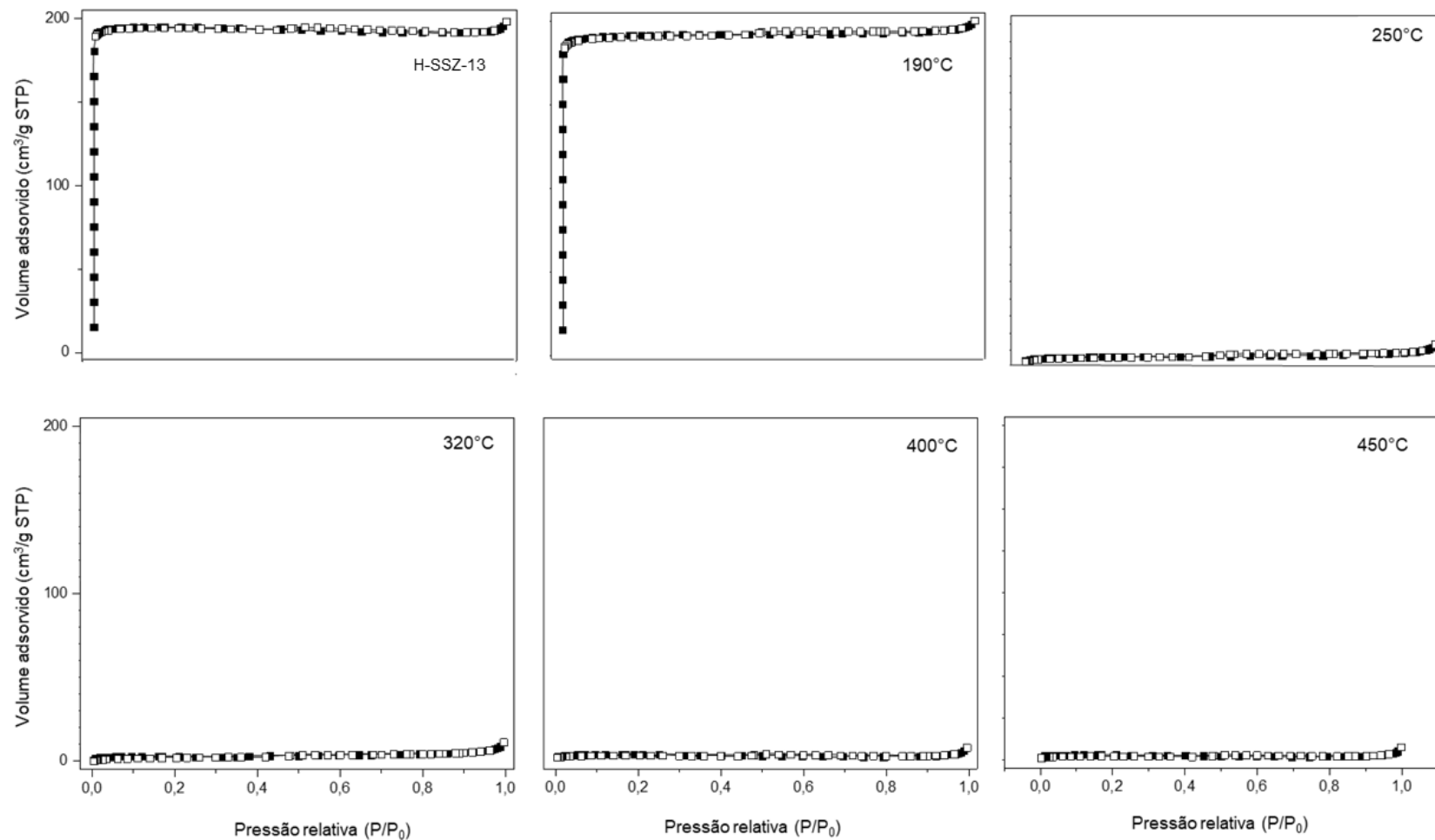


Capítulo 2: Evolução de intermediários ativos nas reações do metanol utilizando a zeólita chabazita



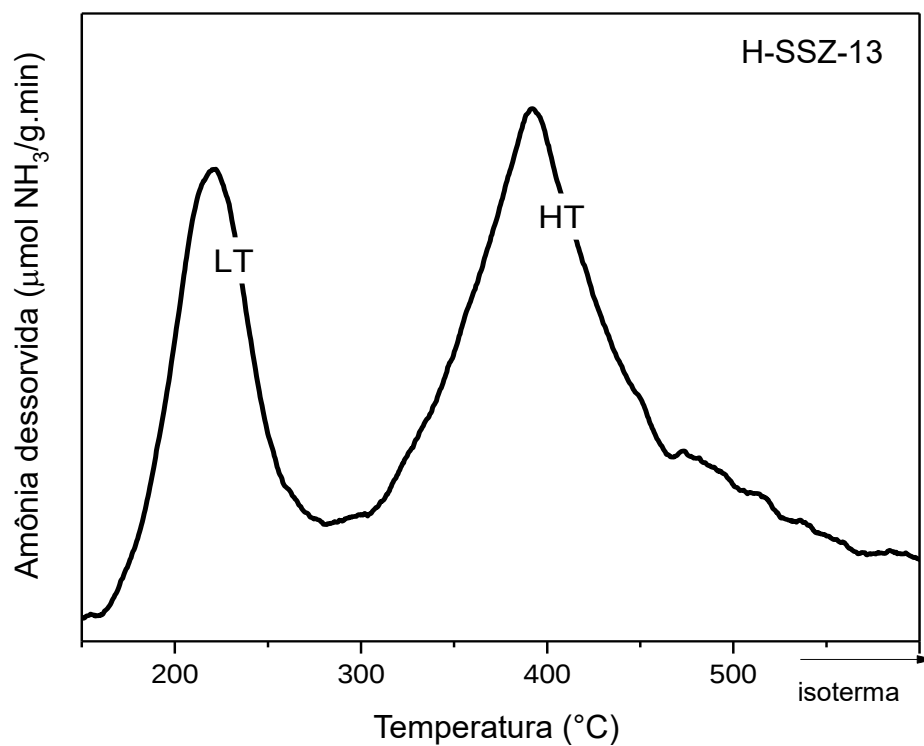
Capítulo 2: Evolução de intermediários ativos nas reações do metanol utilizando a zeólita chabazita

Anexo 2 Isotermas de fisissorção para a amostra sintetizada e após as reações com o metanol a diferentes temperaturas.



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

Anexo 3 Curva de TPD-NH₃ para a amostra sintetizada



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

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

3.1 Introdução

Aluminossilicatos cristalinos microporosos bem definidos, as zeólitas apresentam ampla utilização como catalisadores sólidos [1,2], com aplicações em diversos processos industriais devido à sua atividade, seletividade catalítica, alta área específica, estabilidade térmica e sítios ácidos [3]. A estrutura da chabazita (CHA) compreende uma cavidade de 1,1 x 0,67 nm, acessada através de um pequeno anel de 8 membros com tamanho de poro de 0,38 nm [4]. SSZ-13 é uma zeólita do tipo CHA com alto teor de sílica que possui excelente desempenho catalítico para converter vários produtos químicos, como redução de NOx em N₂ [5], metano em metanol (devido à troca de íons de cobre como espécies oxo), e metanol em olefinas (denominada reação MTO) [6]. A reação MTO atraiu grande interesse durante as últimas décadas porque é uma rota sustentável para obter olefinas leves [7]. A proporção significativa entre uma cavidade grande e uma entrada de poro pequeno, combinada com sítios de Brønsted, torna a estrutura altamente reativa. A estrutura CHA apresenta uma característica importante para a reação. A relação poro/cavidade é ideal para formar os intermediários orgânicos que iniciam o reservatório de hidrocarbonetos. No entanto, a janela de abertura dos poros da estrutura é pequena em comparação com o tamanho das moléculas orgânicas que podem ser formadas. Assim, o material não permite que moléculas maiores que os poros saiam do catalisador, prejudicando a difusão dos produtos devido ao crescimento excessivo de espécies de reservatórios de hidrocarbonetos "mortos". Portanto, as estruturas hierárquicas devem aumentar a seletividade e a estabilidade do catalisador. Uma gaiola ideal seria aquela que pudesse hospedar apenas as espécies ativas do reservatório de hidrocarbonetos, mas não os precursores de coque.

Apesar das propriedades únicas, as zeólitas puramente microporosas têm limitações em sua vida útil principalmente devido ao seguinte: i) formação de coque em reações catalisadas por ácido em fase gasosa, ii) restrições difusionais impostas por grandes cristais [8] e iii) acessibilidade prejudicada e transferência de massa limitada durante a catálise [9,10]. Assim, pesquisas sobre a criação de porosidade secundária em zeólitas microporosas e a modificação de suas propriedades químicas para potencializar as aplicações têm atraído muita atenção. Neste contexto, as zeólitas hierárquicas melhoram a acessibilidade aos sítios ativos, introduzindo mesoporos ou reduzindo o tamanho dos cristais [11]. Apresentam pelo menos dois níveis de porosidade (microporos e mesoporos) que criam uma textura de poros, mantendo a acidez e a cristalinidade [8]. A mesoporosidade pode ser intracristalina devido aos poros criados dentro dos cristais de zeólita ou intercristalina devido aos poros entre os cristais

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

de partículas de tamanho nanométrico [12]. Além disso, zeólitas hierárquicas apresentam sítios *BAS* na superfície externa devido à mesoporosidade introduzida que pode permitir o acesso de moléculas grandes e volumosas que não conseguem penetrar nos microporos comuns [13,14].

Dois métodos podem ser usados para criar zeólitas hierárquicas: de cima para baixo ou de baixo para cima. O método *top-down* inclui tratamentos pós-síntese, como desaluminação e dessilicação. A abordagem *bottom-up* geralmente usa modelos rígidos ou flexíveis [15]. O processo *bottom-up* introduz um sistema poroso mais extenso usando agentes direcionadores de estrutura secundários. Vários agentes direcionadores de estrutura secundária foram explorados para criar mesoporosidade em cristais de zeólita durante o tratamento hidrotérmico. Consequentemente, os mesoporos nas zeólitas SSZ-13 proporcionaram estabilidade na reação *MTO* devido à interconectividade entre micro e mesoporos [11]. Além disso, a SSZ-13 mesoporosa exibiu sítios ácidos na superfície externa, exibindo maior acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos [16] e estabilidade catalítica [17]. Outras estruturas zeolíticas também tiveram desempenho melhorado. Zeólitas mordenitas mesoporosas apresentaram mesoporos de alta qualidade sem impurezas de fase [18], melhorando as propriedades de difusão, reduzindo a formação de coque e aumentando a atividade catalítica na reação de craqueamento de *n*-heptano [19]. A mordenita hierárquica também exibiu altas superfícies de mesoporos, locais ácidos acessíveis, alta atividade para conversão de etanol em eteno [20] e atividade catalítica aumentada na benzilação de benzeno com álcool benzílico [21]. Zeólitas MFI hierárquicas apresentaram melhor desempenho catalítico na condensação de Claisen-Schmidt [22]. Portanto, a introdução de mesoporos em zeólitas levou a diversas propriedades, como maior vida útil do catalisador, maior acessibilidade, melhor utilização do espaço microporoso e formação prolongada de coque pelo aumento da área superficial [16]. No entanto, a compreensão dos caminhos de cristalização da zeólita ainda é um desafio que precisa ser enfrentado. Principalmente no que diz respeito à cristalização de zeólitas hierárquicas nas quais um agente direcionador de estrutura secundária é incorporado à mistura reacional, resultando em uma modificação na cinética da reação.

Neste trabalho, avaliamos o efeito da adição de diferentes quantidades de dimetiloctadecil[3-(trimetoxissilil)propil]amônio (*DMOAP*) ao longo do tempo para obter zeólitas SSZ-13 hierárquicas e correlacionar os mecanismos de cristalização com propriedades químicas, físicas e texturais. Além disso, as zeólitas foram avaliadas em reações em fase gasosa de metanol a éter dimetílico (*MTDME*) e metanol a olefinas (*MTO*) para avaliar o efeito do mesoporo na atividade catalítica.

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

3.2 Experimental

3.2.1 Síntese da zeólita SSZ-13 (CHA) microporosa e hierárquica

As zeólitas SSZ-13, de razão Si/Al = 20, foram obtidas por síntese hidrotérmica conforme descrito anteriormente [23], exceto pelo emprego de agitação por tombamento. Para preparar 50 g de uma mistura de síntese, 0,44 g de hidróxido de sódio (NaOH Sigma-Aldrich) e 11,70 g de hidróxido de N,N,N-trimetil-1-adamantilamônio (TMAda⁺OH⁻, ZeoGenTM SDA 2820, Sachem Inc.) foram dissolvidos em 34,20 mL de H₂O deionizada, respectivamente. Após, foram adicionados 0,26 g de hidróxido de alumínio (Al(OH)₃.H₂O 53,5 wt% Al₂O₃ Sigma-Aldrich) e agitados por 30 min. Posteriormente, 3,33 g de sílica pirogênica (SiO₂ partícula 0,2 – 0,3 µm Sigma-Aldrich) foram adicionados lentamente e a mistura final foi agitada mecanicamente (250 rpm) por 3 horas e 30 minutos em temperatura ambiente. Finalmente, a solução de cloreto de dimetiloctadecil[3-(trimetoxissilil)propil]amônio (DMOAP 42% wt% em metanol, Sigma-Aldrich) foi adicionado em diferentes quantidades e agitado durante 30 min. A composição molar da mistura de síntese foi 10 Na₂O : 2,5 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 4400 H₂O : 20 TMAda⁺OH⁻ : x DMOAP (onde x = 2, 4 e 8). As zeólitas preparadas sem DMOAP foram denominadas como estáticas ou tombamento de acordo com o método de síntese. As contendo DMOAP foram sintetizados por tombamento e denominadas DMOAP-2, DMOAP-4 e DMOAP-8 (o número corresponde à quantidade molar adicionada). A mistura (pH ≈ 13,5) foi vertida em autoclaves e submetida a tratamentos hidrotérmicos a 160 °C por diferentes períodos (de 0 a 96 h) sob pressão autógena e tombamento (30 rpm). Os sólidos resultantes (faixa de pH de 11,4 a 11,8) foram lavados com H₂O deionizada e depois centrifugados várias vezes para remover os agentes direcionadores de estrutura orgânica adsorvidos. As amostras foram secas em estufa a 80 °C por 24 h (referida como sintetizada, AS-SSZ-13). Uma quantidade de amostras secas sintetizadas por 96 h foi calcinada a 550 °C por 8 h sob fluxo de ar e taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹ para remover o agente direcionador de estrutura orgânica (aqui denominado Na-SSZ-13). Uma porção das zeólitas calcinadas foi submetida a tripla troca iônica com solução de NH₄NO₃ (0,1 mol.L⁻¹) por 1 h, lavada com H₂O deionizada e seca a 80 °C por 24 h (denominada NH₄-SSZ-13). As zeólitas trocadas com NH₄⁺ foram calcinadas a 500 °C por 2 h para decompor os íons NH₄⁺ e obter as formas protônicas (H-SSZ-13).

3.2.3 Caracterização dos materiais

O padrão de difração de raios-X (DRX) das amostras foi registrado em um sistema Rigaku Miniflex 600, com radiação Cu Kα (40 kV, 15 mA) e aquisição 2θ na faixa de 3 a 40 ° com passo de 0,02 ° e posteriormente refinados pelo método Rietveld

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

utilizando o *software* TOPAS 4.2 para quantificação das fases e obtenção dos parâmetros cristalinos utilizando o CIF apresentado na base de dados IZA. As medições de cristalinidade foram todas relativas à zeólita CHA em cada lote.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*) das amostras AS-SSZ-13 cristalizadas em tempos diferentes foi conduzida usando um espectrômetro Bruker Vertex 70 equipado com um detector de sulfato de triglicina dopado com L-alanina deuterada (*DLaTGS*). Os espectros foram adquiridos de 400 a 1200 cm^{-1} em modo de absorbância usando um acessório de refletância total atenuada (*ATR*) com resolução de 2 cm^{-1} . Cada espectro foi obtido com 128 varreduras à temperatura ambiente.

As análises termogravimétricas das zeólitas AS-SSZ-13 foram realizadas utilizando um Analisador Termogravimétrico (*TGA*, Q600 SDT, TA Instruments) sob fluxo de ar de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

A composição química das amostras Na-SSZ-13 digeridas foi determinada utilizando um Plasma Acoplado Indutivamente - Espectrometria de Emissão Óptica (*ICP-OES*, Avio® 200, PerkinElmer). As amostras foram digeridas suspendendo 100 mg da zeólita Na-SSZ-13 em 1 mL de água destilada, seguido por 0,1 mL de ácido sulfúrico concentrado e 1 mL de ácido fluorídrico a 40% em peso. A suspensão foi aquecida a 100 $^{\circ}\text{C}$ por 2 h, e a amostra resultante foi diluída em 100 mL de água deionizada.

