



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química

Débora da Silva Fernandes

Oligomerização de eteno catalisada por zeólitas com diferentes topologias

Rio de Janeiro

2024

Débora da Silva Fernandes

Oligomerização de eteno catalisada por zeólitas com diferentes topologias

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadoras: Prof.^aDr.^a. Cristiane Assumpção Henriques

Dr.^a. Cláudia de Oliveira Veloso

Rio de Janeiro

2024

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

F363 Fernandes, Débora da Silva.

Oligomerização de eteno catalisada por zeólitas com diferentes topologias. – 2024.

184 f.

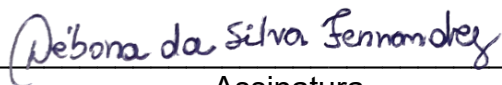
Orientador (a): Cristiane Assumpção Henriques
Cláudia de Oliveira Veloso

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Olefinas – Teses. 2. Catálise – Teses. 3. Zeólitas – Teses. 4. Etanol – Teses. I. Henriques, Cristiane Assumpção. II. Veloso, Cláudia de Oliveira. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 661.183.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Assinatura

02 de outubro de 2024

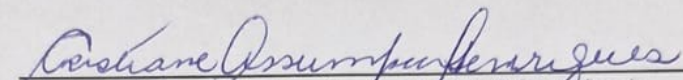
Data

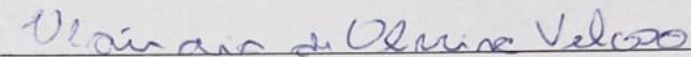
Oligomerização de eteno catalisada por zeólitas com diferentes topologias

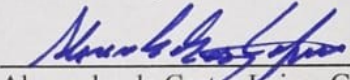
Tese apresentada, como requisito para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

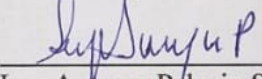
Aprovado em 20 de junho de 2024.

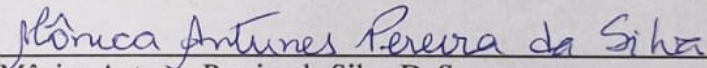
Banca Examinadora:

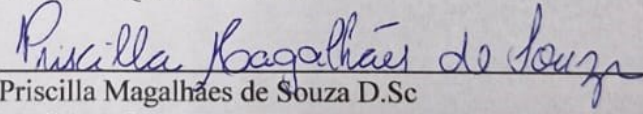

Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ

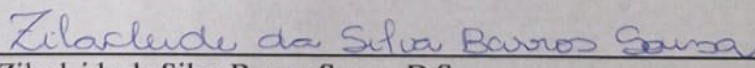

Claudia de Oliveira Veloso, D.Sc (Orientadora)
Instituto de Química – UERJ


Alexandre de Castro Leiras Gomes, D.Sc
Escola de Química - UFRJ


Luz Amparo Palacio Santos, D.Sc
Instituto de Química – UERJ


Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc
Escola de Química - UFRJ


Priscilla Magalhães de Souza D.Sc
NUCAT- COPPE- UFRJ


Zilacleide da Silva Barros Sousa, D.Sc
Instituto de Química – UERJ

Rio de Janeiro

2024

DEDICATÓRIA

Aos meus avós José e Lêda
Moacir e Elinai.

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, agradeço a Deus, que pela sua graça e misericórdia me fez chegar até aqui tendo ao meu lado pessoas tão especiais. “Senhor, quero dar-te graças de todo o coração e falar de todas as tuas maravilhas” (Salmo 9:1)

Aos meus pais Marcelo e Sara por todo amor e apoio ao longo da vida e da minha jornada acadêmica, sem vocês nada disso teria sido possível.

Ao meu marido Jefferson por compartilhar comigo os dias, as dúvidas e as incertezas, mas, sobretudo, as alegrias. A caminhada é mais leve com você ao meu lado.

Ao meu filho Joaquim que trouxe mais alegria e sorrisos fofinhos à escrita e finalização da tese. Você é meu maior projeto.

Às minhas orientadoras Cristiane Henriques e Cláudia Veloso por compartilhar conhecimento com tanta generosidade ao longo desses anos de mestrado e doutorado. Obrigada pela orientação e amizade.

Ao Prof Avelino Corma por me receber e orientar no período de doutorado sanduiche na *Universitat Politècnica de València*.

À equipe do Laboratório de Cinética e Catálise, pelos momentos de trabalho e descontração. Em especial a Daiane por ser minha companheira de almoço, reações e muitas horas de conversas.

À equipe do Laboratório de Síntese 1, do *Instituto de Tecnología Química* por me receber tão bem e por tudo o que me ensinaram de síntese, espanhol, valenciano e cultura. Especialmente ao meu amigo Vicent Margarit por tanta dedicação em me ensinar e pela companhia diária nos *almuerzos*.

À FAPERJ e à CAPES pelo apoio financeiro

RESUMO

FERNANDES, Débora da Silva. *Oligomerização de eteno catalisada por zeólitas com diferentes topologias*. 2024. 183 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

A busca por matérias-primas provenientes de fontes renováveis tem sido incentivada com o objetivo de diminuir a dependência do petróleo e responder a questões relacionadas à preservação do meio ambiente. Neste contexto, o etanol é uma alternativa promissora para a obtenção de produtos petroquímicos, sendo o eteno o principal produto primário e o intermediário para a formação de outras olefinas e de combustíveis como gasolina, diesel e querosene de aviação livres de compostos aromáticos e sulfurados. As zeólitas são catalisadores promissores para essa reação devido às suas propriedades como acidez, seletividade de forma e estabilidade hidrotérmica. A topologia das zeólitas tem sido considerada importante porque dependendo tamanho dos poros e do sistema de canais, é possível restringir ou promover determinadas reações influenciando diretamente nos produtos formados. Como etapa inicial do estudo da oligomerização de eteno foram selecionadas zeólitas de diferentes topologias como as comerciais ZSM-5 (SAR = 30, 80, 280), BEA (SAR = 25, 40), FER (SAR = 20, 55) e as sintetizadas ZSM-22 (SAR = 100) e ZSM-12 (SAR = 200). O desempenho destes materiais foi avaliado com base na atividade, estabilidade e rendimento aos produtos em reações que ocorreram em condições de isoconversão (pressão parcial de eteno = 0,12 atm, temperatura de reação = 500 °C) e em condições propostas pela literatura denominadas Condição 1 (pressão parcial de eteno = 0,12 atm, temperatura de reação = 500 °C, tempo de contato = 0,15 h); Condição 2 (pressão parcial de eteno = 0,35 atm, temperatura de reação = 400 °C, tempo de contato = 0,20 h) e Condição 3 (pressão parcial de eteno = 0,78 atm, temperatura de reação = 300 °C, tempo de contato = 0,082 h). Nessas condições verificou-se que a atividade, desativação e rendimento aos produtos são influenciados pelas diversas características dos materiais como topologia, acidez e propriedades texturais.

A literatura aponta que modificações em parâmetros como tamanho dos cristais, acidez (razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) e propriedades texturais possibilitam a otimização da atividade catalítica, diminuindo limitações difusivas e problemas relacionados a desativação. A segunda parte deste estudo contempla a síntese da zeólita ferrierita em sua forma nanocristalina, utilizando o agente direcionador de estrutura (piridina), juntamente com um surfactante (brometo de hexadecilmetil piperidina) que foi utilizado para favorecer o processo de nucleação e limitar o crescimento dos cristais. O desempenho desse catalisador foi avaliado nas mesmas condições utilizadas na primeira parte desse trabalho. A diferença no tamanho dos cristais, que influencia diretamente nas propriedades texturais como área externa, foi considerada um fator determinante para o rendimento aos produtos, permitindo a formação de compostos de maior peso molecular.

Palavras-chave: oligomerização de eteno; zeólitas; zeólitas nanocristalinas

ABSTRACT

FERNANDES, Débora da Silva. *Ethylene oligomerization over zeolites with different topologies*. 2024. 183 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

The search for renewable raw materials in order to reduce oil dependence and comply with environmental preservation issues has been encouraged.. In this context, ethanol is a promising alternative for obtaining petrochemical products. Ethylene is the main primary product and the intermediate for the formation of other olefins and fuels such as gasoline, diesel and jet fuel free of aromatic and sulfur compounds. Zeolites are promising catalysts for this reaction due to their properties such as acidity, shape selectivity and hydrothermal stability. The topology of zeolites has been considered important because, the pore size and channel system, can restrict or promote certain reactions, directly influencing the products formed. As an initial step in the study of ethylene oligomerization, zeolites of different topologies were selected, such as the commercial ZSM-5 (SAR = 30, 80, 280), BEA (SAR = 25, 40), FER (SAR = 20, 55). The zeolites ZSM-22 (SAR = 100) and ZSM-12 (SAR = 200) are synthesized. The performance of these materials was evaluated based on activity, stability and product yield in reactions that occurred under isoconversion conditions (ethene partial pressure = 0.12 atm, reaction temperature = 500 °C) and under conditions proposed in the literature named Condition 1 (ethene partial pressure = 0.12 atm, reaction temperature = 500 °C, contact time = 0.15 h); Condition 2 (ethene partial pressure = 0.35 atm, reaction temperature = 400 °C, contact time = 0.20 h) and Condition 3 (ethene partial pressure = 0.78 atm, reaction temperature = 300 °C, contact time = 0.082 h). In these conditions the activity, deactivation and yield of the products are influenced by the various characteristics of the materials such as topology, acidity and textural properties.

The literature points out that modifications in parameters such as crystal size, acidity ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) and textural properties enable the optimization of catalytic activity, reducing diffusive limitations and problems related to deactivation. The second part of this study contemplates the synthesis of ferrierite zeolite in its nanocrystalline form, using the structure-directing agent (pyridine), together with a surfactant (hexadecylmethyl piperidine bromide) that was used to favor the nucleation process and limit the growth of crystals. The performance of this catalyst was evaluated under the same conditions used in the first part of this work. The difference in crystal size, which directly influences the textural properties such as external area, was considered a determining factor for product yield, allowing the formation of compounds with higher molecular weight.

Keywords: ethylene; oligomerization; zeolite; nanocrystalline zeolite

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Processos de produção etanol.....	26
Figura 2 -	Produção de QAV a partir de etanol.....	27
Figura 3 -	Esquema reacional proposto para a formação de olefinas $C_3=$ - $C_6=$ a partir do propeno.....	34
Figura 4 -	Esquema reacional proposto para a formação de parafinas e aromáticos	35
Figura 5 -	Estrutura das zeólitas	36
Figura 6 -	Sítio ácido de Brønsted presente nas zeólitas	38
Figura 7 -	Formação de sítios ácidos de Lewis associados às espécies de alumínio extra-rede (ALER) formadas por desaluminização da estrutura da zeólitas.	39
Figura 8 -	Esquema de síntese hidrotérmica.....	41
Figura 9 -	Modelo S de Cristalização	42
Figura 10 -	Etapas da síntese de zeólitas.....	43
Figura 11 -	Abertura de poros formados por anéis de 10 membros da ZSM-5	47
Figura 12 -	Estrutura da zeólita ZSM-5 vista na direção [010]	47
Figura 13 -	Abertura de poros da zeólita BETA.....	48
Figura 14 -	Estrutura da zeólita BETA vista na direção [010])	48
Figura 15 -	Abertura de poros da zeólita FER.....	49
Figura 16 -	Estrutura da zeólita FER vista na direção [001]	49
Figura 17 -	Abertura de poros formados por anéis de 10 membros vista na direção do plano [001] da zeólita ZSM-22)	50
Figura 18 -	Estrutura da zeólita ZSM-22 vista na direção [001].....	50
Figura 19 -	Abertura de poros formados por anéis de 12 membros vista na direção do plano [010] da zeólita ZSM-12	51
Figura 20 -	Estrutura da zeólita ZSM-12 vista na direção [010]	51
Figura 21 -	Estrutura do surfactante C16MPip.....	65

Figura 22 -	Difratogramas de raios X: ZSM-5 (30), ZSM-5 (80), ZSM-5 (280)	76
Figura 23 -	Difratogramas de raios X: BETA (25) e BETA (40)	76
Figura 24 -	Difratogramas de raios X: FER (20) e FER (55)	77
Figura 25-	Difratogramas de raios X: ZSM-22	77
Figura 26 -	Difratogramas de raios X: ZSM-12	78
Figura 27 -	Espectros de MAS- NMR de ^{27}Al das zeólitas ZSM-5	80
Figura 28 -	Espectros de MAS- NMR de ^{27}Al das zeólitas FER	81
Figura 29 -	Espectros de MAS- NMR de ^{27}Al das zeólitas BETA	82
Figura 30 -	Espectros de MAS- NMR de ^{27}Al das zeólitas ZSM-22 e ZSM-12	83
Figura 31 -	Dessorção de NH_3 – ZSM-5 (30)	87
Figura 32 -	Dessorção de NH_3 – ZSM-5 (80)	88
Figura 33 -	Dessorção de NH_3 – ZSM-5 (280)	88
Figura 34 -	Dessorção de NH_3 – BETA (25)	89
Figura 35 -	Dessorção de NH_3 – BETA (40)	89
Figura 36 -	Dessorção de NH_3 – FER (20)	90
Figura 37 -	Dessorção de NH_3 – FER (55)	90
Figura 38 -	Dessorção de NH_3 – ZSM-22	91
Figura 39 -	Dessorção de NH_3 – ZSM-12	91
Figura 40 -	Espectros no infravermelho representativos da vibração das hidroxilas com caráter ácido presentes nas zeólitas ZSM-5	92
Figura 41 -	Espectros no infravermelho representativos da vibração das hidroxilas com caráter ácido presentes nas zeólitas BETA	94
Figura 42 -	Espectros no infravermelho representativos da vibração das hidroxilas com caráter ácido presentes nas zeólitas FER	95
Figura 43 -	Espectros no infravermelho representativos da vibração das hidroxilas com caráter ácido presentes nas zeólitas ZSM-22 e ZSM-12	96
Figura 44 -	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ da zeólita ZSM-5 (30)	97
Figura 45-	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ da zeólita ZSM-5 (80)	98

Figura 46-	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região 1700-1400 cm ⁻¹ da zeólita ZSM-5 (280)	98
Figura 47-	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região 1700-1400 cm ⁻¹ da zeólita BETA (25)	99
Figura 48-	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região 1700-1400 cm ⁻¹ da zeólita BETA (40)	100
Figura 49-	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região 1700-1400 cm ⁻¹ da zeólita FER (20)	101
Figura 50 -	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região 1700-1400 cm ⁻¹ da zeólita FER(55)	101
Figura 51-	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região 1700-1400 cm ⁻¹ da zeólita ZSM-22	102
Figura 52-	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região 1700-1400 cm ⁻¹ da zeólita ZSM-12	103
Figura 53-	Conversão durante 265 minutos de reação (pEteno = 0,12 atm; T = 500 °C, τ =0,15h)	107
Figura 54-	Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação (pEteno = 0,12 atm; T = 500 °C, τ =0,15h) para as zeólitas ZSM-5	109
Figura 55-	Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação (pEteno = 0,12 atm; T = 500 °C, τ =0,15h) para as zeólitas BETA	109
Figura 56-	Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação (pEteno = 0,12 atm; T = 500 °C, τ =0,15h) para as zeólitas FER	110
Figura 57-	Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação (pEteno = 0,12 atm; T = 500 °C, τ =0,15h) para as zeólitas ZSM-22 e ZSM-12	110
Figura 58-	Conversão durante 265 minutos de reação (pEteno = 0,35 atm; T = 400 °C, τ =0,20h)	114
Figura 59-	Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação (pEteno = 0,35 atm; T = 400 °C, τ =0,20h) para as zeólitas ZSM-5	116
Figura 60-	Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação (pEteno = 0,35 atm; T = 400 °C, τ =0,20h) para as zeólitas BETA	117

Figura 61-	Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,35 \text{ atm}$; $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,20\text{h}$) para as zeólitas FER	117
Figura 62-	Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,35 \text{ atm}$; $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,20\text{h}$) para as zeólitas ZSM-22 e ZSM-12	118
Figura 63-	Conversão durante 265 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,78 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0,082$)	122
Figura 64-	Rendimento da zeólita ZSM-5 ao longo de 265 min de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,78 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0,082$)	124
Figura 65-	Rendimento aos produtos após 5 minutos ($p_{\text{Eteno}} = 0,78 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0,082$)	124
Figura 66-	Rendimento aos produtos após 65 minutos ($p_{\text{Eteno}} = 0,78 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0,082$)	125
Figura 67-	Rendimento aos produtos após 65 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,78 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0,082$) para as zeólitas ZSM-5	126
Figura 68-	Rendimento aos produtos após 65 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,78 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0,082$) para as zeólitas BETA	126
Figura 69-	Rendimento aos produtos após 65 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,78 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0,082$) para as zeólitas FER	127
Figura 70-	Rendimento aos produtos após 65 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,78 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 0,082$) para as zeólitas ZSM-22 e ZSM-12	127
Figura 71-	Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$) para as zeólitas ZSM-5	131
Figura 72-	Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$) para as zeólitas BETA	132
Figura 73-	Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$) para as zeólitas FER	132
Figura 74-	Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$) para as zeólitas ZSM-22 e ZSM-12.....	133
Figura 75-	Difratogramas de raios X: FER (20) e N-FER	137
Figura 76-	Espectros de MAS- NMR de ^{27}Al das zeólitas FER e NFER.....	139