A fisissorção de nitrogênio das zeólitas Na-SSZ-13 foi realizada a -196 $^{\circ}\text{C}$ utilizando um Analisador de Adsorção (Micromeritics, ASAP 2020). As zeólitas Na-SSZ-13 foram pré-tratadas a 210 $^{\circ}\text{C}$ sob vácuo por 20 h. A área de superfície externa, os volumes de micro e mesoporos foram calculados usando o método t-plot e a equação de Harkins-Jura. A distribuição média do tamanho dos poros foi calculada utilizando o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

A morfologia e o tamanho médio das partículas foram determinados por Microscopia Eletrônica de Varredura de Emissão de Campo (*FESEM*, LEO 1530, Zeiss). As amostras Na-SSZ-13 foram depositadas usando um cotonete de sala limpa em uma aba de carbono condutora colocada em um toco de alumínio. O tamanho de partícula de 100 partículas foi medido a partir de micrografias MEV pelo *software ImageJ* (versão 1.53e, *National Institute of Health*). A análise estatística foi realizada utilizando a linguagem R, análise de variância unidirecional (*ANOVA*) com significância de $\alpha=0,05$, e o teste de diferença honestamente significativa (*HSD*) de Tukey foi empregado para avaliar contrastes.

Experimentos de ressonância magnética nuclear (*RMN*) utilizando rotação do ângulo mágico (*MAS*) foram realizados em um espectrômetro Varian/Chemagnetics

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

(Infinityplus) equipado com três canais de RF operando a uma intensidade de campo de 9,4 T. O ângulo mágico foi definido usando a ressonância ^{79}Br do brometo de potássio. As frequências Larmor de ^{27}Al , ^{13}C e ^{29}Si foram 104,2, 100,4 e 79,4 MHz, respectivamente. Os deslocamentos de ^{27}Al , ^{13}C e ^{29}Si foram referenciados externamente a 1 mol/L de solução aquosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (a 0,0 ppm), adamantano (pico de alta frequência a 38,6 ppm em relação ao tetrametilsilano líquido) e tetraquis(trimetilsilil)silano (*TTMSS*, SiMe_3 , -9,9 ppm em relação ao tetrametilsilano líquido). Dependendo do experimento, três sondas *MAS* Varian/Chemagnetics (um H/X/Y de 7,5 mm com ajuste triplo, um H/F/X/Y de 5,0 mm com ajuste triplo e um H/X/Y de 4,0 mm com ajuste triplo) foram usadas. Os espectros de *RMN* ^{27}Al *MAS* foram adquiridos utilizando uma sonda de 5,0 mm com uma taxa de rotação de 5 kHz. Para esses experimentos, 1.024 varreduras foram acumuladas com um pulso de excitação de 90° de 2,40 μs e um pulso de atraso de 1 s. O grau de condensação das espécies de Si das zeólitas AS-SSZ-13 sintetizadas por 96 h foi determinado por *RMN* ^{29}Si *MAS*. Para isso, foi utilizado um pulso de excitação curto de 45° (2,50 μs) com pulso de atraso de 30 s na sonda de 7,5 mm a uma taxa de rotação de 4,5 kHz. Os agentes direcionadores de estrutura orgânica nas amostras AS-SSZ-13 preparadas por 96 h foram estudados por *RMN MAS* de polarização cruzada $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ (*CP*). Os espectros foram registrados usando uma sonda de 4 mm a uma taxa de rotação de 10 kHz com um tempo de contato de 2,5 ms com desacoplamento ^1H TPPM com pulso de atraso de 4 s e 8192 varreduras de aquisição. A condição Hartmann-Hahn [24] foi determinada utilizando adamantano com comprimento de pulso ^1H 90° de 3,30 μs .

A dessorção de amônia a temperatura programada foi usada para quantificar a acidez total dos catalisadores. A amônia dessorvida foi quantificada utilizando um espectrômetro de massas Pfeiffer Vacuum Prisma Plus EMQ modelo 220. Nos experimentos, 200 mg dos catalisadores ácidos foi submetida a um fluxo de hélio (60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a 300°C durante 1 h, para a limpeza da superfície, e em seguida resfriado até 100°C . A essa temperatura, a amostra foi exposta a um fluxo de 60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de 1% $\text{NH}_3/99\%$ He durante 1 h para a adsorção da amônia. Após isso, a amostra foi submetida a purga em um fluxo de He (60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) durante 2 h ainda a 100°C , para a retirada do NH_3 fisissorvido. Finalmente, a amostra foi aquecida de 100°C a 500°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de He (60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), para a dessorção da amônia.

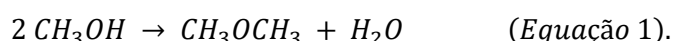
3.2.4 Teste Catalítico

A atividade catalítica das zeólitas em sua forma ácida (H-SSZ-13) foi avaliada para a conversão de metanol em éter dimetílico (*MTDME*) e metanol em olefinas (*MTO*) em um sistema de referência de microatividade (PID Eng & Tech). A reação de

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

desidratação do metanol em éter dimetílico (Equação 1) foi realizada utilizando 100 mg de zeólita em um reator de leito fixo colocado dentro de uma caixa quente a 180 °C para garantir uma reação em fase vapor em modo de fluxo contínuo à pressão atmosférica. Os testes de catalisador foram realizados a 190 °C por 1 h sob vazão volumétrica de metanol (Sigma-Aldrich, 99,5%) de 0,10 mL.min⁻¹. A taxa de fluxo de nitrogênio de 30 mL.min⁻¹ foi usada como gás de arraste para garantir que os reagentes e produtos fossem eluídos de forma homogênea e eficiente através do leito catalítico.

A reação metanol a olefinas (Equação 2) foi realizada utilizando 200 mg de zeólita suportada em um reator de leito fixo de vidro colocado dentro de uma caixa quente a 180 °C. A atividade catalítica foi realizada a 400 °C por 6 h utilizando vazão volumétrica de metanol de 0,01 mL.min⁻¹ e vazão de nitrogênio de 10 mL.min⁻¹ como gás de arraste. Os produtos vaporizados das reações fluíram do reator através de uma válvula a cada 5 min para a reação *MTDME* e a cada 30 min para a reação *MTO*, e então injetados em um cromatógrafo a gás (Shimadzu, GC-2014). O sistema de análise consiste em uma coluna reticulada Shimadzu *SH-RTx-1* revestida com filme de 5 µm de 100% dimetilpolissiloxano, 30 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno, temperatura de análise de 70 °C por 8 min, seguido de uma rampa de aquecimento de 10 °C até a temperatura de 140 °C com permanência de 13,8 min e detector de ionização de chama. Os tempos de retenção foram encontrados pela injeção de compostos puros. As seletividades foram calculadas quantificando os produtos obtidos por comparação com curvas de calibração. Os resultados da reação *MTDME* foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados. Após as reações, os catalisadores permaneceram no reator por 30 min sob fluxo de nitrogênio para garantir a dessorção dos compostos fisissorvidos.



3.2.5 Caracterização dos catalisadores pós reação

Os catalisadores após a reação foram caracterizados por análise termogravimétrica (*TGA*). As amostras foram inicialmente mantidas a 100 °C por 1 h para eliminação de água, em uma vazão de 100 mL min⁻¹ de ar sintético, em seguida foram aquecidas com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ na faixa de 100 - 850 °C, utilizando um equipamento SDT Q600 V20.9.

As isotermas de fisissorção de nitrogênio foram usadas para determinar o volume de microporos das amostras após a reação. Foi usado um equipamento

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

Micromeritics ASAP 2010 que realizou as medidas a 77 K. As amostras foram degaseificadas sob vácuo a 80 °C por 12 h.

A liberação dos componentes carbonáceos ocluídos nos poros do catalisador ocorreu pela dissolução da zeólita à temperatura ambiente com 1 mL de H₂O e 1 mL de HF por 15 min, tempo esse suficiente para destruir a estrutura zeolítica, mas não atacar os compostos carbonáceos [25,26] seguida de neutralização com aproximadamente 1,9 g de bicarbonato de sódio. Posteriormente, o coque foi extraído utilizando um funil de separação contendo 20 mL de diclorometano e 20 mL de H₂O e, em seguida, analisado em um *Agilent GC-MS*, Cromatógrafo a Gás Modelo 7890 e Espectrômetro de Massa, em seguida, analisado em um *Agilent GC-MS*, Cromatógrafo a Gás Modelo 7890 e Espectrômetro de Massa Modelo 5977, operado no modo EI na faixa de varredura de 70 eV de m/z 33-400. As temperaturas do injetor GC e da fonte MS foram 310 e 280 °C, respectivamente. Os compostos foram analisados em uma coluna capilar *HP-5MS* (Comprimento = 30 m, ID = 0,25 mm, df = 0,25 μ m). A temperatura do forno GC foi programada de 80 °C (etapa isotérmica de 3 min) a 270 °C na taxa de aumento de 5 °C.min⁻¹ e, finalmente, a 300 °C na taxa de aquecimento de 30 °C.min⁻¹, com uma etapa isotérmica final a 300 °C por 3 min [32]. Os compostos foram identificados usando a biblioteca *NIST*.

3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Caracterização dos materiais

Os padrões de difração de raios X característicos das zeólitas AS-SSZ-13 sintetizadas em sua forma microporosa e hierárquica após 96h são ilustrados na Figura 11a. O refinamento Rietveld revelou padrões de zeólitas com topologia CHA e sistema cristalino trigonal, confirmando assim que o material obtido é SSZ-13. Nenhuma outra fase cristalina foi encontrada, nem nos padrões de DRX nem detritos nas imagens de microscopia, Anexo B1. As amostras sintetizadas durante 96 h atingiram 100% de cristalinidade relativa. O grau de cristalinidade determinado pelo refinamento Rietveld mostrou que as zeólitas emergiram dos materiais amorfos para formar uma fase totalmente cristalina, Figura 11b. A condição de tombamento (curva preta) acelerou a cristalização em comparação com a estática (curva cinza). A criação de alguma turbulência por tombamento durante a síntese diminui a camada estagnada de produtos químicos ao redor dos núcleos em crescimento, aumentando a concentração de produtos químicos na camada e a taxa de crescimento dos cristais. As zeólitas SSZ-13 contendo *DMOAP* apresentaram uma diferença acentuada na cristalização entre 12 h e

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

24 h, Figura 11b. As zeólitas DMOAP-2 alcançaram pelo menos 58% de cristalinidade em 24 h, enquanto as zeólitas DMOAP-4 e DMOAP-8 tiveram 80% de cristalinidade no mesmo período. As zeólitas contendo *DMOAP* apresentaram $\approx 100\%$ de cristalinidade com 72 h de síntese. Isso mostra que a adição de *DMOAP* como agente direcionador de estrutura secundária acelerou a taxa de cristalização em comparação com a condição de tombamento. Os cátions orgânicos na síntese das zeólitas formam um par iônico com a estrutura da zeólita e preenchem os poros, estabilizando a fase a ser formada e acelerando a cristalização. O *DMOAP*, apesar de ter a função inicial de formar os mesoporos, também contém uma porção catiônica, facilitando assim a formação da estrutura.

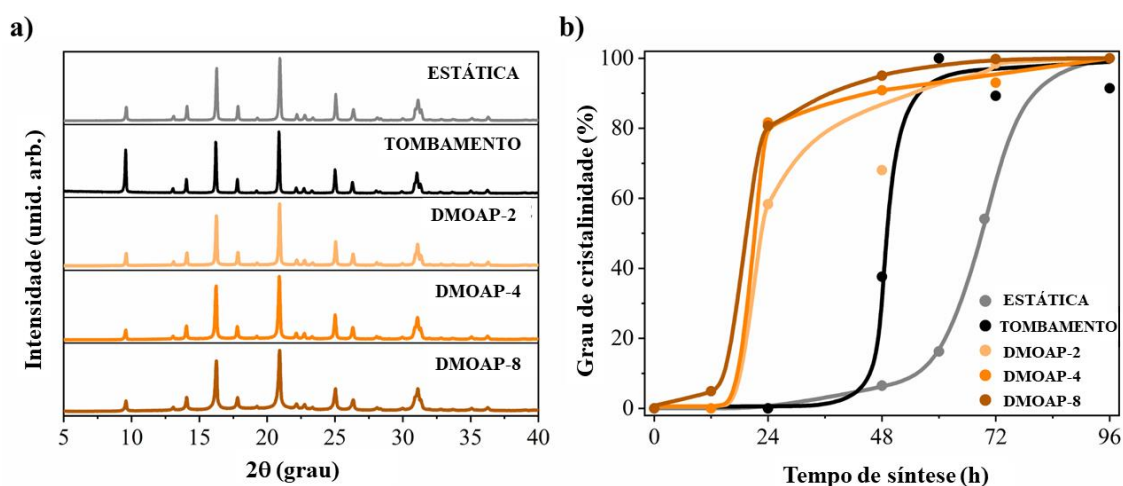


Figura 11 - a) Difratogramas de raios X das zeólitas AS-SSZ-13 sintetizadas por 96 h e b) grau de cristalinidade das zeólitas AS-SSZ-13 ao longo do tempo. A incorporação do *DMOAP* por tombamento acelerou a taxa de cristalização.

Os espectros de *FTIR* das zeólitas AS-SSZ-13 são mostrados na Figura 12. Os espectros de amostras preparadas em tempos de cristalização mais curtos sob condições de tombamento (de 0 a 24 h) e aquelas contendo DMOAP-4 (de 0 a 12 h) mostrou bandas em torno de 1067, 803 e 455 cm^{-1} que são características da sílica condensada [28]. A banda larga em 1067 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico do tetraedro TO_4 ($\text{T} = \text{Si}$ ou Al) [29,30]. A banda em 803 cm^{-1} está relacionada ao estiramento simétrico do Si-O-Si , e a banda em 455 cm^{-1} corresponde às vibrações de flexão do Si-O-Si [28]. Por outro lado, as zeólitas obtidas em tempos de cristalização mais longos (tombamento de 48 a 96 h e DMOAP-4 de 24 a 96 h) exibem as bandas pertencentes a estrutura da zeólita SSZ-13. As bandas largas entre 1200 e 950 cm^{-1} estão associadas ao estiramento assimétrico T-O-T associadas à unidade TO_4 com

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

deslocamentos dominantes de Si-O na estrutura do zeólito [29,30]. A banda em torno de 792 cm^{-1} corresponde ao estiramento simétrico Si-O-Si [31]. As duas bandas que surgem em 640 e 540 cm^{-1} são atribuídas às vibrações intertetraédricas do anel duplo de seis membros (DR) da estrutura CHA [26]. A banda em 460 cm^{-1} está relacionada às vibrações de flexão Si-O-Si e O-Si-O [32]. As bandas de 410 a 400 cm^{-1} estão relacionadas à flexão e alongamento (O-T-O) (T = Si ou Al) da abertura dos poros [33]. Os resultados de IR são consistentes com DRX. O aparecimento das bandas IR características da estrutura da chabazita coincide com o início da cristalização da zeólita.

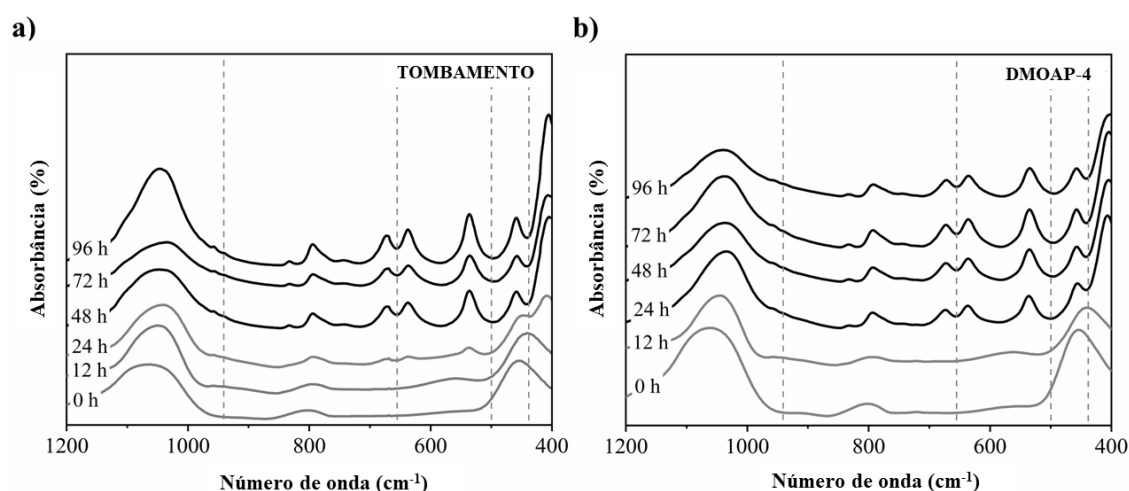


Figura 12 - Espectros FT-IR das zeólitas AS-SSZ-13 a) tombamento e b) DMOAP-4 obtidos em diferentes tempos (de 0 a 96 h).