Figura 77-	Dessorção de NH_3 – FER.....	141
Figura 78-	Dessorção de NH_3 – N-FER	142
Figura 79-	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina FER e N-FER	143
Figura 80-	Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina – FER(20) e N-FER	144
Figura 81-	Microscopia eletrônica de transmissão da zeólitas FER e N-FER	145
Figura 82-	Conversão após 265 min de reação FER (20) e N- FER ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$).....	147
Figura 83-	Rendimento aos produtos após 5 min de reação FER (20) e N-FER ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$)	148
Figura 84-	Rendimento aos produtos durante 265 min de reação FER(20) ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$)	149
Figura 85-	Rendimento aos produtos durante 265 min de reação N-FER ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$)	150
Figura 86-	Conversão após 265 min de reação FER (20) e N- FER ($p_{\text{Eteno}} = 0,35$, a $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\tau = 0,20 \text{ h}$)	151
Figura 87-	Conversão após 265 min de reação FER (20) e N- FER ($p_{\text{Eteno}} = 0,35$, a $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\tau = 0,20 \text{ h}$)	152
Figura 88-	Rendimento aos produtos após 265 min de reação FER (20) ($p_{\text{Eteno}} = 0,35$, a $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\tau = 0,20 \text{ h}$)	153
Figura 89-	Rendimento aos produtos durante 265 min de reação N-FER ($p_{\text{Eteno}} = 0,35$, a $T = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ e $\tau = 0,20 \text{ h}$)	153
Figura 90-	Conversão durante 265 min de reação FER (20) e N- FER ($p_{\text{eteno}} = 0,78$, a $T = 300^\circ\text{C}$ e $\tau = 0,082 \text{ h}$)	155
Figura 91-	Rendimento aos produtos em 5 min de reação FER (20) e N-FER ($p_{\text{eteno}} = 0,78$, a $T = 300^\circ\text{C}$ e $t = 0,082 \text{ h}$)	156
Figura 92-	Rendimento aos produtos durante 265 min de reação FER (20) ($p_{\text{eteno}} = 0,78$, a $T = 300^\circ\text{C}$ e $\tau = 0,082 \text{ h}$)	156
Figura 93-	Rendimento aos produtos durante 265 min de reação N-FER ($p_{\text{eteno}} = 0,78$, a $T = 300^\circ\text{C}$ e $\tau = 0,082 \text{ h}$)	157
Figura 94-	Isoterma de adsorção para a zeólita ZSM-5 (30)	172

Figura 95-	Isoterma de adsorção para a zeólita ZSM-5 (80)	172
Figura 96-	Isoterma de adsorção para a zeólita ZSM-5 (280)	173
Figura 97-	Isoterma de adsorção para a zeólita BETA (25)	173
Figura 98-	Isoterma de adsorção para a zeólita BETA (40)	174
Figura 99-	Isoterma de adsorção para a zeólita FER (20)	174
Figura 100-	Isoterma de adsorção para a zeólita FER (55)	175
Figura 101-	Isoterma de adsorção para a zeólita ZSM-22	175
Figura 102-	Isoterma de adsorção para a zeólita ZSM-12.....	176
Figura 103-	Isoterma de adsorção para a zeólita N-FER	176
Figura 104-	Rendimento aos produtos para ZSM-5 (80) na condição 3	177
Figura 105-	Rendimento aos produtos para ZSM-5 (280) na condição 3	177
Figura 106-	Rendimento aos produtos para BETA (25) na condição 3	178
Figura 107-	Rendimento aos produtos para BETA (40) na condição 3	178
Figura 108-	Rendimento aos produtos para FER (20) na condição 3	179
Figura 109-	Rendimento aos produtos para FER (55) na condição 3	179
Figura 110-	Rendimento aos produtos para ZSM-22 na condição 3	180
Figura 111-	Rendimento aos produtos para ZSM-12 na condição 3.....	180
Figura 112-	Cromatograma típico da reação conduzida na condição 1.....	181
Figura 113-	Cromatograma típico da reação conduzida na condição 2.....	182
Figura 114-	Cromatograma típico da reação conduzida na condição 3.....	183

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Condições de análise de RMN ^{27}Al	70
Tabela 2 -	Composição química das zeólitas: SAR global e de rede.....	79
Tabela 3 -	Caracterização textural das amostras estudadas	83
Tabela 4 -	Densidade total e distribuição de força ácida dos sítios presentes nas amostras estudadas.....	86
Tabela 5 -	Conversão de eteno ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 0,15 \text{ h}$; $t = 5 \text{ min}$)	105
Tabela 6 -	Conversão de eteno ($p_{\text{Eteno}} = 0,35 \text{ atm}$; $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 0,20 \text{ h}$; $t = 5 \text{ min}$)	112
Tabela 7 -	Conversão de eteno ($p_{\text{Eteno}} = 0,78 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 0,082$; $t = 5 \text{ min}$)	121
Tabela 8 -	Caracterização textural das amostras estudadas	140
Tabela 9 -	Densidade total e distribuição de força ácida dos sítios presentes nas amostras FER e N-FER	141

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADE	Agente direcionador de estrutura
ALER	Alumina extrareteicular
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BIOQAV	Bio Querosene de aviação
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
DRX	Difratometria de raios -x
ETJ	Ethanol to Jet
FER	Ferrierita
FTIR	Fourier-transform infrared
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
IZA	International Zeolite Association
MAS	Magic Angle Spinning
MEG	monoetilenoglicol
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MTO	Methanol to olefins
MTW	Mobile Twelve
N-FER	Nanoferrierita
NMR	Nuclear magnetic resonance
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
PVC	Policloreto de vinila
QAV	Querosene de aviação
SAR	Sílica alumina ratio
TPD	Temperature-programmed desorption
ZSM	Zeolite Socony Mobil

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO.....	21
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
1.1	Etanol.....	24
1.1.1	<u>Mercado de etanol</u>	24
1.1.2	<u>Processos de produção etanol</u>	26
1.1.3	<u>Usos do etanol</u>	27
1.2	Eteno.....	29
1.2.1	<u>Mercado de eteno.....</u>	29
1.2.2	<u>Principais rotas de síntese de eteno</u>	30
1.2.3	<u>Aplicações de eteno.....</u>	31
1.2.4	<u>Oligomerização de eteno.....</u>	31
1.3	Zeólitas de diferentes topologias	37
1.3.1	<u>Características gerais.....</u>	37
1.3.2	<u>Propriedades ácidas das zeólitas.....</u>	39
1.3.3	<u>Síntese de zeólitas.....</u>	41
1.3.3.1	Síntese de zeólitas nanocristalinas.....	45
1.3.4	<u>Zeólita ZSM-5.....</u>	47
1.3.5	<u>Zeólita BETA.....</u>	48
1.3.6	<u>Zeólita FER.....</u>	49
1.3.7	<u>Zeólita ZSM-22</u>	50
1.3.8	<u>Zeólita ZSM-12.....</u>	51
1.3.9	<u>Aplicações de zeólitas em reações de oligomerização.....</u>	52
1.3.9.1	Zeólita ZSM-5.....	52
1.3.9.2	Zeólita BETA.....	55
1.3.9.3	Zeólita FER	56
1.3.9.4	Zeólita ZSM-22	57
1.3.3.5	Zeólita ZSM-12	58
1.3.9.6	Zeólita NANOFERRIERITA (N-FER)	59