A quantidade incorporada de moléculas de TMA⁺ e DMOAP por célula unitária das zeólitas foi calculada com base na perda de massa acompanhada pela TGA, conforme mostrado na Tabela 1 e Figura 13a. O DMOAP se decompõe na faixa de 100 a 400 °C , e o TMA⁺ de 400 a 700 °C , conforme confirmado pela curva DTG, Figura 13b. A quantidade de TMA⁺ incorporada na zeólita preparada por tombamento com e sem DMOAP foi próxima de 3 moléculas/célula unitária. Comparada com a amostra preparada em condição estática, ela foi significativamente menor (2,4 moléculas/célula unitária). Isso implica que a síntese por tombamento permitiu uma melhor homogeneização e diminuiu as restrições difusionais através da camada estagnada de reagentes que circunda as partículas sob cristalização, facilitando a incorporação de

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

TMAda⁺ e acelerando a cristalização, o que corrobora com os resultados de DRX das zeólitas preparadas pelo método de tombamento.

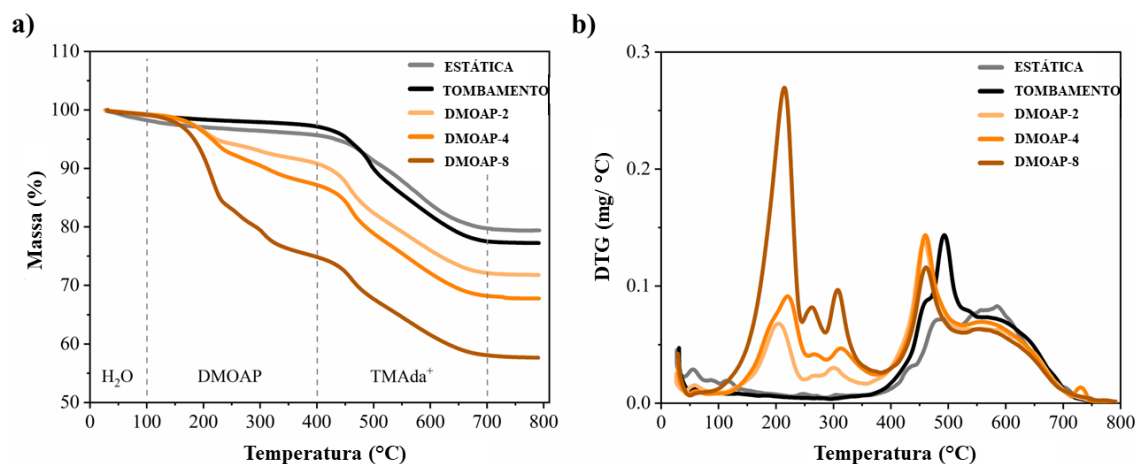


Figura 13 - a) Análise termogravimétrica e b) curvas de gravimetria térmica diferencial das zeólitas AS-SSZ-13 sintetizadas durante 96 h

As propriedades texturais, físicas e químicas das zeólitas SSZ-13 são apresentadas na Tabela 1. Como esperado, o material obtido por método de síntese estática e com rotação por tombamento não apresentaram mesoporos, enquanto o volume de microporos das diferentes amostras sintetizadas foi de $\sim 0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$. A incorporação de diferentes concentrações de *DMOAP* contribuiu substancialmente para o desenvolvimento dos mesoporos. As amostras DMOAP-2, DMOAP-4 e DMOAP-8 apresentaram volumes de mesoporos de 0,16, 0,18 e $0,28 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente. Indicando que as condições de síntese por tombamento favoreceram uma melhor incorporação do *DMOAP*, o que é verdadeiro quando comparado com trabalhos em que alguns autores sintetizaram zeólitas hierárquicas por 6 dias e obtiveram volumes de mesoporos de 0,04 e $0,06 \text{ cm}^3/\text{g}$ ao usar surfactantes quaternários [35].

Tabela 1 - Propriedades texturais, físicas e químicas das zeólitas SSZ-13 sintetizados por 96 h.

Amostra	Volume de microporos (cm^3/g) ^A	Volume de mesoporos (cm^3/g) ^A	Área externa (m^2/g) ^A	Tamanho de partícula (μm) ^B	Razão Si/Al ^C	Moléculas de TMAda ⁺ por cela unit. ^D	Moléculas de DMOAP por cela unit. ^E
Estática	0,25	0,01	5	13,1 ($\pm 4,1$)	18	2,4	NA*
Tombamento	0,26	0,00	1	0,8 ($\pm 0,3$)	22	3,0	NA*
DMOAP-2	0,25	0,16	73	3,4 ($\pm 0,9$)	25	3,1	0,7
DMOAP-4	0,25	0,18	99	3,8 ($\pm 1,5$)	22	3,4	1,1
DMOAP-8	0,24	0,28	109	4,1 ($\pm 2,5$)	24	3,5	2,6

^A Os resultados da fisissorção de N₂ são baseados no método t-plot usando a equação de Harkins-Jura ^B Medições feitas a partir de micrografias MEV. ^C Resultados determinados pela análise ICP-OES. ^D Resultados baseados na perda de peso de 400 °C a 700 °C pela TGA. ^E Resultados baseados na perda de peso de 100 °C a 400 °C pela TGA * NA = Não Aplicável

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

As amostras sintetizadas sob condições estáticas e de tombamento exibiram pequena área externa. Diferentemente, a introdução de várias quantidades de *DMOAP* aumentou substancialmente a área superficial e criou mesoporos sem afetar os volumes dos microporos. A zeólita contendo DMOAP-2, DMOAP-4 e DMOAP-8 apresentou área externa de 73, 99 e 109 m²/g, respectivamente. Quanto maior a quantidade de DMOAP, maior será o volume de mesoporos e a área externa. Um estudo anterior sintetizou zeólitas SSZ-13 por 12 dias usando diferentes quantidades de surfactante diquartenário de amônio e ânions fluoreto. Atingiu valores de área externa entre 71 a 143 m²/g [34]. Além disso, outros autores sintetizaram as zeólitas SSZ-13 por 12 dias utilizando surfactante de amônio quaternário e apresentaram área externa de 106 e 143 m²/g [36]. Em resumo, como esperado, as zeólitas SSZ-13 baseadas em *DMOAP* foram obtidas por tombamento em 3 dias e apresentaram micro e mesoporos com grande área externa.

As propriedades texturais das zeólitas exibidas na Figura 14 a mostram que suas isotermas do tipo I são características de materiais microporosos puros [35], e que a adição de diferentes concentrações de *DMOAP* formam materiais com isotermas do tipo I e IV características de materiais micro-mesoporosos, [35]. As distribuições de tamanho de poro por BJH, Figura 14b, mostram que amostras contendo *DMOAP* exibiram pelo menos dois tamanhos de diâmetros de mesoporos. Para as amostras DMOAP-2 os mesoporos variaram de 3 a 8 nm e 8 a 25 nm. A amostra DMOAP-4 exibiu tamanho de poro de 3 a 6 nm e de 6 a 25 nm, e DMOAP-8 revelou diâmetro de poro de 3 a 50 nm, indicando que a incorporação de *DMOAP* proporcionou a formação de mesoporos tanto estreitos quanto grandes. A molécula de *DMOAP* apresenta uma porção hidrofóbica (apolar) e uma cabeça hidrofílica (polar). Quando em água, a cabeça hidrofílica interage com a água, enquanto a cauda hidrofóbica é repelida. A porção hidrofílica orienta-se para a água ou zeólita enquanto a cauda hidrofóbica permanece acima da superfície [37]. Além disso, para concentrações mais elevadas, pode se organizar em micelas. Neste caso, as caudas hidrofóbicas voltam-se para o centro e as cabeças hidrofílicas para o solvente [38]. Os surfactantes que contêm um grupo de cabeça polar pequeno e caudas grandes podem ser agrupar como uma micela reversa esférica, ou seja, as cabeças hidrofílicas estão no centro e as caudas estão orientadas para fora [39]. Outros autores também propuseram que os poros maiores podem ser formados devido à auto-organização de cauda a cauda do agente direcionador de estrutura primária e um agente direcionador de estrutura secundária que é favorecido por interações hidrofóbicas [40]. Além disso, propõe-se que a atração entre a zeólita e

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

os agentes direcionadores de estrutura pode ocorrer por meio de interação eletrostática. As zeólitas apresentam uma carga negativa, enquanto o *DMOAP* apresenta uma carga positiva da cabeça alquílica. A interação eletrostática entre o *DMOAP* e a sílica explica a formação facilitada de mesoporos ao usá-lo. Além disso, a formação da zeólita ocorre em três estágios: i) a auto-organização do *SSDA*; ii) a interação dos compostos inorgânicos (Si, Al e O) com o *SSDA*, formando um híbrido inorgânico-orgânico estável; e iii) a remoção dos compostos orgânicos para formar a zeólita mesoporosa. O processo envolvido na formação desses materiais inorgânicos-surfactantes ocorre por meio do mecanismo de automontagem cooperativa, no qual há uma agregação simultânea entre o *SSDA* automontado e as espécies inorgânicas que podem formar uma fase de cristal líquido com arranjo hexagonal, cúbico ou lamelares. As zeólitas contendo *DMOAP* sintetizadas nos estágios iniciais revelaram baixo volume de microporos, alta área externa e alto volume de mesoporos, que são atribuídos à sílica usada como precursor da síntese. A formação da zeólitas ocorre principalmente com o surgimento de partículas nucleantes, que se aglomeram e crescem para formar os cristais zeolíticos. À medida que a síntese evolui e os cristais de zeólita se formam, a área externa e o volume do mesoporo diminuem, e os microporos são formados.

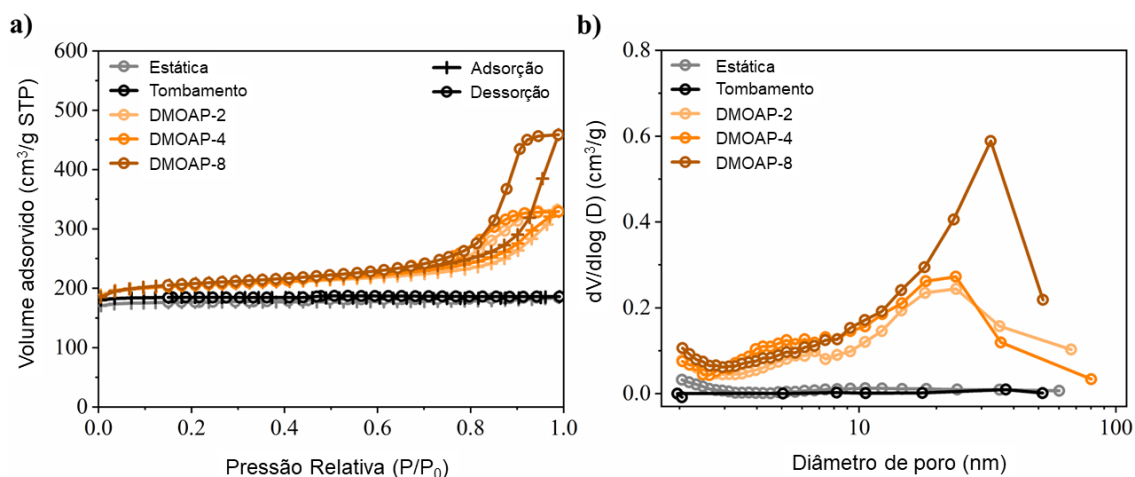


Figura 14 - a) Isotérmicas de fisissorção de nitrogênio e b) Distribuições do diâmetro dos poros das zeólitas Na-SSZ-13 sintetizadas durante 96 h por BJH.

As zeólitas SSZ-13 apresentaram razões molares Si/Al próximas da razão molar teórica (Si/Al = 20), conforme mostrado na Tabela 1, independente das condições de cristalização e da adição do *DMOAP*, indicando que a incorporação do *DMOAP* não afeta a distribuição das espécies de silício e alumínio na estrutura da zeólita. As

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

morfologias das zeólitas Na-SSZ-13 obtidas em 96 h são mostradas na Figura 15. As micrografias em uma ampliação menor e a distribuição do tamanho das partículas são exibidas na Anexo B1. A amostra sintetizada de forma estática exibiu partículas irregulares com formas arredondadas e superfícies ásperas. Em comparação com as outras amostras, apresentou o maior tamanho de partícula ($13,1 \mu\text{m} \pm 4,1$). Por outro lado, os cristais obtidos em condições de síntese por tombamento são cubos com superfícies lisas e bordas bem definidas. Eles têm partículas uniformes e de tamanho pequeno ($0,8 \mu\text{m} \pm 0,3$), sugerindo que a síntese por essa metodologia restringe o crescimento do cristal ao permitir uma melhor homogeneização dos reagentes, levando à formação de partículas homogêneas. No entanto, embora as zeólitas preparadas sob rotação por tombamento tenham resultado em um tamanho de partícula menor, esses materiais apresentaram uma área externa menor ($1 \text{ m}^2/\text{g}$) do que a condição estática. As zeólitas *DMOAP* apresentaram uma superfície cúbica com bordas arredondadas com porosidade aparente e tamanho de partícula uniforme. No entanto, a amostra DMOAP-8 apresentou tamanhos de partículas agregados e irregulares. As amostras DMOAP-2, DMOAP-4 e DMOAP-8 não apresentaram diferenças estatisticamente significativas no tamanho das partículas entre si e revelaram tamanhos médios de $3,4 \mu\text{m} (\pm 0,9)$, $3,8 \mu\text{m} (\pm 1,5)$ e $4,1 \mu\text{m} (\pm 2,5)$, respectivamente. As zeólitas contendo DMOAP apresentaram tamanhos de partículas maiores do que as zeólitas de tombamento.

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

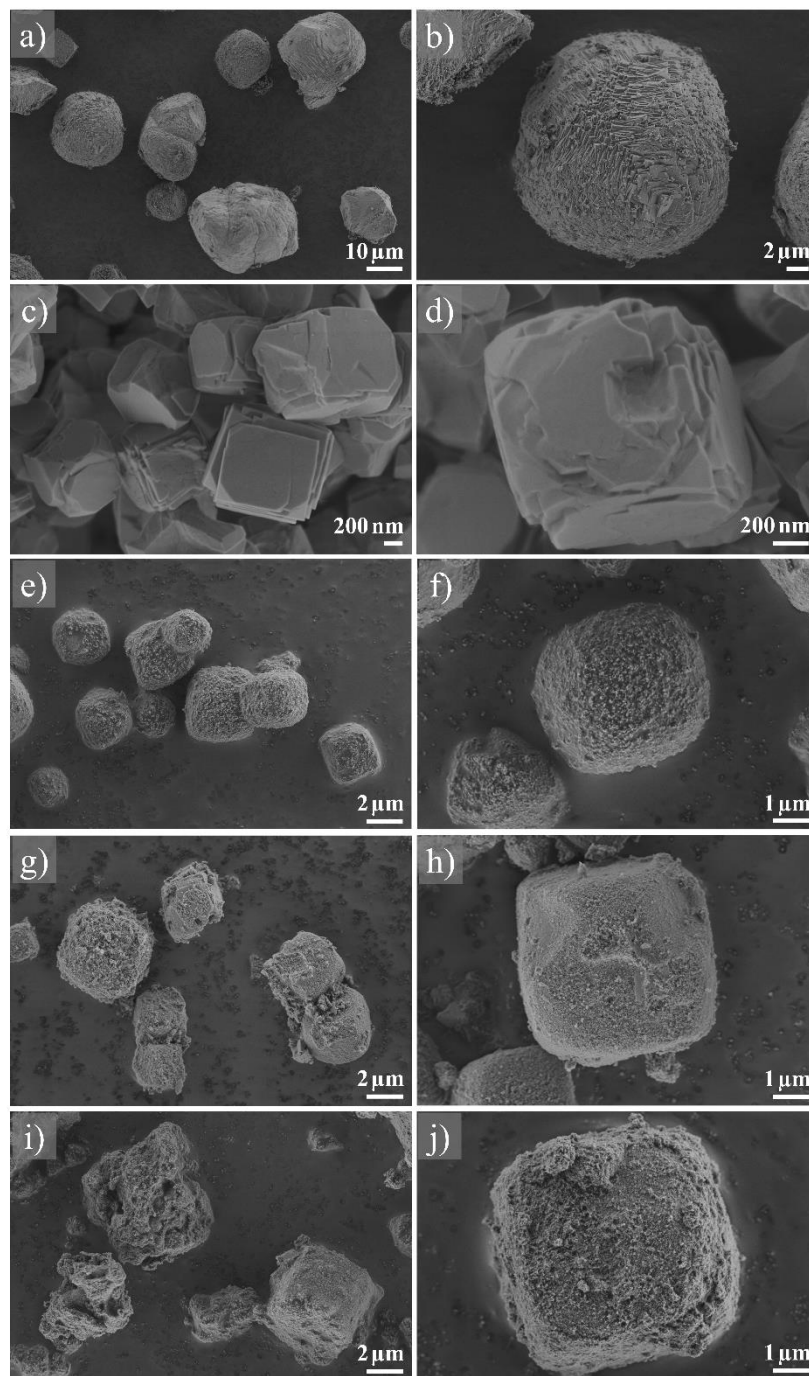


Figura 15 - Micrografias das zeólitas Na-SSZ-13 sintetizadas durante 96h a-b) estática, c-d) tombamento, e-f) DMOAP-2, g-h) DMOAP-4, and i-j) DMOAP-8.