2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
2.1	Reagentes utilizados.....	61
2.2	Zeólitas estudadas.....	62
2.2.1	<u>Zeólitas comerciais.....</u>	62
2.2.2	<u>Zeólitas sintetizadas ZSM-22, ZSM-12 e N-FER.....</u>	62
2.2.2.1	Síntese ZSM-22	62
2.2.2.2	Síntese ZSM-12.....	64
2.2.2.3	Síntese N-FER	65
2.2.2.3.1	Síntese do Surfactante Brometo de Hexadecilmetilpiperidina	66
2.2.3	<u>Caracterização físico-química dos catalisadores.....</u>	67
2.2.3.1	Composição química global.....	67
2.2.3.2	Análise textural.....	67
2.2.3.3	Estrutura cristalina	67
2.2.3.4	Análise das propriedades ácidas	68
2.2.3.4.1	Dessorção a temperatura programada de NH ₃	68
2.2.3.4.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho com adsorção de piridina	69
2.2.3.5	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear -RMN	70
2.2.3.6	Microscopia eletrônica de transmissão	70
2.3	Avaliação catalítica	71
2.3.1	<u>Identificação dos produtos</u>	72
2.3.2	<u>Condições reacionais empregadas</u>	72
2.3.3	<u>Cálculo da conversão de eteno e do rendimento aos produtos</u>	73
3	ZEÓLITAS COM DIFERENTES TOPOLOGIAS.....	75
3.1	Caracterização físico-química dos catalisadores.....	75
3.1.1	<u>Estrutura Cristalina.....</u>	75
3.1.2	<u>Composição química global e da rede cristalina.....</u>	78
3.1.3	<u>Análise textural.....</u>	83
3.1.4	<u>Propriedades ácidas.....</u>	85
3.1.4.1	Dessorção a temperatura programada de NH ₃ (TPD de NH ₃).....	85
3.1.4.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho com adsorção de piridina.....	92

3.1.4.2.1	Região de vibração das hidroxilas: : 3400 – 3800 cm ⁻¹	92
3.1.4.2.2	Região de vibração da piridina adsorvida 1400 – 1700 cm ⁻¹	96
3.2	Avaliação catalítica	104
3.2.1	<u>Condição 1 (p = 0,12 atm; T = 500 °C; τ = 0,12 h)</u>	105
3.2.1.1	Conversão	105
3.2.1.2	Estabilidade do catalisador	107
3.2.1.3	Rendimento aos produtos	108
3.2.2	<u>Condição 2 (p=0,35 atm; T=400°C; τ = 0,20h)</u>	112
3.2.2.1	Conversão	112
3.2.2.2	Estabilidade do catalisador	113
3.2.2.3	Rendimento aos produtos	116
3.2.3	<u>Condição 3 (p=0,78 atm; T=300°C; t = 0,082h)</u>	120
3.2.3.1	Conversão	120
3.2.3.2	Estabilidade do catalisador	121
3.2.3.3	Rendimento aos produtos	123
3.2.3	<u>Isoconversão</u>	130
3.2.3.1	Rendimento aos produtos	131
4	FERRIERITA NANOCRISTALINA (N-FER)	137
4.1	Caracterização físico-química dos catalisadores	137
4.1.1	<u>Estrutura Cristalina</u>	137
4.1.2	<u>Composição química global e da rede cristalina</u>	138
4.1.3	<u>Análise textural</u>	139
4.1.4	<u>Propriedades ácidas</u>	140
4.1.4.1	Dessorção a temperatura programada de NH ₃	140
4.1.4.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho com adsorção de piridina	142
4.1.5	<u>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</u>	146
4.2	Avaliação Catalítica	147
4.2.1	<u>Condição 1</u>	147
4.2.1.1	Conversão	147
4.2.1.2	Rendimento aos produtos	148
4.2.2.	<u>Condição 2</u>	150
4.2.2.1	Conversão	150

4.2.2.2	Rendimento aos produtos.....	151
4.2.3.	<u>Condição 3.</u>	154
4.2.3.1	Conversão	154
4.2.3.2	Rendimento aos produtos	155
	CONCLUSÃO	159
	SUGESTÕES	163
	REFERÊNCIAS	164
	APÊNDICE A - Isotermas de adsorção	171
	APÊNDICE B - Rendimento aos produtos – Condição 3	177
	APÊNDICE C – Cromatogramas típicos das reações	181
	APÊNDICE D – Produções científicas associadas a tese	184

INTRODUÇÃO

A oligomerização de olefinas leves, dentre elas o eteno, é um tema de pesquisa e desenvolvimento de interesse acadêmico e comercial, especialmente em um contexto de busca por fontes de energia alternativas e por tecnologias sustentáveis. Tradicionalmente, o eteno é utilizado principalmente como matéria prima na indústria petroquímica para a produção de polímeros (polietileno e seus derivados, PEAD, PELBD, PEBD) e para outros produtos químicos (cosméticos e solventes, por exemplo). No entanto, a sua oligomerização representa também uma rota alternativa para a produção de combustíveis líquidos, contribuindo para diversificar as fontes de combustíveis e para a segurança energética, por permitir a redução da dependência das fontes fósseis.

Isso ocorre porque, embora a principal rota para síntese de eteno seja o craqueamento a vapor (steam-cracking) da nafta, envolvendo matéria prima de origem fóssil, o eteno pode ser obtido a partir de fontes renováveis, como é o caso da sua produção:

- a partir da desidratação do etanol, originado de matérias primas renováveis como a cana de açúcar e o milho;
- a partir da síntese de Fischer-Tropsch, via gás de síntese produzido a partir do biogás (reforma do metano);
- via processo MTO, no qual o metanol é também produzido a partir do gás de síntese (obtido via biogás pela reforma do metano).

Assim os combustíveis líquidos resultantes da sua oligomerização podem ser produzidos a partir de matérias-primas renováveis, reduzindo a pegada de carbono e contribuindo para a sustentabilidade. Ainda no contexto das preocupações ambientais, os combustíveis líquidos produzidos a partir da oligomerização do eteno são potencialmente mais limpos, em função dos baixíssimos teores de enxofre, resultando em menores emissões de gases poluentes. Além disso, a oligomerização do eteno pode ser ajustada por meio da escolha do catalisador e das condições operacionais empregadas, para produzir uma ampla variedade de produtos, desde gasolina e diesel até combustíveis de aviação. Essa flexibilidade na produção permite adaptá-la à demanda e às especificações do mercado. Assim, os combustíveis líquidos obtidos da oligomerização do eteno podem ser projetados para serem compatíveis com a infraestrutura de armazenamento, distribuição e uso existente. Isso facilita

a transição para esses novos combustíveis sem a necessidade de grandes investimentos em infraestrutura adicional.

As zeólitas são catalisadores promissores para promover a oligomerização do eteno devido às suas propriedades como acidez, seletividade de forma e estabilidade hidrotérmica. A topologia das zeólitas tem sido considerada importante porque dependendo do tamanho dos poros e do sistema de canais, é possível restringir ou promover determinadas reações influenciando diretamente nos produtos formados. Neste contexto, no estudo realizado foram selecionadas zeólitas com diferentes topologias como a ZSM-5 (SAR = 30, 80, 280), BETA (SAR = 25, 40), FER (SAR = 20, 55), ZSM-22 (SAR = 100) e ZSM-12 (SAR = 200), com o objetivo de avaliar a influência de suas diferentes características físico-químicas sobre seu desempenho na oligomerização de eteno e com isso fornecer subsídios para a escolha daquela mais promissora.

A literatura menciona que a zeólita FER apresenta elevada atividade ao ser utilizada em reações de oligomerização de propeno, isobuteno e penteno favorecendo a formação de trímeros (Nicholas *et al.*, 2017; Pereira *et al.*, 2017; Yoon *et al.*, 2007). Porém, apesar dos bons resultados obtidos, a estrutura dessa zeólita formada por dois sistemas de canais sendo um deles formado por anéis de 10 membros, com diâmetro de 5,4 x 4,2 Å, e outro por anéis de 8 membros, com 4,8 x 3,5 Å de diâmetro, acaba impondo algumas restrições e limitações difusionais. Essas limitações podem ser minimizadas pela redução do tamanho dos cristais para escala nanométrica. Visando esclarecer este ponto, no presente trabalho, a síntese de zeólita ferrierita nanocristalina foi realizada utilizando o surfactante brometo de hexadecil metil piridínio (BrC₁₆MPip) e a piperidina como direcionador. Nesse procedimento de síntese, a piperidina inicia cristalização da estrutura da ferrierita e o surfactante se encaixa no sistema de microporos pelo anel com a estrutura derivada da piperidina, de modo que a cadeia com 16 carbonos limita o crescimento do cristal (Margarit *et al.*, 2018).

Foram caracterizadas as propriedades físico-químicas e texturais de todos os catalisadores estudados, a fim de relacioná-las com o desempenho catalítico em cada uma das condições reacionais estudadas. A zeólita ZSM-5 tem sido a mais utilizada como catalisador para oligomerização de diferentes olefinas (Bellusi *et al.*, 2012; Corma, Martinez e Dorskocil, 2013; Coelho *et al.*, 2013) e, por esse motivo, no presente trabalho, as condições reacionais estudadas foram selecionadas com base nos resultados relatados na literatura para esta zeólita (Fernandes, 2016; Wang *et al.*, 2017).

Uma outra contribuição importante do trabalho baseia-se no fato de que o estabelecimento da correlação entre as características físico-químicas das zeólitas e o seu desempenho na reação de oligomerização de eteno, bem como a compreensão dos mecanismos reacionais envolvidos, são peças chave para selecionar os catalisadores para a transformação do bioetanol em frações de combustíveis líquidos, particularmente, diesel e querosene de aviação, uma vez que essa transformação tem como etapa inicial a conversão do álcool em eteno.

Embora a produção de combustíveis líquidos via oligomerização do eteno ofereça várias vantagens, é importante ressaltar que ainda existem desafios técnicos e econômicos a serem superados. Isso inclui o desenvolvimento de processos eficientes e econômicos, a garantia da viabilidade comercial e a consideração dos impactos ambientais ao longo do ciclo de vida do produto. No entanto, com o avanço contínuo da pesquisa e da tecnologia, essa abordagem tem o potencial de desempenhar um papel significativo na transição para uma matriz energética mais sustentável e diversificada.

Deste modo a presente tese tem como objetivo geral estudar detalhadamente a oligomerização de etenos, catalisada por zeólitas com diferentes características ácidas, texturais e topológicas. Inicialmente, a reação será conduzida em condições de pressão mais brandas do que as utilizadas industrialmente, buscando-se correlacionar as características físicas, químicas e topológicas das zeólitas selecionadas para estudo (ZSM-5 e Ferrierita, com diferentes razões sílica/alumina, ZSM-22, ZSM-12 e ZSM-57) com o seu desempenho catalítico perante diferentes condições reacionais. Espera-se, assim, que seja possível estabelecer correlações entre o comportamento do eteno com as propriedades dos catalisadores escolhidos, promovendo um estudo fundamental da reação.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Etanol

O aumento da demanda energética e, conseqüentemente, da dificuldade de supri-la apenas pelas fontes de origem fóssil tem impulsionado a busca por fontes renováveis de energia. Os problemas frequentemente relacionados ao uso dos combustíveis fósseis tais como o aumento da produção de gases de efeito estufa, agravando os perigos do aquecimento global, também contribuem para as pesquisas relacionadas a fontes alternativas de energia limpa (Balat; Balat, 2009).

O etanol tem sido apontado como uma alternativa viável para o fornecimento de energia limpa e renovável especialmente quando tem sua origem em matérias primas como biomassa. Por esse motivo a produção de bioetanol tem sido considerada em diversos países apesar das preocupações em relação a segurança alimentar (Balat; Balat, 2009).

Os biocombustíveis apresentam-se como uma alternativa para suprir a demanda energética, reduzir a emissão de gases de efeito estufa, especialmente CO₂, e garantir desenvolvimento sustentável. Esses combustíveis podem ser líquidos ou gasosos, derivados de biomassa como plantas, algas, açúcares (cana de açúcar, amido), lipídios (óleos vegetais, gorduras animais e algas) e biomassa lignocelulósica (madeira e resíduos florestais). Entre suas principais vantagens estão o fato de serem recursos renováveis e a contribuição para a diversificação da matriz energética (Scaldaferi; Pasa, 2019).

1.1.1. Mercado de etanol

A produção mundial de etanol é dominada por Brasil e EUA, sendo o Brasil o segundo produtor do etanol mundial. Ainda assim a produção brasileira está muito distante dos EUA, que em 2020 produziu mais da metade do etanol mundial (54,4%) e exportou cerca de 5 bilhões de litros. Este resultado foi obtido apesar da redução de consumo e impacto negativo do setor associado à pandemia de Covid-19 e as medidas de isolamento social adotadas por

governos do mundo inteiro A produção brasileira de bioetanol é derivada da cana de açúcar e sua maior parte é utilizada no próprio país, substituindo o consumo de gasolina em até 40% (Vidal, 2021).

A União Européia têm como objetivo atingir até o ano de 2030 o patamar de 14% de combustíveis renováveis em sua matriz energética e, atualmente, ocupa a terceira posição na produção mundial de etanol. Porém, estes países possuem restrições quanto ao uso de biocombustíveis que utilizem como matéria prima produtos alimentícios ou forragens.

A China é o quarto maior produtor mundial de etanol, sua produção ocorre utilizando principalmente o milho como matéria prima. A redução de estoques desse produto fez com que o governo chinês adiasse a implantação de um programa de adição de 10% de etanol na gasolina. Na Índia a política nacional de biocombustíveis tem como objetivo a adição de 20% de etanol na gasolina, mas o país enfrenta dificuldades no que diz respeito a disponibilidade de matérias primas (Vidal, 2021).

O Brasil destaca-se por sua política de incentivo à produção de biocombustíveis o que foi evidenciado pela criação do Próalcool na década de 1970 e, mais recentemente, do Renovabio (Política Nacional de Biocombustíveis) (Vidal, 2021; Balat; Balat, 2009).

O Próalcool (Programa Nacional do Alcool) foi criado em 1975, motivado pelo aumento dos preços do petróleo e representou um marco no desenvolvimento econômico e social do país. Nesse projeto empresários reuniram-se com o governo com o objetivo de implantar uma série de ações de desenvolvimento que se tornaria, até o momento, o maior programa de incentivo à produção de biocombustíveis. O programa tinha como objetivo aumentar produção de etanol e usá-lo como substituto para a gasolina que na época era cara e escassa. Em 1984 a maior parte dos carros novos vendidos no Brasil utilizavam etanol como combustível. Em 1993 foi aprovada uma lei tornando obrigatória a adição de 20-25% de etanol na gasolina comercializada no país (Cortez, 2018; Balat; Balat, 2009).

Com o passar dos anos a indústria sucroalcooleira se fortaleceu e se estabeleceu. O programa foi extinto em 1999 diminuindo os incentivos governamentais. A partir dos anos 2000, com o aumento dos automóveis com flexibilidade de combustíveis, aliado ao aumento de preço do petróleo foi gerado um aumento na produção de etanol a partir da cana de açúcar. Atualmente, cerca de 80% dos automóveis produzidos no Brasil é flexível quanto ao combustível a ser utilizado e o etanol é encontrado em praticamente todos os postos de combustíveis do país. Apesar disso, o combustível mais consumido é a gasolina, que possui por lei 25% de etanol anidro (Balat; Balat, 2009).

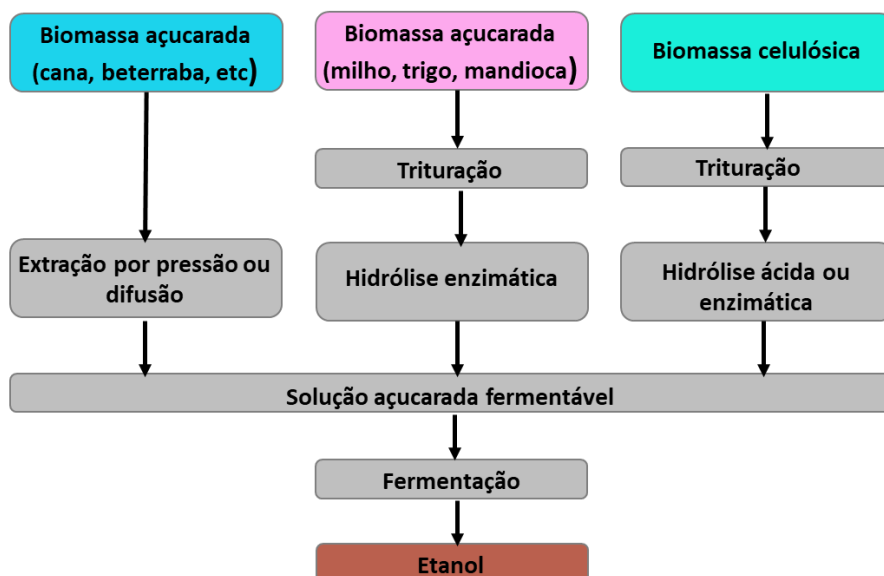
A necessidade de valorização do potencial brasileiro de produzir energia a partir de fontes renováveis, juntamente com os compromissos assumidos internacionalmente em relação às mudanças climáticas na COP21 (21ª Conferência das Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre a Mudança do Clima) deram origem ao Renovabio, cujo o objetivo é incentivar a participação de diversos combustíveis na matriz energética brasileira, entre os quais estão etanol, biodiesel, biogás e bioquerosene de aviação. O projeto tem como base três ferramentas chave: as metas anuais de redução de intensidade de carbono para um período mínimo de 10 anos, a Certificação de Biocombustíveis e o Crédito de Descarbonização (CBIO). Além disso, a adição de biocombustíveis em combustíveis derivados de petróleo é obrigatória, tendo sido criadas linhas de crédito especiais para produção de biocombustíveis e implementada uma diferenciação tributária entre combustíveis renováveis e fósseis (Vidal, 2021).