O ambiente químico local em torno dos núcleos de ^{27}Al , ^{29}Si e ^{13}C foi avaliado por *RMN MAS*. Os espectros de ^{27}Al *RMN MAS* das zeólitas sintetizadas por 96 h continham predominantemente as espécies tetraédricas de Al na estrutura da zeólita, Figura 16a, caracterizadas por um forte pico a 59 ppm. Um pico menor em torno de 0 ppm corresponde a uma pequena quantidade de espécies de Al octaédricas [41].

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

Os espectros de ^{29}Si das zeólitas exibiram quatro picos de ressonância, Figura 16b. O pico em -71 ppm pode ser atribuído a $\text{T}^3 = \text{RSi}-(\text{OSi})_3$, R = grupo orgânico [42], e os outros três picos em -102, -107 e -113 ppm correspondem a $\text{Q}^2(2\text{Al}, 2\text{Si})$, $\text{Q}^3(1\text{Al}, 3\text{Si})$ e $\text{Q}^4(0\text{Al}, 4\text{Si})$, respectivamente. [43,44]

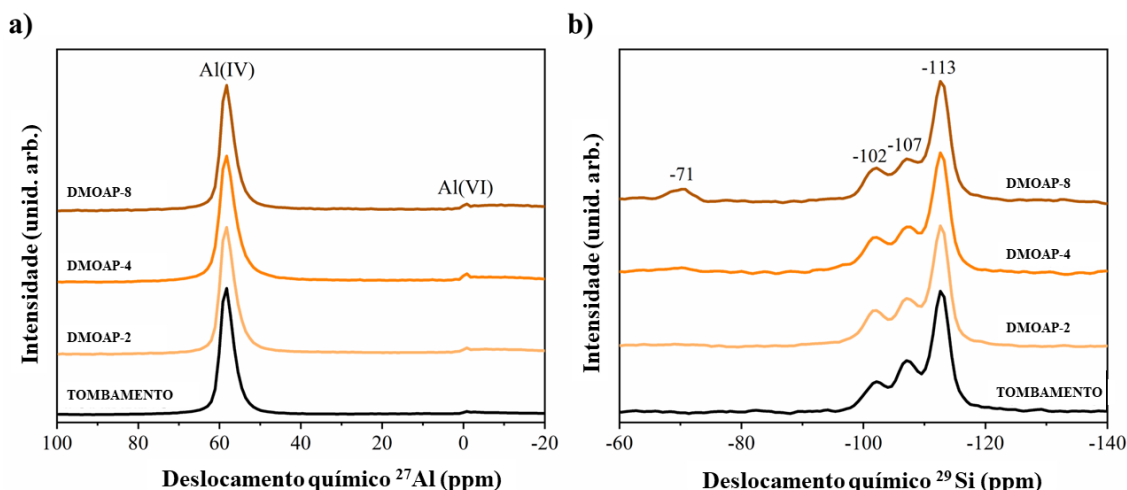


Figura 16 - a) ^{27}Al MAS RMN das zeólitas H-SSZ-13 e b) espectros ^{29}Si MAS RMN das zeólitas AS-SSZ-13 sintetizados durante 96 h.

Os espectros de RMN MAS CP do ^{13}C mostram que o TMAda+ estava intacto dentro de todas as zeólitas SSZ-13, conforme mostrado na Figura 17. O pico mais intenso em 30,7 ppm pode ser atribuído às porções de meteno do TMAda+ [45], que se sobrepõe à cadeia alquil longa do DMOAP. Sabe-se que a estrutura da SSZ-13 consiste em gaiolas CHA e canais de anéis de 8 membros. A molécula de TMAda+ tem uma seção transversal de 0,66-0,70 nm, que é maior do que a janela do anel de 8 membros (0,38 x 0,42 nm) da cavidade CHA. Por esse motivo, o TMAda+ provavelmente está ocluído dentro da cavidade [46]. O DMOAP também foi observado nos espectros, embora algumas de suas ressonâncias tenham se sobreposto às do TMAda+. Observa-se que a intensidade dos picos “c” e “d” é maior na amostra de tombamento, e sua intensidade é reduzida quando o DMOAP é incorporado, sugerindo que frações de meteno estão sobrepostas no pico “e”. A ausência de picos a 59 ppm em ambos os espectros indica que o Si-O-CH_3 foi hidrolisado durante a reação.

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

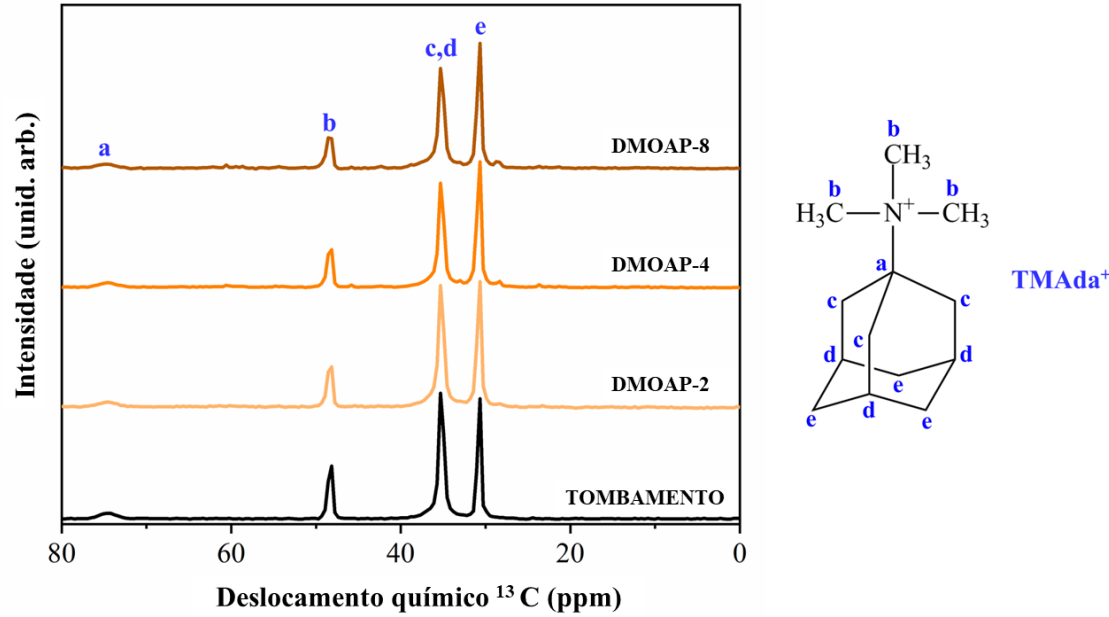


Figura 17 - Espectros de RMN ^{13}C CP MAS das zeólitas AS-SSZ-13 obtidos durante 96 h e da molécula do agente direcionador da estrutura primária

A acidez das zeólitas H-SSZ-13 é exibida na Tabela 2 e no Anexo B2. A quantidade de sítios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$ de zeólita) foi calculada pela integração dos dois picos distintos com base nas curvas *TPD-NH₃*. O pico em temperatura mais baixa (*LT*) é atribuído à dessorção da amônia ligada a sítios de ácidos fracos, e o pico em temperatura mais alta (*HT*) está correlacionado aos sítios de ácidos fortes [48]. A quantidade de amônia quimissorvida é comparada ao tetraedro de alumínio ($759 \mu\text{mol}$ de Al.g^{-1} de zeólita) apresentado na zeólita SSZ-13.

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*).

Amostra	Acidez total ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)	Conversão MTDME (%)	MTO Conversão tempo 0 (%)	MTO início da desativação (min)*	MTO conversão em 360 min (%)	Seletividade máxima as olefinas (%)	MTO coque (massa%)
Tombamento	800	44,3	100,0	108	20,2	43,9	22
DMOAP-2	810	33,9	99,6	134	19,8	34,8	22
DMOAP-4	726	27,2	99,7	157	42,4	37,7	21
DMOAP-8	790	18,9	99,5	109	59,0	21,2	20

*Conversão de 95%

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

3.3.2 Testes Catalíticos

As atividades catalíticas para as reações *MTDME* e *MTO* realizadas nas zeólitas H-SSZ-13 são apresentadas na Tabela 2. Uma comparação entre o volume do mesoporo das zeólitas e sua atividade catalítica é apresentada na Figura 18. Surpreendentemente, o catalisador sintetizado por tombamento apresentou a maior conversão de *MTDME*. Isso possivelmente se deve à presença de mesoporos das zeólitas contendo *DMOAP*. As zeólitas que contêm microporos com tamanhos de poros próximos ao tamanho do reagente têm interações mais fortes e podem estabilizar melhor os estados de transição reativos do que aqueles com poros maiores [49]. Como as zeólitas hierárquicas possuem poros grandes, as moléculas de metanol se difundem pelos mesoporos mais rapidamente do que nos microporos, apresentando menor interação com os sítios ácidos confinados nos microporos.

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

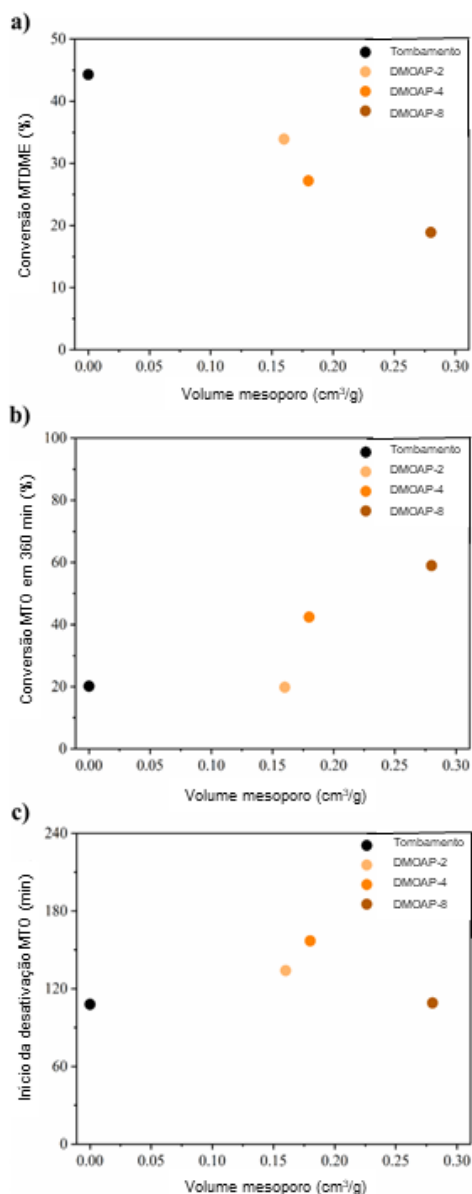


Figura 18 - a) conversão de metanol em éter dimetílico, b) conversão de metanol em olefinas e c) tempo de início da desativação de metanol em olefinas com base no volume de mesoporos das zeólitas.

Por outro lado, a mesoporosidade criada nas zeólitas hierárquicas aumentou a conversão de metanol em olefinas ao longo do tempo e a vida útil do catalisador, como a figura mostra a Figura 19 e a Tabela 2. Além de eteno e propeno, outros produtos, como metano, *DME*, compostos *C*₄, *C*₅ e *C*₆, foram produzidos na reação de *MTO*. Apesar das zeólitas contendo *DMOAP* não terem aumentado o rendimento de olefinas leves, os catalisadores apresentaram maior conversão de metanol ao longo do tempo e

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

uma vida útil maior. Isso porque, as espécies maiores do que 4 anéis conseguem se difundir pelos mesoporos e serem liberadas.

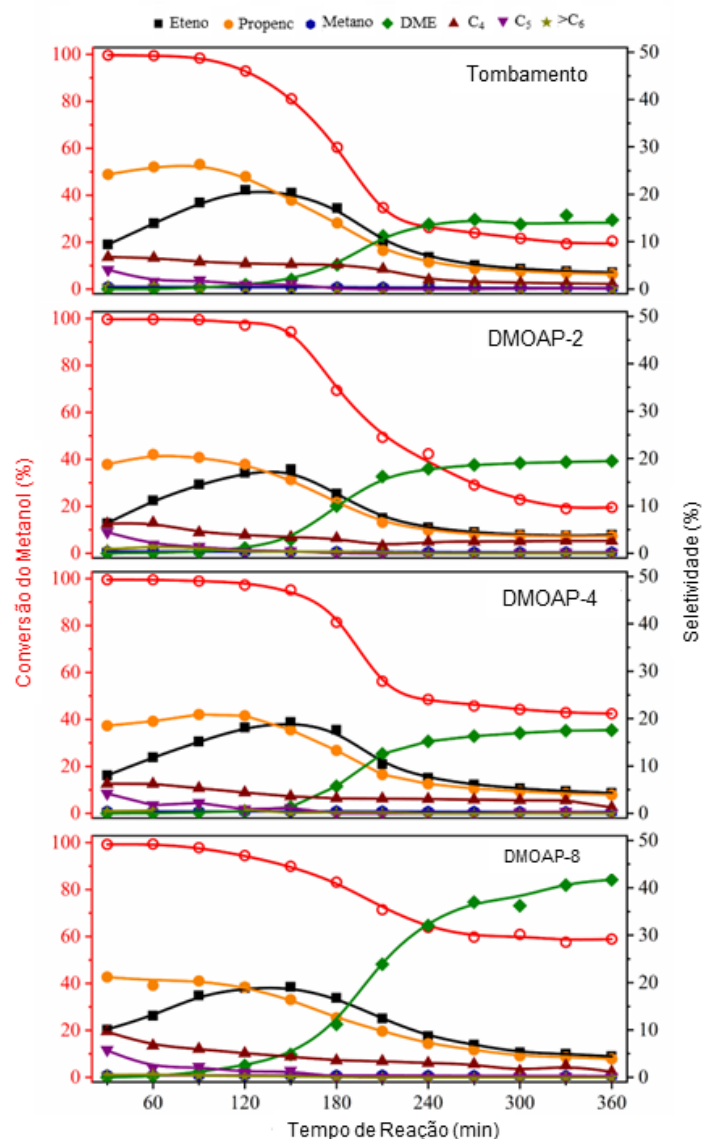


Figura 19 - Conversão de metanol (eixo y esquerdo vermelho) e seletividade de produtos (eixo y direito) de diferentes catalisadores H-SSZ-13 sintetizados por 96 h. As dispersões vermelhas não preenchidas referem-se à conversão de metanol.

Os resultados de *TGA* e *DTG* dos catalisadores após reação apresentaram quantidades ligeiramente diferentes de coque retido. A quantidade de coque apresentada no interior dos catalisadores após a reação foi de 22, 22, 21 e 20% em peso para as amostras tombamento, DMOAP-2, DMOAP-4 e DMOAP-8, respectivamente. Os resultados revelam que, embora as zeólitas contendo *DMOAP* tenham mostrado uma conversão de metanol por um tempo maior, elas não apresentaram maior formação de coque. As medições de fisissorção de nitrogênio dos

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

catalisadores após a reação mostraram que, apesar de os microporos estarem preenchidos, os mesoporos ainda estavam disponíveis, Figura 20. As amostras tombamento e DMOAP-2 apresentaram um depósito de coque ligeiramente maior devido à sua desativação mais rápida. As curvas *DTG* Anexo B3 mostram que o coque contido no interior das zeólitas à base de *DMOAP* foi decomposto em torno de 550 °C e, no caso do catalisador de tombamento, em 575 °C. Isso indica que as amostras de *DMOAP* apresentaram espécies de carbono mais leves devido ao deslocamento dos picos de *DTG* para temperaturas mais baixas, o que pode estar associado à menor produção de olefinas do que o catalisador sintetizado por tombamento.