1.1.2. Processos de produção etanol

O etanol é o principal biocombustível produzido no mundo e em 2017 correspondia a 85% dos biocombustíveis produzidos. No Brasil e demais países da América Latina a cana de açúcar é a principal matéria prima utilizada, enquanto nos EUA, utiliza-se o milho e na Europa o trigo, açúcar de beterraba e mais recentemente biomassa lignocelulósica, através da qual produz-se o chamado etanol de segunda geração (Belicanta; Alchorne; Silva, 2016).

O processo de produção de etanol consiste basicamente nas etapas de fermentação e destilação. A Figura 1 apresenta algumas rotas para obtenção de etanol.

Figura 1 – Processos de produção etanol



Fonte: Sousa, 2013 (adaptado)

1.1.3. Usos do etanol

O etanol é um dos principais produtos químicos orgânicos e é utilizado tanto na indústria como em itens produzidos para consumo direto. Na indústria sua principal aplicação é como intermediário para produção de outros produtos químicos sendo utilizado na fabricação de medicamentos, plásticos, plastificantes e cosméticos e bebidas (Strohm, 2014).

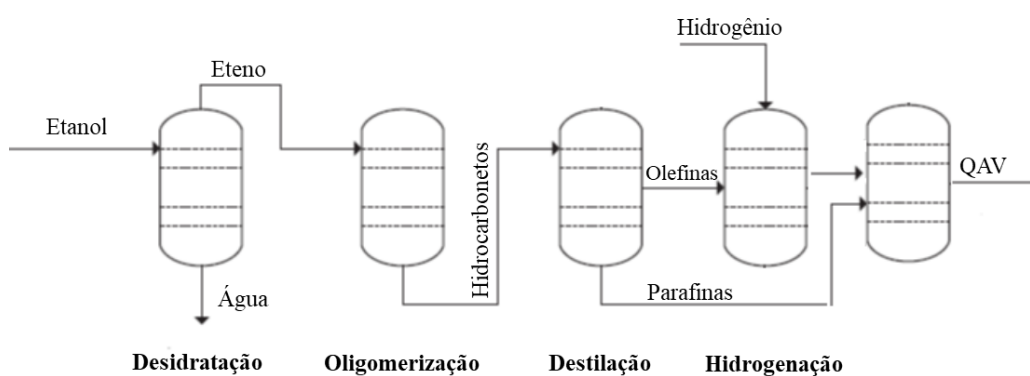
A aplicação do etanol como biocombustível tem impulsionado o mercado, devido ao crescimento da indústria automotiva e a necessidade de controle de poluentes, para isso o tem sido utilizado diretamente como combustível ou como aditivo misturado à gasolina em proporções entre 25 e 27%. A adição de etanol oferece grandes vantagens em termos de economia de combustível e aumento da eficiência térmica. O Brasil e os EUA são líderes mundiais, em termos de aplicação de etanol como biocombustível (Grand View Research, 2023)

Além dessa aplicação o etanol é uma opção de matéria prima renovável para a produção de olefinas leves (eteno e propeno) e de combustíveis líquidos como a gasolina, diesel e querosene de aviação (QAV), por meio de processos promovidos por catalisadores específicos (Hoang; Nghiem, 2021; Eagan *et al.*, 2020).

Recentemente muito tem sido falado sobre uso do etanol para a produção de querosene de aviação através de um processo conhecido como *Ethanol to Jet* (ETJ). A primeira etapa do processo de produção de QAV a partir do etanol (Figura 2) é a remoção de oxigênio através da reação de desidratação que leva à produção de eteno. Essa etapa pode ser conduzida em temperaturas entre 200 e 500°C. Em seguida, ocorre a oligomerização do eteno, na qual podem ser formados hidrocarbonetos de diversos pesos moleculares (C₄- C₃₂), incluindo compostos aromáticos, dependendo das condições reacionais e dos catalisadores empregados (Pereira; Maclean; Saville, 2015; Goh *et al.*, 2022; Lopez *et al.*, 2019; Han; Tao; Wang, 2017).

A etapa posterior é a destilação, onde são separadas as olefinas formadas por 4 a 8 carbonos dos produtos compreendidos entre 9 e 16 carbonos. O primeiro grupo é redirecionado para uma nova etapa de oligomerização enquanto o segundo segue para a etapa de hidrogenação, cujo objetivo é a adequação às faixas e quantidades permitidas para o querosene de aviação. Nessa etapa são formadas as parafinas e, então, após a hidrogenação o bioQAV é obtido (Goh *et al.*, 2022; Lopez *et al.*, 2019; Han; Tao; Wang, 2017; Moncada *et al.*, 2019).

Figura 2 – Produção de QAV a partir de etanol



Fonte: Moncada *et al.*, 2019 (adaptado)

1.2. Eteno

A indústria petroquímica engloba os petroquímicos básicos conhecidos como petroquímicos de primeira geração e os petroquímicos finais (2ª geração). O eteno é um dos petroquímicos de 1ª geração, utilizado como matéria prima para diversos produtos como plásticos derivados de polietileno (PEAD, PELBD, PEBD), cosméticos, solventes e tintas (Viana, 2021; Oliveira *et al.*, 2020). Além disso, é utilizado como matéria prima para o óxido de etileno e o monoetilenoglicol (MEG), ambos intermediários para a obtenção de policloreto de vinil (PVC) e do etilbenzeno que é um precursor do estireno.

1.2.1. Mercado de eteno

No ano de 2021 a produção mundial de eteno foi de aproximadamente 214 milhões de toneladas, o que representa um aumento de 11% em relação ao ano de 2019 (192 milhões de toneladas), consolidando uma tendência de crescimento (Viana, 2021). Nesse mesmo ano, a dimensão do mercado mundial era de aproximadamente US\$ 106 bilhões e há previsão de que esse valor atinja US\$ 162 milhões até 2032 revelando uma taxa de crescimento composta de 5,1% para o período de 2023 a 2032 (Precedence Research, 2023).

Para o ano de 2027 há uma previsão de que a demanda global de eteno atinja o valor de 244,67 milhões de toneladas, o que representa um aumento de 1,83 % na taxa de crescimento anual composta para o período de 2022 a 2027 (Research and Markets, 2023)

Com a pandemia do coronavírus no ano de 2020, a produção e as atividades comerciais foram interrompidas, causando um declínio na demanda o que consequentemente gerou interrupções na cadeia de suprimentos. Apesar disso, a COVID-19 gerou uma mudança na mentalidade do consumidor no que diz respeito a sanitização, gerando um aumento na demanda de embalagens, devido à venda de produtos alimentícios embalados e higienizados, que são em grande parte feitos de polietileno. Esse aumento no mercado de embalagens pode ocasionar um aumento na demanda de eteno nos próximos anos (Fortune Business Insights, 2020)

A produção de eteno é, em sua maior parte, destinada a fabricação de polietileno tanto PEAD (Polietileno de Alta Densidade) como PEBD (Polietileno de Baixa Densidade) devido à crescente demanda de produtos para os setores automotivo, de embalagens e construção civil (Research and Markets, 2023).

Os EUA, China, Coréia do Sul e Irã são os principais produtores mundiais respondendo por cerca de 50% da capacidade de produção de eteno. Em todas essas regiões o craqueamento a vapor foi o principal processo de produção utilizado. Apesar de não ser competitiva em termos globais, a indústria brasileira é a maior da América Latina e conta com uma produção de aproximadamente 3 milhões de toneladas por ano (Viana, 2021; Global Data, 2022).

No Brasil, a fusão das principais empresas fez com que a Braskem se tornasse a única empresa a produzir petroquímicos de 1ª geração no país. As plantas se encontram nos polos petroquímicos da Bahia, Rio de Janeiro, São Paulo e Rio Grande do Sul. No Rio de Janeiro utiliza-se gás como matéria prima, em São Paulo e Rio Grande do Sul nafta, na Bahia a planta é flexível, o que torna possível alternar a matéria prima entre nafta e gás (15%), permitindo o melhor gerenciamento dos custos de operação. No ano de 2021 a produção de eteno foi de 3,02 milhões de toneladas, mantendo-se estável em relação aos anos anteriores. Em 2021 a Braskem anunciou que pretendia aumentar a produção de eteno verde, produzido a partir do etanol de cana de açúcar de 200000 para 260000 toneladas por ano (Viana, 2021; Vidal, 2021, Pereira, 2022).

1.2.2. Principais rotas de síntese de eteno

A principal rota para a produção de eteno é o craqueamento a vapor de nafta, que é altamente endotérmico e conduzido em temperaturas superiores a 750°C. Nesse processo as matérias primas são convertidas em eteno e outras olefinas, produzindo H₂. As altas temperaturas em que o processo é conduzido, bem como sistemas de separação criogênicos, tornam o processo altamente energético e com uma elevada produção de carbono, sendo formados 1-2 toneladas de CO₂ para cada tonelada de eteno produzido (Gao *et al.*, 2019).

Embora a principal rota para síntese de eteno seja o craqueamento a vapor, rotas alternativas têm sido estudadas e implantadas, como é o caso da produção de eteno por meio

da desidratação do etanol oriundo da cana de açúcar e a rota conhecida como biometanol para olefinas que utiliza bagaço de cana como matéria prima. A produção via desidratação do etanol já possui uma planta no Brasil com 200 kt/ano de capacidade instalada, baseada em um processo simples e já estabelecido que se beneficia da estrutura da indústria sucroenergética. No entanto, o preço do etanol pode ser uma desvantagem para a utilização deste processo (Oliveira *et al.*, 2020).

1.2.3. Aplicações do eteno

O eteno é um dos principais petroquímicos de primeira geração sendo utilizado como matéria prima para diferentes áreas. A indústria de embalagens representa atualmente 45% da demanda global por resinas plásticas. Há previsão de crescimento de 4% até o ano de 2025 devido ao aumento crescente do uso de embalagens plásticas nas indústrias de alimentos, bebidas, cuidados pessoais, saúde e eletrônicos de consumo. Na indústria automotiva, que consome entre 6 e 10% dos derivados de eteno, espera-se que a demanda tenha um aumento de 1,9% ao ano até 2025. Esse aumento está relacionado à tendência crescente de uso de produtos poliméricos na indústria automotiva (GPCA, 2019).

O uso de materiais plásticos também apresenta uma tendência de aumento na construção civil, impulsionada pela substituição de materiais tradicionais em produtos como tubos, fios e isolamento por materiais plásticos. Em 2019 esse setor representava cerca de 20% do consumo de derivados de eteno, espera-se que o setor cresça aproximadamente 4% até 2030, estimulado principalmente pela China, Índia e EUA (GPCA, 2019).

1.2.4. Oligomerização de eteno

A oligomerização de eteno é um dos principais processos industriais utilizados para fabricar olefinas de maior peso molecular e tem despertado interesse acadêmico e industrial, pois os oligômeros são matérias primas para produtos de grande relevância comercial e podem ser utilizados como matéria prima para lubrificantes, surfactantes, álcoois, aminas e

ácidos aditivos lubrificantes, lubrificantes sintéticos e combustíveis isentos de enxofre (Zhang *et al.*, 2020; Andrei *et al.*, 2015).

Esse processo produz principalmente compostos entre C₁₀ e C₁₂, podendo variar entre C₄- C₂₀, e é uma importante etapa para o ETJ (Ethanol to Jet). Ao ser oligomerizado, o eteno pode produzir combustíveis como o diesel e a gasolina livres de compostos de enxofre, especialmente quando obtido a partir de fontes renováveis como a desidratação do bioetanol ou através da transformação de biomassa em componentes gasosos que posteriormente são convertidos em eteno e propeno.

A oligomerização de olefinas leves como eteno, propeno e butenos tem ganhado destaque devido a possibilidade de formação de olefinas de maior peso molecular que podem ser utilizadas como matéria prima para a produção de copolímeros (C₄⁼ – C₆⁼), plastificantes (C₆⁼–C₁₀⁼), lubrificantes (C₁₀⁼-C₁₂⁼) e surfactantes (C₁₂⁼ – C₁₆⁼) através da arilação/sulfonação (Wang *et al.*, 2017; Finels; Fajula; Hulea, 2014).

Alguns processos comerciais já estão estabelecidos para a oligomerização de eteno, entre os quais estão incluídos o processo Chevron-Phillips Zeigler, que possui apenas uma etapa, o processo Zeigler que possui duas etapas e o processo Shell Higher Olefins.

As reações de oligomerização dependem fortemente das condições reacionais empregadas como temperatura, pressão, pressão parcial de reagente e tempo de contato. Ao conduzir a reação em pressões elevadas ou temperaturas mais baixas podem ser formados oligômeros de maior peso molecular e ponto de ebulição igual ou maior que 400 °C. Por outro lado, quando a reação é conduzida a temperaturas maiores, há aumento na taxa de reação elevando o peso molecular médio dos produtos formados, no entanto, em um dado momento a ocorrência das reações de craqueamento compensa a oligomerização e produtos de menor peso molecular passam a ser formados (Miller, 1987).

Além da oligomerização e do craqueamento, outra reação que pode ocorrer nesse processo é a transferência de hidrogênio. Essa reação pode ser prejudicial à oligomerização por formar compostos saturados a partir de intermediários reativos de baixo peso molecular, além de produzir espécies poli-insaturadas que podem levar à desativação do catalisador.

No que diz respeito a produção de combustíveis a literatura aponta que reações conduzidas a baixas pressões e temperaturas altas é possível produzir gasolina como produto principal, por outro lado, a produção de diesel e querosene de aviação é favorecida ao utilizar pressões altas e baixas temperaturas (Li *et al.*, 2015). Este comportamento pode ser explicado pelo fato de temperaturas mais altas facilitarem as reações secundárias de craqueamento

comumente associadas ao mecanismo de oligomerização de olefinas. O mecanismo que forma carbocátions como composto intermediário é amplamente aceito para explicar a ocorrência de reações de oligomerização e, de acordo com Coelho *et al.* (2013), tanto a atividade como a seletividade dependem fortemente das condições operacionais que são capazes de influenciar na termodinâmica e na cinética da reação. As limitações difusionais e os efeitos de seletividade de forma também devem ser considerados.

As taxas de isomerização, dimerização e craqueamento monomoleculares são fortemente influenciadas não só pelas condições operacionais como também pela estrutura do catalisador selecionado (Kulkarni *et al.*, 2016). O catalisador selecionado para a reação influencia diretamente no produto formado, suas propriedades estruturais interferem na forma e grau de ramificação das moléculas de produtos, enquanto as condições operacionais afetam principalmente a composição e as propriedades dos mesmos. Encontrar catalisadores ativos para a reação de oligomerização de eteno é uma das chaves para o sucesso da produção de QAV a partir de bioetanol. Assim, ao conduzir reações de oligomerização com o objetivo de produzir moléculas grandes com alto ponto de ebulição e altos calores de adsorção, é essencial que sejam desenvolvidas zeólitas que possuam uma relação ótima entre o tamanho dos poros e a densidade de sítios ácidos já que estes influenciam diretamente na distribuição dos produtos formados (Bellusi *et al.*, 2012; Corma; Martinez; Doskocil, 2013; Liu, 2018).

Catalisadores homogêneos e heterogêneos tem sido utilizados nas reações de oligomerização de eteno e possuem, juntamente com as condições reacionais selecionadas, influência direta nos produtos formados. Alguns processos comerciais para a oligomerização de eteno produzindo cadeias mais longas já estão estabelecidos e utilizam solventes orgânicos e catalisadores homogêneos como os complexos de triálquilalumínio (Chevron e Ethyl) e complexos de níquel (Shell). No entanto, devido a problemas ambientais como uso de solventes orgânicos e dificuldades na separação e reutilização de catalisadores homogêneos a catálise heterogênea tem se destacado como uma alternativa para essas reações. Por esse motivo, diversos catalisadores têm sido pesquisados para a oligomerização de eteno, entre os quais se destacam os sólidos ácidos, complexos de níquel imobilizados em polímeros e óxidos de níquel suportados em materiais porosos inorgânicos (Finiels; Fajula; Hulea, 2014).

O desempenho catalítico na reação de oligomerização está relacionado à natureza e ao número de sítios ácidos da zeólita. Para a zeólita ZSM-5 a literatura indica que os sítios ácidos de Bronsted são responsáveis pela produção de compostos lineares enquanto os sítios ácidos

localizados na superfície externa produzem compostos mais ramificados (Corma; Iborra, 2006).