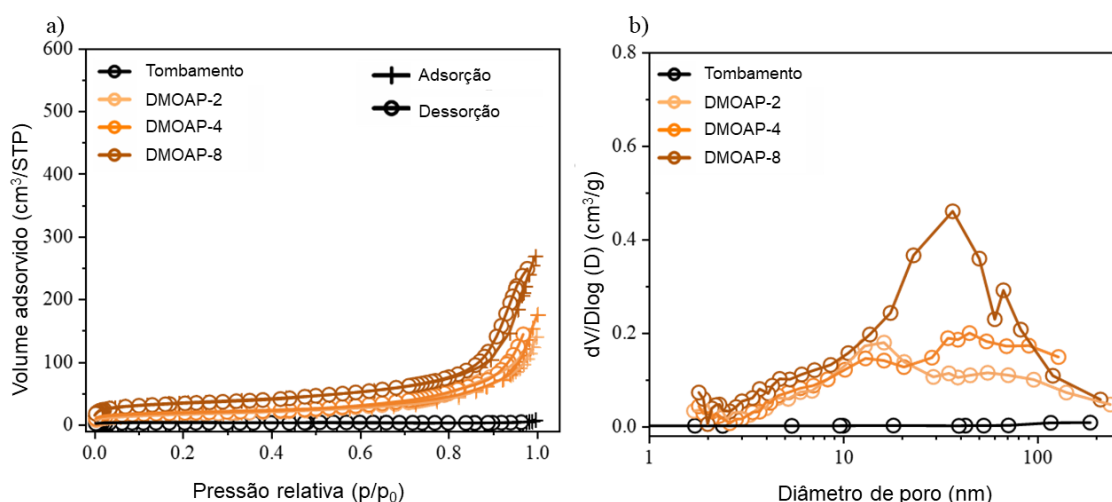


Figura 20 - Isotermas de fisissorção de nitrogênio e distribuição do tamanho dos poros dos catalisadores usados.

A distribuição de coque das espécies formadas nos poros da zeólita de acordo com o número de carbono é mostrada na Figura 21. O catalisador sintetizado por tombamento apresentou um número maior de compostos aromáticos mais volumosos do que as zeólitas contendo *DMOAP*. A rápida taxa de desativação da zeólita em rotação ocorreu devido à formação de coque. Os cromatogramas e a identificação dos compostos formados nos poros da zeólita após as reações catalíticas são exibidos no anexo B4. Os picos foram identificados de acordo com o número de carbono das espécies.

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

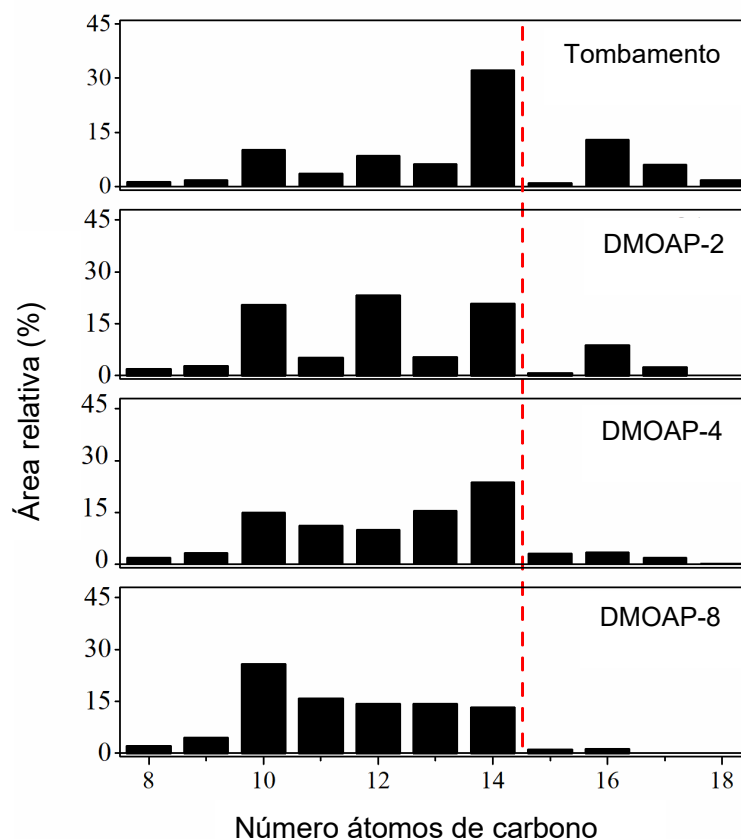


Figura 21 - Distribuição de coque das espécies formadas de acordo com o número de carbono.

4. Conclusão

As zeólitas SSZ-13 hierárquicas foram sintetizadas utilizando agentes direcionadores de estrutura primários e secundários pelo método agitação por tombamento. As zeólitas preparadas pelo método de tombamento exibiram uma taxa de cristalização mais rápida, confirmando uma melhor homogeneização dos reagentes e diminuindo as barreiras difusionais dos produtos químicos através das camadas estagnadas ao redor das partículas sob cristalização. A adição de DMOAP como direcionador de estrutura secundária por tombamento acelerou a cristalização e permitiu a introdução de mesoporos e a criação de áreas externas maiores. Além disso, as zeólitas contendo DMOAP-8 apresentaram os maiores volumes de mesoporos e área externa. Os resultados indicam que o uso de *DMOAP* combinado com agitação por tombamento é uma abordagem eficiente e rápida para obtenção de zeólitas SSZ-13 hierárquicas cristalinas. Os catalisadores foram avaliados nas reações *MTDME* e *MTO*

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

sendo possível afirmar que apesar de apresentar um desempenho ruim na reação de desidratação, a mesoporosidade foi fundamental para a sobrevivência do material na reação a olefinas.

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.

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

- 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.

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

- 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.

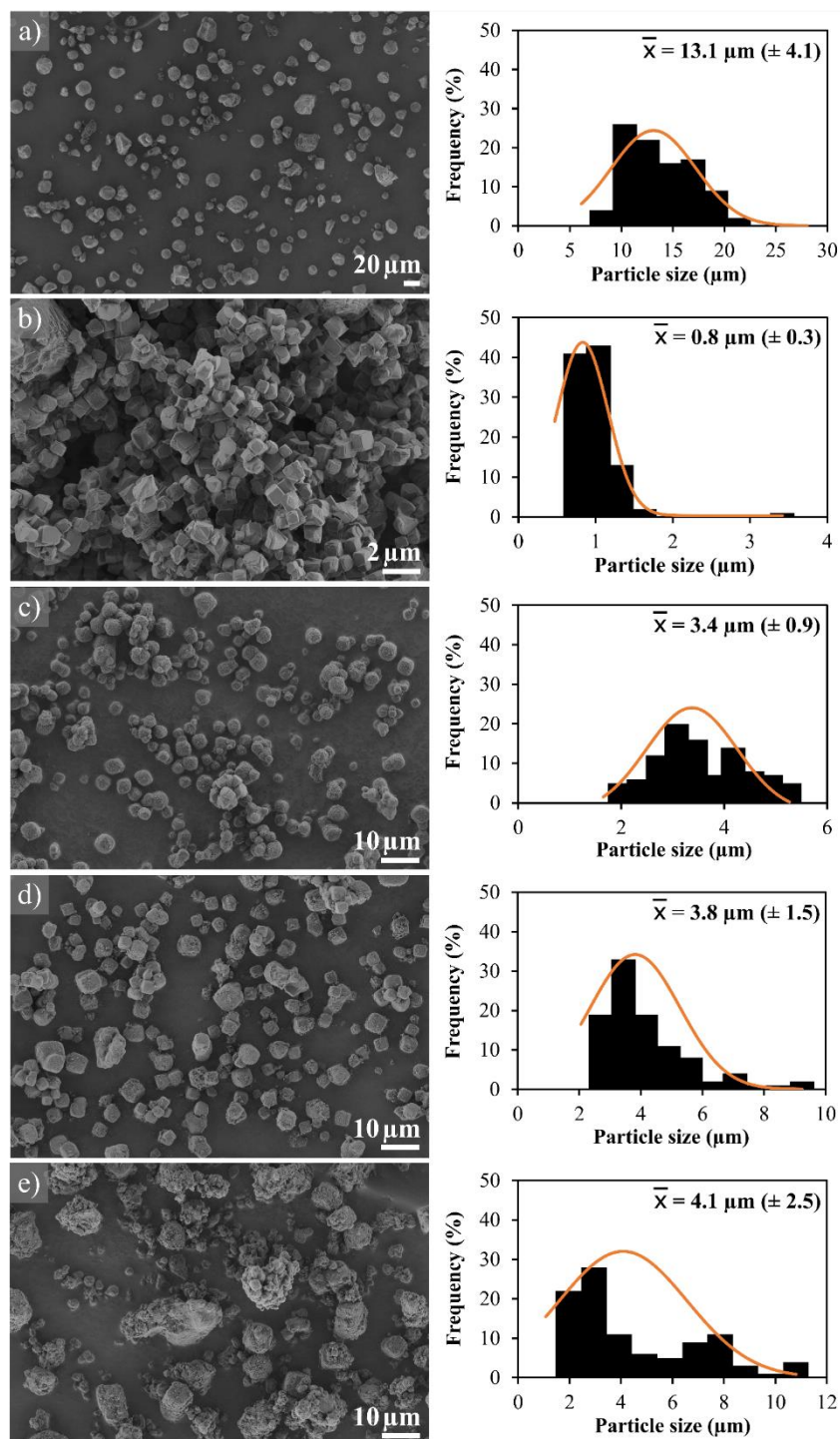
Capítulo 3: Síntese de zeólitas chabazita hierárquica combinando agentes direcionadores de estrutura primária e secundária

49 B. Xu, C. Sievers, S.B. Hong, R. Prins, J.A. Van Bokhoven, J. Catal. 244 (2006) 163-168.

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

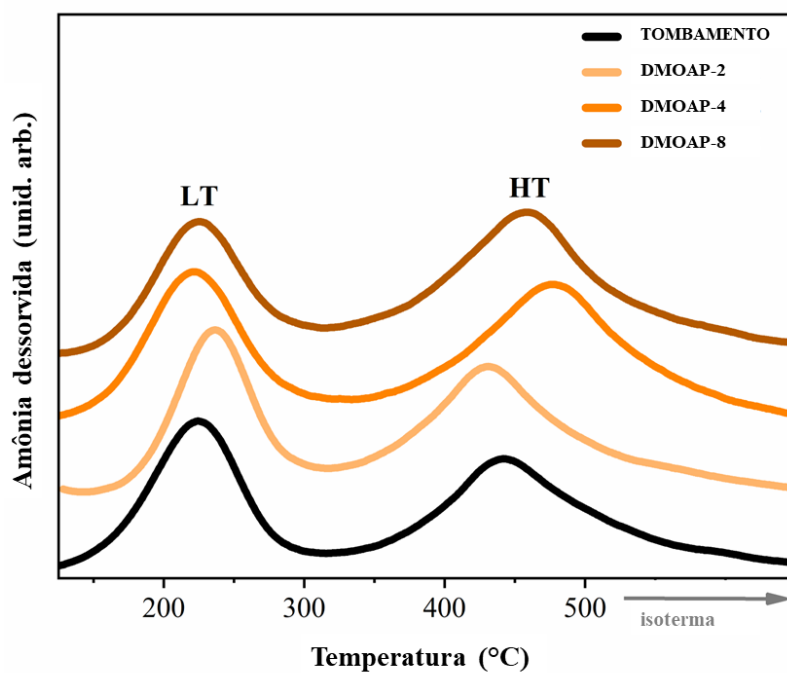
Anexos

Anexo B1 Micrografias em baixa ampliação e sua respectiva distribuição de tamanho de partícula de Na-SSZ-13 a) estático, b) tombamento, c) DMOAP-2, d) DMOAP-4, e e) DMOAP-8 zeólitas sintetizados por 96 h.

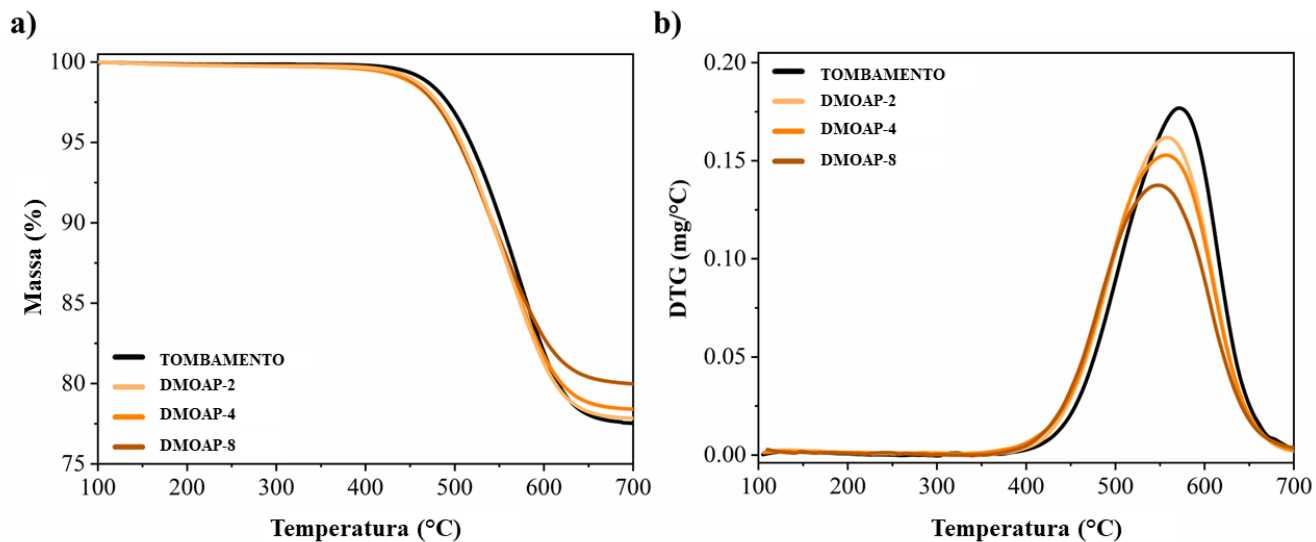


Capítulo 3: Síntese de zeólitas chabazita hierárquica combinando agentes direcionadores de estrutura primária e secundária

Anexo B2 Curvas de TPF-NH₃ para as zeólitas sintetizadas por 96 h

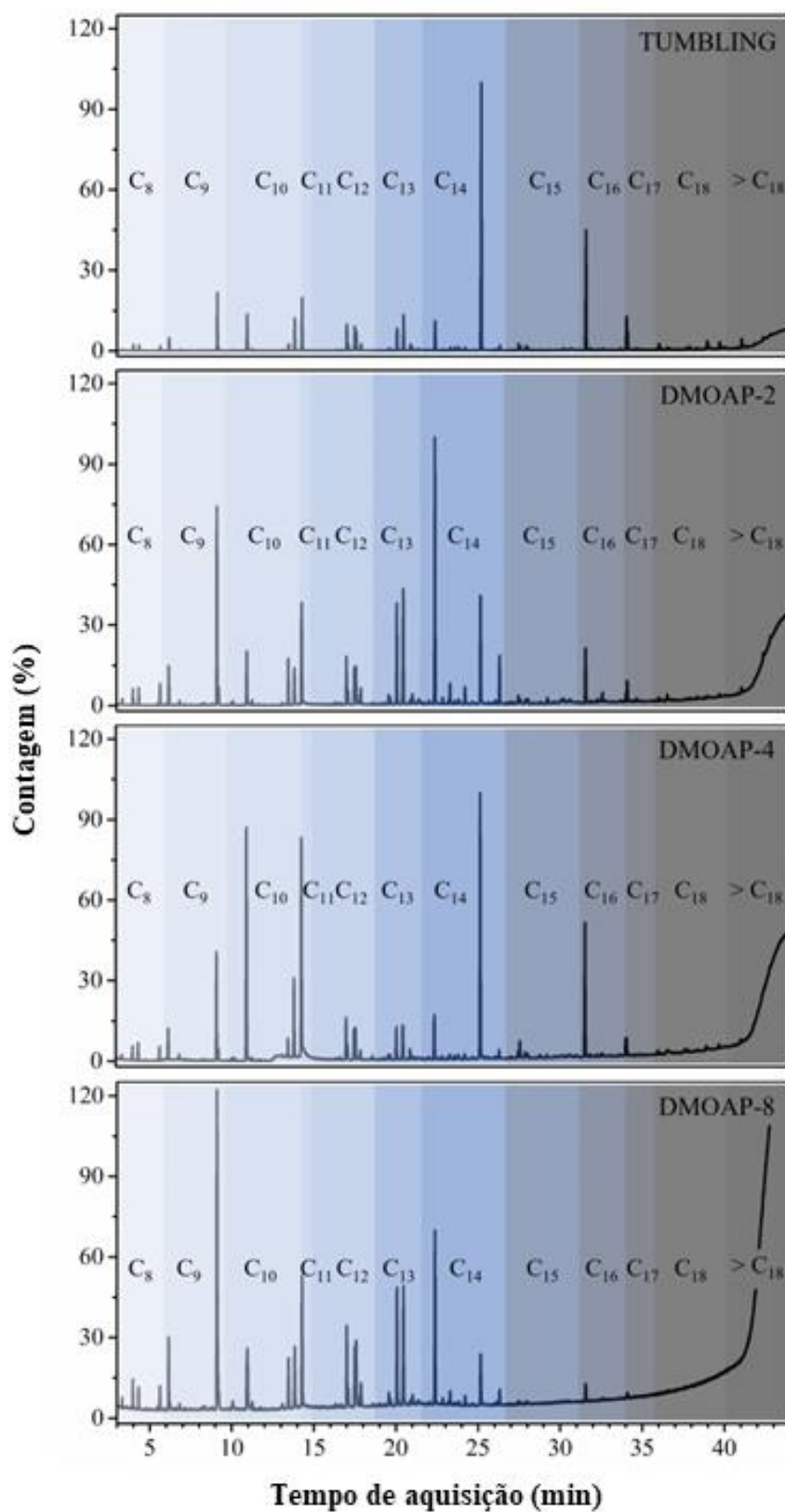


Anexo B3 a) Análise TGA e b) curvas DTG dos catalisadores H-SSZ-13 após reação



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

Anexo B4 Cromatogramas dos compostos carbônicos extraídos do catalisador após 6 h de reação



Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

4.1 Introdução

Componentes essenciais na indústria química moderna, a produção de olefinas, principalmente eteno e propeno, têm chamado atenção dos pesquisadores nos últimos anos. Isso se deve principalmente a grande demanda desses produtos no cenário global, cerca de $1,5 \times 10^8$ t e 8×10^7 t anuais [1] e seu principal processo de produção: o craqueamento térmico ou a vapor [2]. Esses processos possuem limitações em relação ao aumento da seletividade por propeno, sendo a razão propeno/eteno limitada a menos de 0,6 [3,2] consequentemente, processos mais seletivos a propeno são desejáveis de forma a satisfazer o crescimento acelerado da demanda global [4]. Além da limitação do aumento da seletividade por propeno, estes processos se utilizam de enormes quantidades de energia, produzindo grandes quantidades de gases de efeito estufa [2,8]. Outro fator é o caráter limitado das fontes petroquímicas [9].

Dessa forma, a conversão catalítica do metanol a olefinas tem ocupado um lugar importante no cenário de busca por alternativas eficientes, já que pode ser obtido a partir de fontes renováveis de carbono, como a biomassa e o CO_2 , além de ser obtido também de fontes não renováveis como o gás natural e o carvão, desempenhando um papel fundamental na diminuição das emissões de gases estufas [2,7]. No entanto, assim como em diversos processos que envolvem um catalisador zeolítico, essa reação também está limitada ao processo de desativação do material pela formação de coque, ainda que seu desempenho catalítico seja consequência direta da formação desses compostos orgânicos no interior do poro das zeólitas.

A origem dessas espécies consideradas desativantes pode se dar por meio de duas rotas: (1) reações de condensação e rearranjo de alcenos, dienos e espécies aromáticas de caráter naftalênicos que se encontram adsorvidos nos sítios *BAS* e (2) formação de *PAHs* por transferência de hidrogênio [10,11]. Para reações *MTO*, que ocorrem em topologias do tipo *CHA*, essas espécies em sua maioria resultam da alquilação e ciclização contínuas de cicloalcanos ou aromáticos com as olefinas, dando origem as espécies de estruturas reticuladas, responsáveis por entupir os poros e como consequência direta a de atividade catalítica.

Os principais avanços discutidos até agora para tentar contornar essa problemática engloba principalmente, modificações na estrutura do catalisador, como impregnação de metais, substituições isomórficas e alterações no diâmetro médio de poros [8,9]. Além de estudos na variação das condições de reação, como variação das proporções de metanol, adição de vapor de água ao sistema [12,13].

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

No entanto, poucos estudos sistemáticos a respeito da natureza do gás de arraste em que a reação ocorre e a presença de materiais orgânicos isolado no poro do catalisador tem sido observado. Uma vez identificado uma lacuna importante, a avaliação da reação em atmosfera diferente e com catalisadores pré-coqueado foi realizada em busca de entendimento como fatores extrínsecos ao mecanismo da reação influência na produção dessas olefinas.

4.2 Experimental

4.2.1 Impregnação dos materiais

A zeólita SSZ-13 (*ACS Materials*), de razão Si/Al = 12,5, passou por troca iônica com solução aquosa de NH_4NO_3 (Sigma-Aldrich) 0,1 mol.L⁻¹ por 1h, para garantir que possíveis contaminantes da síntese fossem eliminados. Esse processo foi repetido três vezes seguido de lavagem com água deionizada e secagem a 80 °C por 24 h. Com o material seco, um processo de calcinação a 500 °C por 2 h foi realizado para que a forma ácida do material, H-SSZ-13, fosse obtida. 300mg do material H-SSZ-13 foi usado para o processo de impregnação com as espécies orgânicas e a obtenção dos catalisadores pré-coqueados. Para as amostras HSSZ-13_T, 7 µL de tolueno foi misturado ao sólido ácido, alocado em um reator inox, Anexo C1 e submetido a um tratamento térmico a 150 °C durante 24 h. Para as amostras HSSZ-13_N 1,5 mg de naftaleno foram misturados ao sólido ácido, alocado em um reator de inox e submetido a um tratamento térmico a 400 °C. A diferença de temperatura entre os protocolos de impregnação se deu devido à relação observada entre o tamanho de poro da zeólita e o tamanho do diâmetro cinético das espécies orgânicas, Anexo C2. A SSZ-13 de topologia CHA apresenta um tamanho de poro de 0,38 nm, enquanto o tolueno apresenta um diâmetro cinético de 0,58 nm e o naftaleno 0,63 nm.

4.2.1 Caracterização dos materiais

O padrão de difração de raios-X das amostras impregnadas foi registrado em um sistema Rigaku Miniflex 600, com radiação Cu K α (40 kV, 15 mA) e aquisição 2 θ na faixa de 3 a 40 ° com passo de 0,02 °.

Os materiais também foram caracterizados por análise termogravimétrica. As análises foram realizadas utilizando um Analisador Termogravimétrico (TGA, Q600 SDT, TA Instruments) sob fluxo de ar de 100 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. As amostras foram inicialmente mantidas a 100 °C por 1 h para eliminação de água e possíveis quantidades de espécies orgânicas fisissorvidas na superfície do

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

catalisador, em uma vazão de 100 mL min⁻¹ de ar sintético, em seguida foram aquecidas com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ na faixa de 100 - 800 °C.

4.2.2 Teste Catalítico

4.2.2.1 Reações com N₂

A atividade catalítica dos catalisadores H-SSZ-13, HSSZ-13_T e HSSZ-13_N foram testadas para a reação *MTO* em um sistema de referência de micro atividade (PID Eng & Tech). A reação foi realizada utilizando 200 mg da amostra suportada em um reator de vidro de leito fixo colocado dentro de uma caixa quente a 180 °C para garantir uma reação de fase de vapor em modo de fluxo contínuo à pressão atmosférica. Os testes foram realizados a 400 °C durante 6 h usando um fluxo volumétrico de metanol (Sigma-Aldrich, 99,5%) de 0,01 mL min⁻¹. O fluxo de nitrogênio de 10 mL min⁻¹, utilizado como gás de arraste, assegurou que os reagentes e produtos fossem eluidos de forma homogênea e eficiente através do leito catalítico. Os produtos da reação fluíam do reator através de uma válvula que a cada 10 min injetava os produtos vaporizados em um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC-2014. O sistema de análise consistiu em uma coluna crossbond Shimadzu *SH-RTx-1*, revestida com uma película de 5 µm de 100% dimetil polisiloxano, 30 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno, temperatura de análise de 70 °C, e um detector de ionização de chama. Os tempos de retenção para os compostos observados foram obtidos através da injeção de compostos puros. As seletividades foram calculadas pela quantificação dos produtos obtidos por comparação com as curvas de calibração. Os resultados foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados. Após as reações, o catalisador permaneceu no reator por 15 min sob um fluxo de nitrogênio para garantir a dessorção dos compostos fisissorvidos.

4.2.2.2 Reações com CO₂/Ar sintético

A atividade catalítica dos catalisadores H-SSZ-13, foram testadas para a reação *MTO*, com CO₂/Ar sintético como gases auxiliares, em um sistema de referência de micro atividade (PID Eng & Tech). A reação foi realizada utilizando 200 mg da amostra suportada em um reator de vidro de leito fixo colocado dentro de uma caixa quente a 180 °C para garantir uma reação de fase de vapor em modo de fluxo contínuo à pressão atmosférica. Os testes foram realizados a 400 °C durante 6 h usando um fluxo volumétrico de metanol (Sigma-Aldrich, 99,5%) de 0,01 mL min⁻¹. O fluxo de CO₂ de 10 mL min⁻¹, utilizado como gás auxiliar, assegurou que os reagentes e produtos fossem eluidos de forma homogênea e eficiente através do leito catalítico. Os produtos da reação fluíam do reator através de uma válvula que a cada 10 min injetava os produtos vaporizados em um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC-2014. O sistema de

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

análise consistiu em uma coluna crossbond Shimadzu *SH-RTx-1*, revestida com uma película de 5 µm de 100% dimetil polisiloxano, 30 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno, temperatura de análise de 70 °C, e um detector de ionização de chama. Os tempos de retenção para os compostos observados foram obtidos através da injeção de compostos puros. As seletividades foram calculadas pela quantificação dos produtos obtidos por comparação com as curvas de calibração. Os resultados foram ajustados pelo método dos mínimos quadrados. Após as reações, o catalisador permaneceu no reator por 15 min sob um fluxo de nitrogênio para garantir a dessorção dos compostos fisissorvidos.

4.2.3 Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do Ultravioleta-Visível *in situ* (DRS UV-Vis)

A natureza das espécies do *HP* formadas ao longo da reação foi acompanhada por Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do Ultravioleta-Visível *in situ* em um equipamento Evolution 300 UV-Vis Spectrophotometer da Thermo Scientific com acessórios Harrick-Praying Mantis e câmara de reação de alta temperatura (HVC- DRP-5) As análises foram conduzidas sob condições que garantissem que a fração de metanol das reações fosse a mesma do teste catalítico. Os espectros foram coletados a cada 2 min sob vazão de 10 mL min⁻¹ de N₂ ou CO₂ a 400 °C durante 3h na região espectral de 190-1100 nm, com resolução nominal de 1 nm e velocidade de escaneamento de 600nm min⁻¹. Todos os espectros foram tratados utilizando a função *Kubelka-Munk*, Eq. 1[14], sendo R a razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade de radiação refletida pela referência obtida diretamente pelo espectrofotômetro.

$$F(R) = \frac{100 (1 - R)^2}{2R} \quad (\text{Eq. 1})$$

4.2.4 Caracterização dos catalisadores após reação

O padrão de difração de raios-X das amostras após reação foi registrado em um sistema Rigaku Miniflex 600, com radiação Cu Kα (40 kV, 15 mA) e aquisição 2θ na faixa de 3 a 40 ° com passo de 0,02 °. A estrutura CHA do material foi confirmada por meio do método Rietveld e do *software* TOPAS 4.2 utilizando o *CIF* apresentado na base de dados IZA.

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

Os catalisadores após a reação foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA). As amostras foram inicialmente mantidas a 100 °C por 1 h para eliminação de água, em uma vazão de 100 mL min⁻¹ de ar sintético, em seguida foram aquecidas com uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ na faixa de 100 - 850 °C, utilizando um equipamento SDT Q600 V20.9.

A liberação dos componentes carbonáceos ocluídos nos poros do catalisador ocorreu pela dissolução da zeólita à temperatura ambiente com 1 mL de H₂O e 1 mL de HF por 15 min, tempo esse suficiente para destruir a estrutura zeolítica, mas não atacar os compostos carbonáceos [15,16] seguida de neutralização com aproximadamente 1,9 g de bicarbonato de sódio. Posteriormente, o coque foi extraído utilizando um funil de separação contendo 20 mL de diclorometano e 20 mL de H₂O e, em seguida, analisado em um *Agilent GC-MS*, Cromatógrafo a Gás Modelo 7890 e Espectrômetro de Massa, em seguida, analisado em um *Agilent GC-MS*, Cromatógrafo a Gás Modelo 7890 e Espectrômetro de Massa Modelo 5977, operado no modo EI na faixa de varredura de 70 eV de m / z 33-400. As temperaturas do injetor GC e da fonte MS foram 310 e 280 °C, respectivamente. Os compostos foram analisados em uma coluna capilar *HP-5MS* (Comprimento = 30 m, ID = 0,25 mm, df = 0,25 µm). A temperatura do forno GC foi programada de 80 °C (etapa isotérmica de 3 min) a 270 °C na taxa de aumento de 5 °C.min⁻¹ e, finalmente, a 300 °C na taxa de aquecimento de 30 °C.min⁻¹, com uma etapa isotérmica final a 300 °C por 3 min [17]. Os compostos foram identificados usando a biblioteca *NIST*

4.3 Resultados e Discussões

4.3.1 Caracterização dos materiais

Os difratogramas de raios X da zeólita H-SSZ-13, HSSZ-13_T e HSSZ-13_N foram obtidos com duas finalidades. A primeira, para confirmar que o processo de impregnação não causou nenhuma amorfização no material. A segunda, para que pelo refinamento de Rietveld, os parâmetros de cela pudessem sustentar nossa hipótese de que os aromáticos estejam dentro dos poros do material. Isso porque, o catalisador H-SSZ-13, de topologia CHA, tem se tornado o principal arquétipo para as reações MTO. A explicação para esse grande interesse se dá devido a sua estrutura. Formada por uma cavidade CHA de 1,1 x 0,67 nm e poros de entrada de 8 membros com 0,38 nm, [18], possui uma relação poro/cavidade ótima. Essas cavidades são responsáveis pela difusão e estabilização dos intermediários orgânicos e os poros, pela liberação dos produtos de interesse. Esses materiais apresentam sua cristalização configurada pelo

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

grupo espacial trigonal R-3m [18]. As dimensões típicas das células unitárias são $a=b=13,6750$ Å e $c=14,7670$ Å [18] e quando submetidos a reação MTO, sofrem alterações, principalmente nos picos em destaque na Figura 22. Em condições reais de trabalho, como no estudo de Wragg *et al.* [19,20], o catalisador apresenta uma expansão significativa e assimétrica, principalmente ao longo do eixo c . Essas alterações observadas são consequência direta da formação desses intermediários orgânicos no interior da cavidade CHA. Assim, é possível observar que a metodologia utilizada para o processo de impregnação não causou alteração no padrão de difração em relação ao material puro, H-SSZ-13, já que os difratogramas obtidos apresentam uma linha de base *flat*, sem perda de intensidade dos picos. Contudo, como o processo de impregnação foi realizado com pequenas quantidades de aromáticos para garantir que os poros do material ficassem disponíveis de modo que a reação ocorresse de forma eficiente e problemas difusionais fossem evitados, o refinamento de Rietveld não mostrou mudanças significativas para os parâmetros de cela. Motivo pelo qual foi empregado então o cálculo da microdeformação pela equação de Williamson-Hall. Essa metodologia de cálculo permite extrair a microdeformação (ε) através do coeficiente angular do gráfico $\beta \cos(\theta)/\lambda$ vs $\sin(\theta)$, no qual β = largura a meia altura do pico escolhido do difratograma em radianos [21].

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

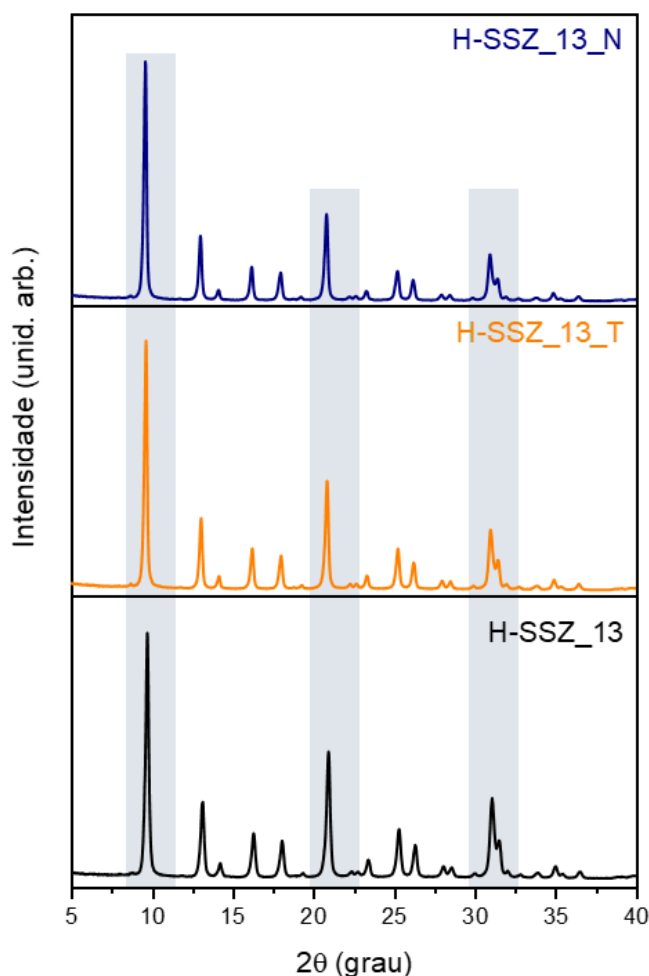


Figura 22 - Difratogramas de raios X das zeólitas H-SSZ-13; H-SSZ-13_T e H-SSZ-13_N após o processo de impregnação.

Para os picos $2\theta \sim 14,3$ e $26,3$ os valores de ε obtidos foram de 0,00286, 0,00542 e 0,00540 para as amostras H-SSZ-13, H-SSZ-13_T e H-SSZ-13_N respectivamente. Essa diferença positiva observada nos valores da microdeformação, deve-se muito provavelmente a expansão sofrida pela cela unitária do material na presença desses compostos orgânicos no interior da cavidade CHA, indicando assim que o processo de impregnação foi efetivo.

É bem conhecido que a acidez protônica das zeólitas (BAS) está associada aos átomos de alumínio da estrutura $-\text{SiOAl}(\text{H}^+)\text{OSi}-$. Catalisadores com uma razão Si/Al menor, como é o caso desse trabalho, apresentam uma quantidade maior de átomos de alumínio em sua estrutura, de modo que o número de prótons compensadores de carga também estão presentes em maior quantidade, fazendo com que haja uma maior hidrofilicidade no material [22]. Contudo, esse microambiente intrínseco das zeólitas não

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

apresentam alteração em seu caráter hidrofílico/hidrofóbico apenas em função das propriedades das estruturas, podem ser modulados também com a presença de moléculas “convidadas” [23], como é o caso da inserção dos aromáticos na cavidade CHA. Com base nessas observações e os resultados apresentados pela curva *DTG* na Figura 23, podemos dizer, assim como para os resultados observados no cálculo da microdeformação, que o processo de impregnação realmente foi efetivo. Isso porque, a região em destaque que faz referência à água persistente, ou seja, a água presente nos microporos que é eliminada em temperatura maior do que 100 °C, teve um deslocamento para temperaturas menores, indicando assim que um ambiente mais hidrofóbico foi criado. Outro indício utilizado para mostrar a efetividade do procedimento de impregnação é o pico presente entre 400-500 °C, uma vez que sabemos que materiais ocluídos no interior da cavidade CHA se decompõe em uma faixa de temperatura semelhante a essa. No entanto, quando fazemos essa análise para a amostra H-SSZ-13_N não é possível observar o mesmo comportamento, muito provavelmente isso se deve a inserção de uma quantidade de material orgânico menor em relação a amostra contendo tolueno.

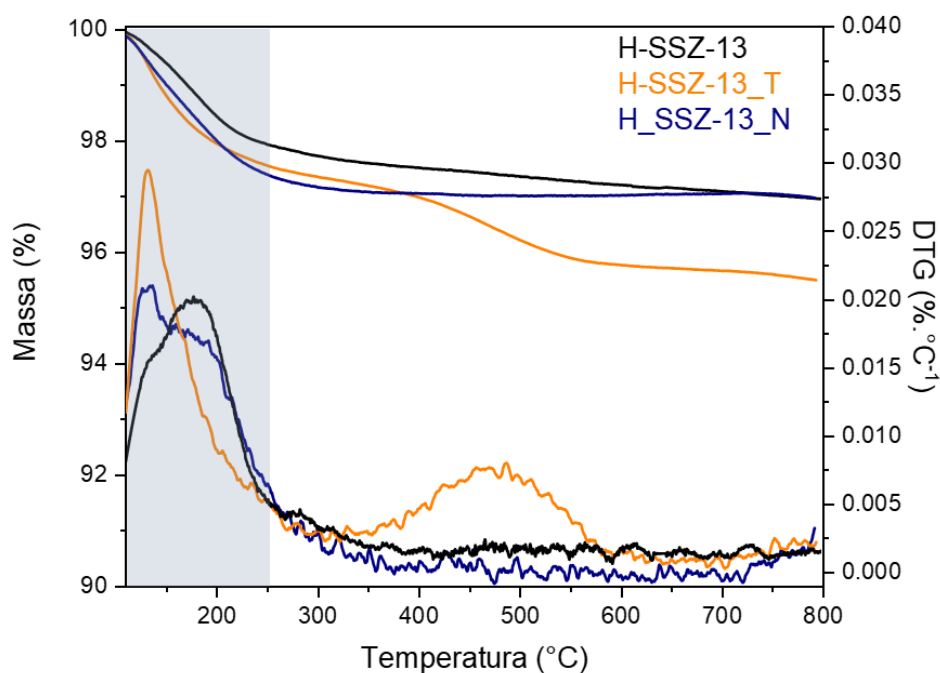


Figura 23 - a) Curvas *TGA* e *DTG* das amostras após o procedimento de impregnação dos aromáticos.

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

4.3.2 Testes Catalíticos

A atividade catalítica das amostras H-SSZ-13, H-SSZ-13_T e H-SSZ-13_N na reação MTO são apresentadas na Tabela 3 e na Figura 24. O tempo atribuído ao início da desativação dos materiais foi determinado quando a conversão atingiu o valor de 95% para todas as amostras, assim como o valor máximo da seletividade a olefinas foi determinada em isoconversão.

Tabela 3 - Desempenho catalítico das amostras impregnadas na conversão de metanol em olefinas durante 6 h de reação.

Amostra	Conversão tempo 0 (%)	Início da desativação (min)*	Conversão em 360 min (%)	Seletividade máxima as olefinas (%)	MTO coque (massa%)
H-SSZ-13	100	79	21,3	~ 60	22,3
H-SSZ-13_T	100	123	21,4	~ 80	21,4
H-SSZ-13_N	100	99	15,0	~ 40	21,9

*Conversão de 95%

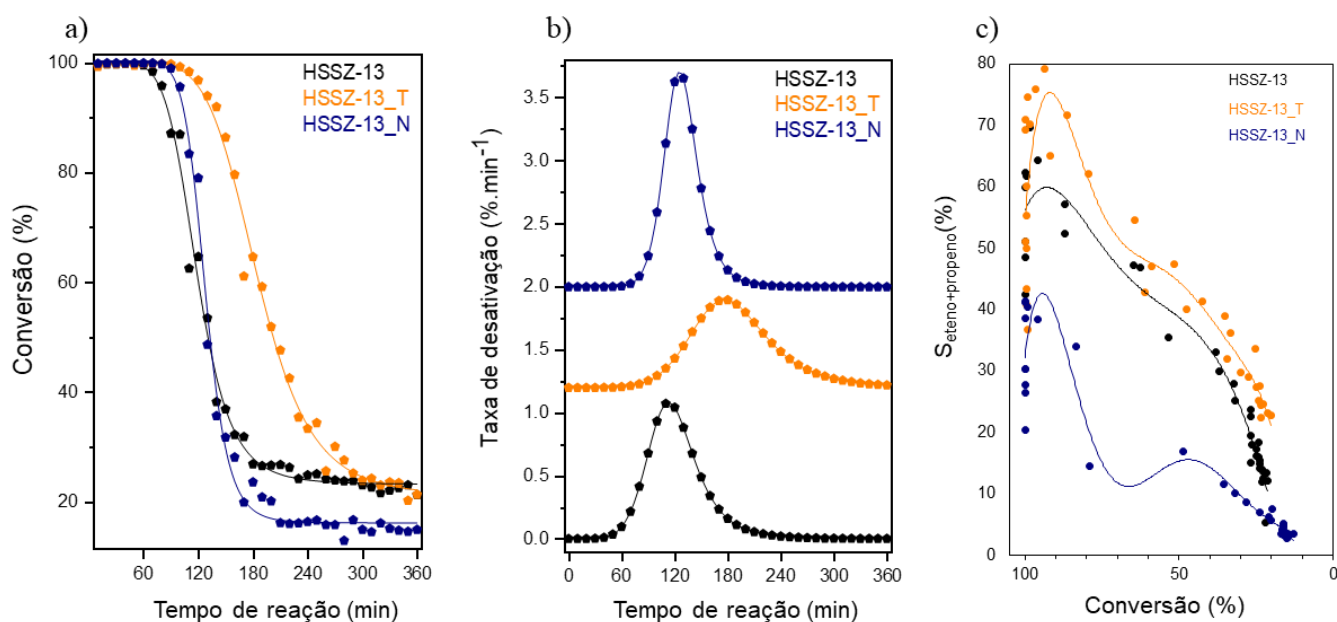


Figura 24 - a) Conversão de metanol durante 6 h de reação b) Taxa de desativação para as amostras H-SSZ-13; H-SSZ-13_T e H-SSZ-13_N calculado a partir de 95% de conversão c) Seletividade máxima a olefinas leves calculado em isoconversão.

De forma comparativa, as amostras apresentam conversão inicial de 100%, independente da presença ou não do aromático na cavidade zeolítica. Isso porque provavelmente os poros do material não estão obstruídos. Do contrário, deveríamos observar uma queda na conversão das amostras contendo o aromático devido a uma

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

restrição difusional do metanol conseguir acessar os sítios ativos. Indica também que, a formação das espécies do *HP* parece não sofrer alterações significativas nos primeiros minutos, apesar de apresentar diferença significativa na seletividade as olefinas, Figura 24c, principalmente em relação a amostra H-SSZ-13_T. Essa diferença por sua vez pode estar associada com a facilidade com que o processo de alquilação pelo metanol e craqueamento ocorre em uma espécie já ramificada, como é o caso do tolueno. Uma vez que, o carbono da metila de um anel aromático ramificado atua como um grupo doador de elétrons para o anel benzênico, de modo que sua densidade eletrônica é ainda mais aumentada, deixando-o mais suscetível ao mecanismo de alquilação.

Contudo, é quando atingimos o início da desativação (quando a conversão cai para 95%) para as amostras que a influência do composto orgânico na cavidade zeolítica nos dá indícios de ser realmente efetivo para a reação. Isso pois, os perfis da taxa de desativação dos materiais são distintos, Figura 24b. Enquanto para a amostra H-SSZ-13 é possível observar um pico com características gaussianas, para a amostra H-SSZ-13_T observamos um pico com uma largura maior, deslocado para tempos de reação maiores e uma taxa de desativação menor, justificando assim a observação de início de desativação após 123 min. A amostra H-SSZ-13_N apresenta um pico mais estreito em relação a H-SSZ-13, com um deslocamento para tempos de reação levemente maiores, justificando assim a observação de início de desativação após 99 min. No entanto, é o material que apresenta a maior taxa de desativação entre as amostras, o que pode estar diretamente associado com o fato de espécies naftalênicas serem altamente reativas e evoluírem para as espécies *PAHs* desativantes rapidamente. Apesar de sofrerem mudanças nos parâmetros de controle e eficiência da reação, os catalisadores não apresentaram diferença significativa na quantidade de coque presente nos materiais após 6 h de reação, Tabela 3. Esse resultado nos indica que a inserção dos aromáticos nos catalisadores não causam alterações quantitativas e sim qualitativas. Assim, as amostras H-SSZ-13 e H-SSZ-13_T foram escolhidas para serem acompanhadas por análise de UV-Vis *in situ* e para a análise dos compostos que são formados nos poros dos materiais ao longo da reação afim de comprovar se realmente há uma mudança qualitativa nas espécies do *HP*.

Essa afirmação se torna particularmente verdadeira quando analisamos os resultados de UV-Vis, Figura 25, especialmente na faixa espectral acima de 600 nm. Faixa associada a compostos aromáticos grandes, ou seja, as espécies que são responsáveis por entupir os poros do catalisador e não permitir que moléculas de metanol continuem se difundindo no interior dos poros e a produção de olefinas seja mantida.[17].

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

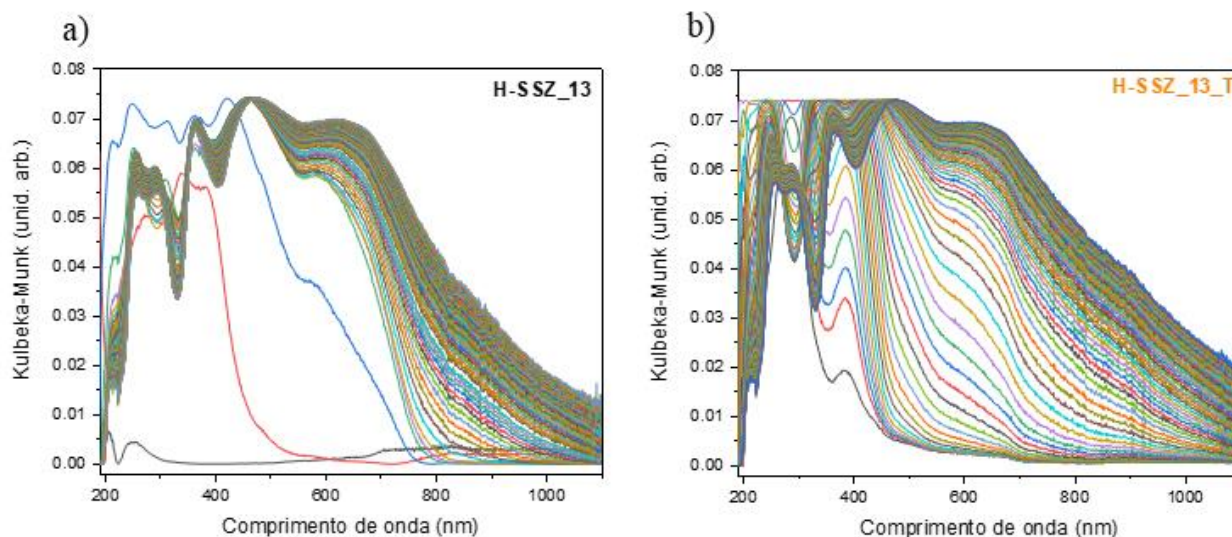


Figura 25 - Espectros UV-Vis *in situ* durante 3 h de reação para as amostras impregnadas a) H-SSZ-13 e b) H-SSZ-13_T.

Para a amostra H-SSZ-13 a evolução para essas espécies acontece minutos após o início da reação, enquanto para o catalisador H-SSZ-13_T essa evolução se dá de forma mais lenta, como mostra a Figura 26. Esse comportamento parece estar intimamente ligado com o fato de que no material contendo tolueno, existem espécies oxigenadas em maior quantidade. Enquanto para o catalisador H-SSZ-13 é observado uma quantidade de 0,9% desses compostos oxigenados, no catalisador H-SSZ-13_T observamos 2,8%. Essas espécies são responsáveis por retardar o crescimento do coque considerado ruim.

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

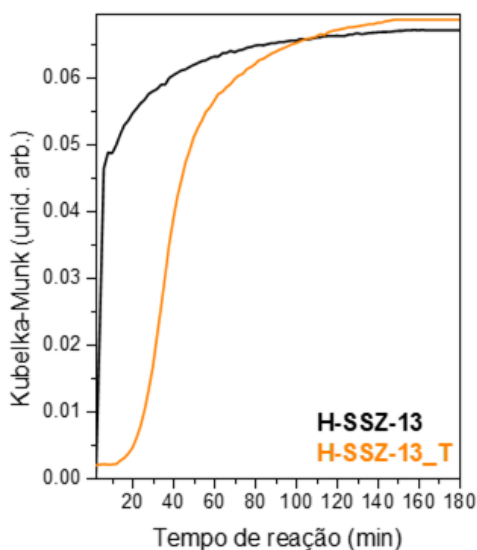


Figura 26 - a) Evolução da banda de comprimento de onda 650 nm (referente às espécies *PAHs*) ao longo da reação para as amostras H-SSZ-13 e H-SSZ-13_T.

Entendendo que alterações no catalisador são responsáveis por mudanças positivas nos resultados catalíticos, o passo seguinte foi realizar a reação em diferentes atmosferas. A Figura 27 mostra que as curvas de conversão e seletividade para o material submetido aos diferentes gases mantém a formação dos principais produtos.

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

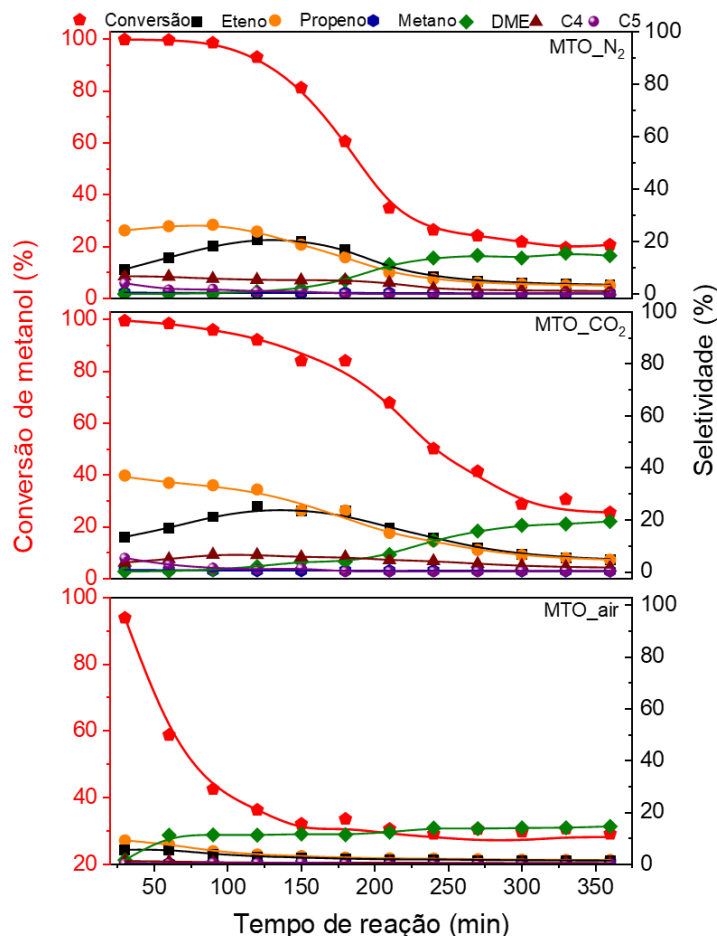


Figura 27 - Conversão de metanol e seletividade a produtos utilizando N_2 , CO_2 e ar como gases auxiliares

Ao realizar uma comparação entre as curvas de conversão e seletividade a olefinas leves, Figura 28, é possível notar que a primeira mudança foi no perfil da curva de conversão. A troca do N_2 pelo CO_2 , levou a uma desativação menos acentuada, Figura 28a. A segunda mudança, mostra que o rendimento de olefinas leves depende do gás utilizado, Figura 28b. Na presença de N_2 a curva de rendimento passa por um máximo de cerca de 40 %, cujo máximo é alcançado com 100 min de reação, seguido de uma queda até atingir 5 % em 360 min de reação. Quando o CO_2 é utilizado, o rendimento é cerca de 50 % já no começo da reação, permanecendo neste patamar até aproximadamente 150 min, seguido de sua queda após 160 min até atingir 5 % em 360 min de reação.

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

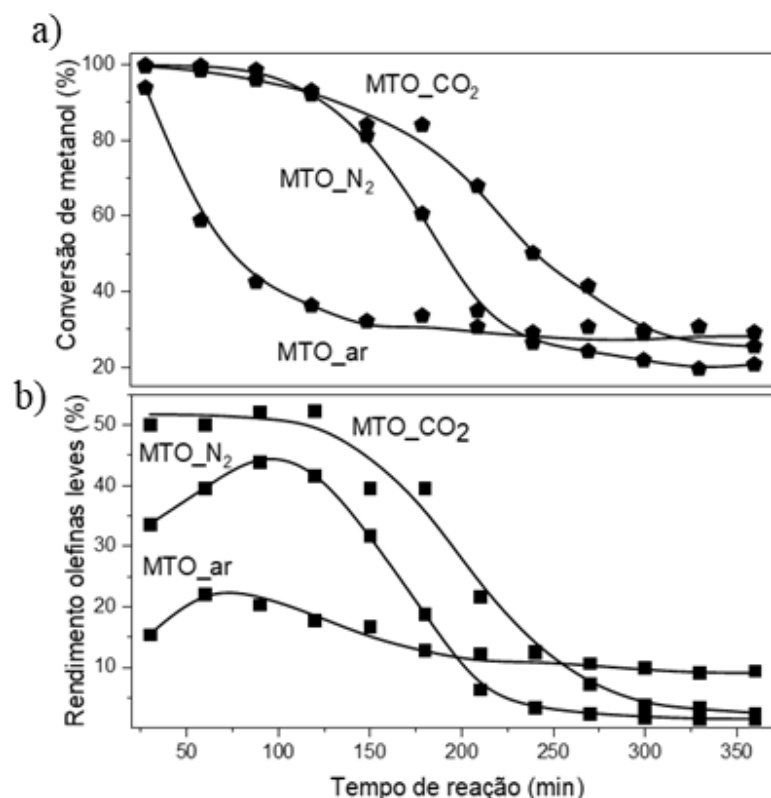


Figura 28 - a) Comparação entre as curvas de conversão e b) Seletividade a olefinas leves, utilizando N_2 , CO_2 e ar sintético como gases auxiliares.

O catalisador após a reação na presença de N_2 foi submetido a análise termogravimétrica em atmosferas referentes aos gases utilizados. Essa análise foi realizada com o interesse de avaliar qual a influência desses gases na decomposição do reservatório. A Figura 29 mostra que em atmosfera de ar, há maior perda de massa em temperaturas menores em comparação com as demais atmosferas, o que está associada à capacidade oxidativa dos gases. A curva TGA utilizando CO_2 é bastante diferente em comparação com o N_2 , indicando que o CO_2 não se comporta como um gás completamente inerte. Sua capacidade oxidativa não se encontra no mesmo patamar que a do ar, contudo, se torna um pouco mais oxidante que o N_2 .

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

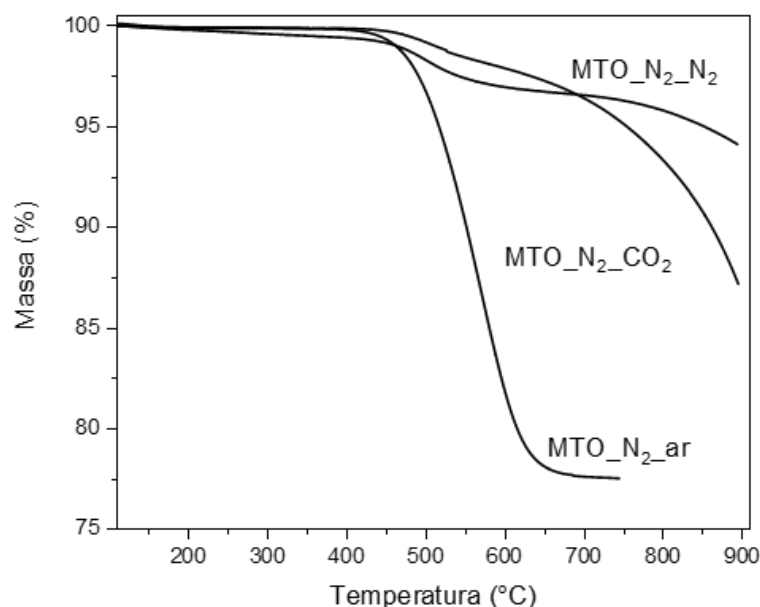


Figura 29 - Curvas TGA dos catalisadores utilizados a 400 °C na reação MTO em diferentes atmosferas.

A Figura 30 por sua vez, mostra que ao submeter as amostras a uma atmosfera de reação de N₂ e CO₂ não é notada diferenças significativas nas curvas TGA, o que não se mantém quando realizamos a mesma análise para a amostra em que o processo reacional é utilizado atmosfera de ar sintético. Contudo, ao analisar as curvas DTG, nota-se um leve deslocamento para a esquerda, assim como uma diminuição na intensidade do pico, mas não uma diferença significativa na quantidade de coque, como mostra a tabela 4. Esse resultado sugere em um primeiro momento, assim como ocorre com a amostra impregnada com o aromático, que a alteração da atmosfera reacional não causa alteração quantitativa e sim qualitativa nas espécies do HP.

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

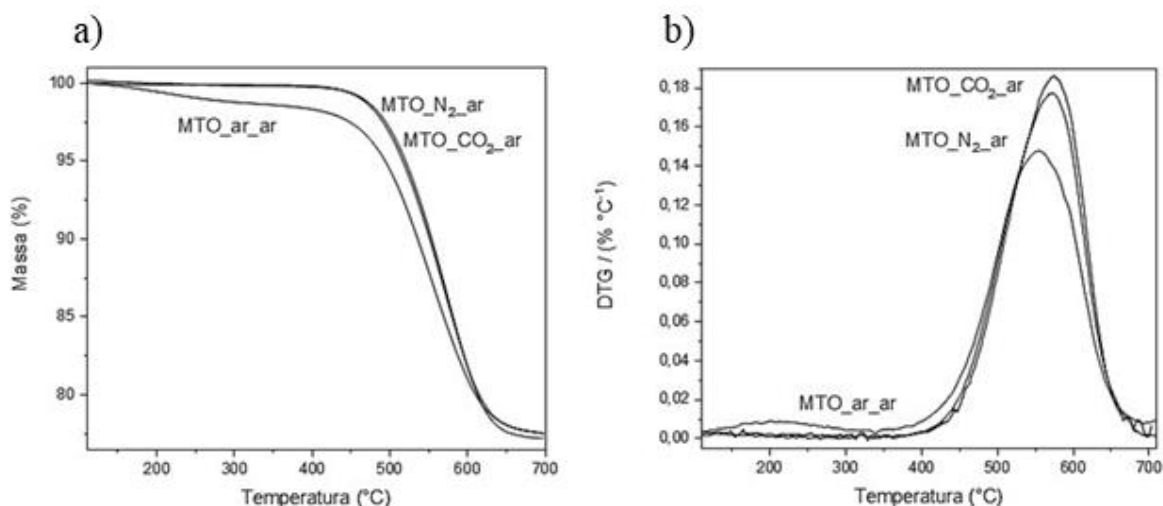


Figura 30 - Curvas TGA e DTG conduzidas sob atmosfera de ar para o catalisador utilizando N₂, CO₂ ou ar sintético na reação.

Tabela 4 - Posição máxima das curvas DTG para os diferentes tipos de gases e a quantidade em % massa de coque nos catalisadores.

Atmosfera da reação	Máximo DTG (°C)	Coque (% massa)
N ₂	573,5	~22
CO ₂	575,2	~22
ar	555,7	~21

Por isso então essas amostras também foram submetidas a análise de UV-Vis *in situ* para a análise dos compostos que são formados ao longo da reação. A figura 31 mostra que o comportamento de evolução para a reação utilizando N₂ e CO₂ seguiu o mesmo padrão da amostra H-SSZ-13_T. Esse resultado sugere que assim como acontece para a amostra impregnada, a atmosfera de CO₂ é responsável por aumentar as espécies oxigenadas

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

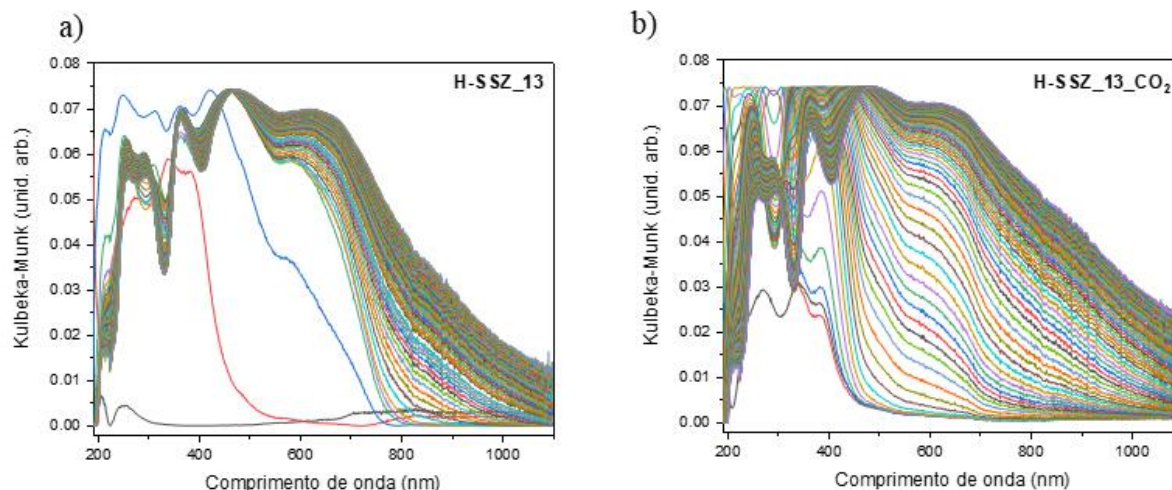


Figura 31 - Espectros UV-Vis in situ durante 3 h de reação para as amostras a) H-SSZ-13 e b) H-SSZ-13_CO₂.

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 N₂ 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 CO₂ essa evolução é retardada.

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.

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

- 3 S. Suganuma, 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@gamma-Al₂O₃ 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.

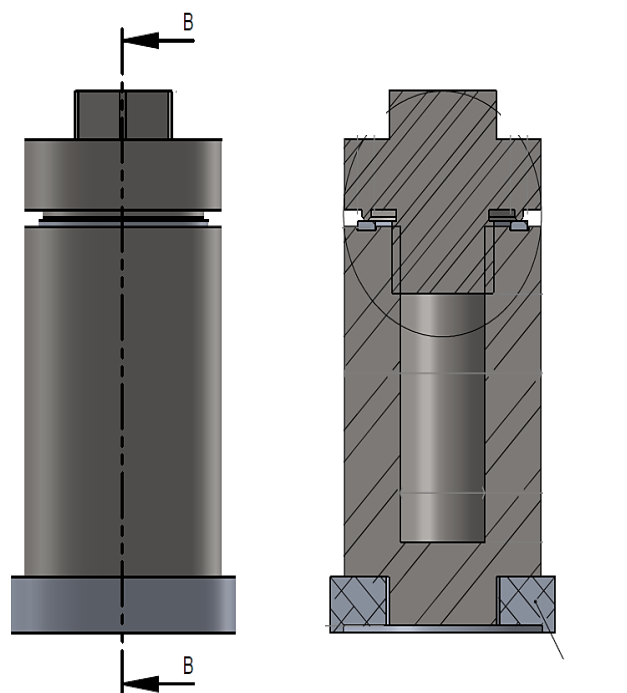
Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

- 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 Cr₂O₃ 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.

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

Anexos

Anexo C1 – Reator de inox para realizar o processo de impregnação das espécies aromáticas no poro da zeólita.



Anexo C2 – Cálculo do diâmetro cinético das substâncias

Substância	V _c	P _c	T _c	MM
Tolueno	315,8	40,55	591,79	92,14
Naftaleno	413,0	40,51	748,35	128,17

$$\sigma = 0,841(V_c)^{1/3} \quad \text{Eq. 1}$$

$$\sigma = 2,44 \left(\frac{T_c}{P_c} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 2}$$

$$\sigma = 1,234(\text{MM})^{1/3} \quad \text{Eq. 3}$$

Capítulo 4: Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

V_c = volume crítico (cm^3/mol);

P_c = pressão crítica (atm);

T_c = temperatura crítica (K);

MM = massa molar (g/mol)

Substância	Eq.1 (Å)	Eq.2 (Å)	Eq.3 (Å)	Média (Å)	D (nm)
Tolueno	5,73	5,96	5,57	5,75	0,58
Naftaleno	6,26	6,45	6,22	6,31	0,63

PERSPECTIVAS FUTURAS

Perspectivas futuras

As informações obtidas durante a conversão catalítica do metanol utilizando as amostras impregnadas com aromáticos e o CO₂ como atmosfera de reação abriu novos leques para a preparação de catalisadores a serem empregados na reação *MTO*, já que a possibilidade de impregnar esses compostos aromáticos, principalmente o tolueno em uma zeólita hierárquica torna-se especialmente importante visto que a tendência de obter um catalisador ainda mais ativo ao longo do tempo parece ser possível. Outra possibilidade a ser explorada é a junção das amostras impregnadas com o aromático e o CO₂ como atmosfera reacional.