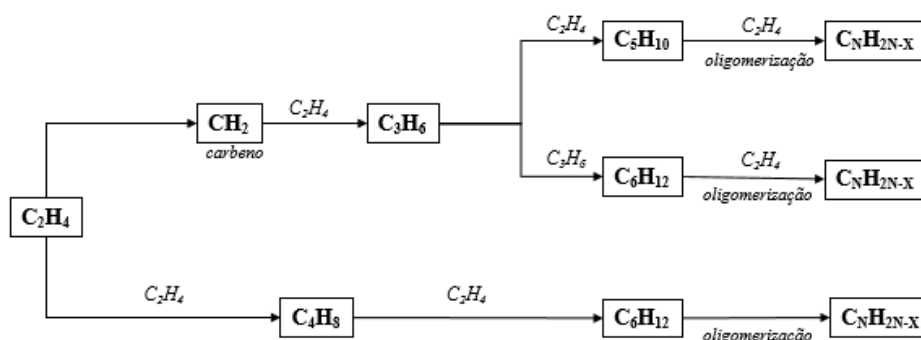
As reações de oligomerização de eteno têm sido continuamente estudadas e catalisadores com diferentes propriedades foram testados para que fosse possível determinar a influência das suas diversas características nos produtos formados ou mecanismos de reação. Devido às suas propriedades versáteis como seletividade de forma, acidez, estabilidade térmica e estrutura de poros adaptáveis, as zeólitas são catalisadores promissores para este tipo de reação.

Follman e Ernst (2016) estudaram o comportamento de zeólitas com diferentes tamanhos de poros e topologias como BETA, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23 e EU-1 para a reação ETP (Ethylene to Propylene). Os resultados mostraram que existe influência da estrutura porosa sobre a conversão catalítica de eteno em propeno e butenos, a qual aumentou no seguinte sentido: HBETA < HZSM-11 < HZSM-5 < HEU-1 < HZSM-23 < HZSM-22. Este resultado está relacionado com o aumento das restrições espaciais, que diminuem as reações secundárias como transferência de hidrogênio e ciclização, por inibir a formação de intermediários volumosos no estado de transição.

Para explicar a formação de oligômeros a partir de eteno, diferentes mecanismos foram propostos. Entre eles, se destacam os mecanismos de metátese de olefinas, que ocorre na presença de metais (Iwamoto *et al.*, 2011; Lehmann *et al.*, 2011; Taoukif *et al.*, 2007) e os que ocorrem na presença de catalisadores com sítios ácidos, como peneiras moleculares e zeólitas, nos quais observam-se mecanismos que podem envolver a formação de íons carbênio e sequências de reações de oligomerização, craqueamento e aromatização (Oikawa *et al.*, 2006; Takahashi *et al.*, 2013; Murata; Inaba; Takahara, 2008; Ingram; Lancashire, 1995; Fernandes; Veloso; Henriques, 2017).

O mecanismo proposto para a oligomerização de eteno utilizando a zeólita ZSM-5 como catalisador indica que primeiramente ocorre a formação de espécies carbeno a partir do eteno. Em seguida, estas espécies altamente reativas reagem com o eteno formando propeno, ao mesmo tempo em que ocorre a reação de dimerização de eteno, formando $C_4^=$. A partir do propeno formado é possível que ocorra a formação de compostos C_5 com a reação entre propeno e eteno e a formação de compostos C_6 , formados pela dimerização do propeno ou pela reação de buteno com eteno como pode ser observado na Figura 3 (Fernandes, 2016).

Figura 3 – Esquema reacional proposto para a formação de olefinas $C_3^=$ - $C_6^=$ a partir do propeno



Fonte: Fernandes, 2016.

Alguns autores (Oikawa *et al.*, 2006; Dai *et al.*, 2014; Ingram; Lancaster, 1995) sugerem que a formação de propeno ocorre através do craqueamento dos compostos C_6 formados a partir da reação entre butenos e eteno, apresentando a ocorrência da queda no rendimento de C_6 concomitante ao aumento o rendimento de propeno como um forte indicativo da ocorrência desse mecanismo.

A formação de olefinas foi favorecida em reações conduzidas até 300°C. Em temperaturas superiores a 300°C outros produtos como compostos aromáticos e parafinas foram observados. A formação de tais compostos pode ser explicada pela ocorrência tanto de reações de transferência de hidrogênio quanto de desidrociclicização.

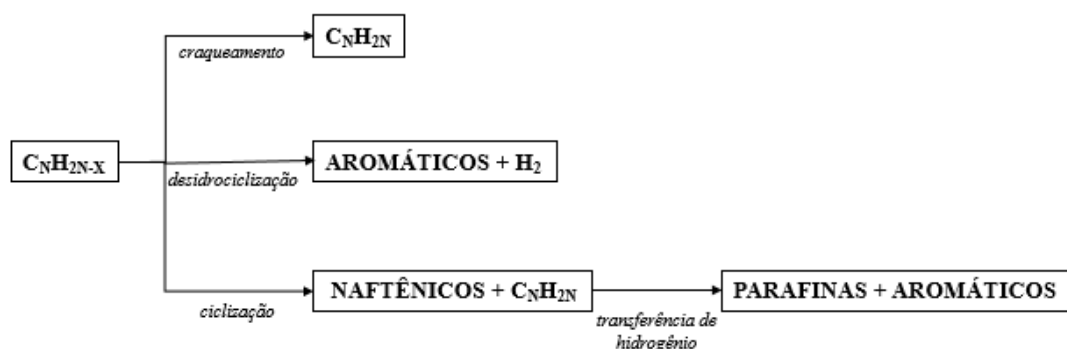
Na reação de transferência de hidrogênio, olefinas e compostos cíclicos (naftênicos formados a partir da ciclicização de poliolefinicos C_6^+) originam parafinas e aromáticos em proporção molar aproximadamente igual a 3/1, enquanto na desidrociclicização as olefinas (C_3 e C_4) são consumidas para formar os diversos aromáticos de 6, 7 e 8 carbonos, ou seja, benzeno, tolueno e xilenos, sem que haja a formação de parafinas. Nesse mecanismo o benzeno é formado a partir de propeno, o tolueno produzido pela reação de propeno e buteno, e os xilenos originados exclusivamente dos butenos (Lin *et al.*, 2014; Takahashi *et al.*, 2013). A formação de parafinas também pode acontecer através da transferência de hidrogênio entre íons carbênio (olefinas adsorvidas em sítios ácidos de Brønsted) e parafinas já formadas.

Uma das evidências da ocorrência da desidrociclicização é a redução da quantidade de olefinas formadas que ocorre ao mesmo tempo em que há um aumento na quantidade de aromáticos numa proporção maior que a formação de parafinas sugerindo a predominância desse mecanismo frente a formação via transferência de hidrogênio. Além dos compostos

aromáticos a reação de desidrociclicização libera hidrogênio no meio reacional, por esse motivo não se pode descartar que uma fração das parafinas formadas ocorra por meio da hidrogenação de olefinas (Fernandes, 2016).

Assim a formação de aromáticos a partir de eteno pode ocorrer por meio de reações de ciclização de olefinas com seis ou mais carbonos. Em seguida ocorrem reações de transferência de hidrogênio, formando aromáticos e parafinas ou por desidrociclicização de olefinas menores derivadas do eteno (propeno, butenos e pentenos). Ao conduzir a reação em temperaturas mais elevadas as reações de desidrociclicização são favorecidas, o que está relacionado com o caráter endotérmico destas reações (Fernandes, 2016).

Figura 4 – Esquema reacional proposto para a formação de parafinas e aromáticos



Fonte: Fernandes, 2016.

Os mecanismos apresentados ocorrem quando as reações são catalisadas por sítios ácidos, especialmente de zeólitas, onde ocorrem reações de isomerização, craqueamento, aromatização e transferência de hidrogênio e uma vasta gama de produtos é formada. É importante ressaltar que para as reações de oligomerização de olefinas catalisadas por zeólitas as condições reacionais influenciam diretamente nos produtos formados. Ao elevar a temperatura, por exemplo, as reações de craqueamento passam a ocorrer com maior frequência e geram produtos leves com números de carbonos pares e ímpares (Jin; Van; Wu, 2019).

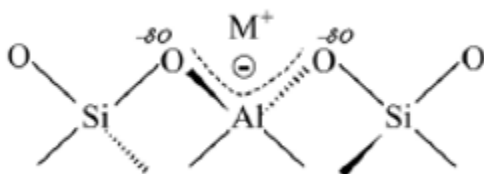
1.3. Zeólitas de diferentes topologias

1.3.1. Características gerais

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados, cuja estrutura é formada por redes cristalinas tridimensionais, compostas por tetraedros do tipo TO_4 . O centro é ocupado pelos átomos T (Si ou Al) e os vértices pelos átomos de oxigênio. A união dos tetraedros ocorre através dos átomos de oxigênio comuns presentes nos vértices, formando uma rede cristalina que possui canais e, em alguns casos, cavidades com dimensões uniformes e próximas à de grande parte das moléculas orgânicas. Existem diferentes estruturas zeolíticas que podem variar de acordo com o arranjo dos tetraedros. O sistema de poros formado é específico para cada estrutura.

Na Figura 5 é possível observar os tetraedros AlO_4 que induzem cargas negativas na estrutura e que são neutralizadas por cátions de compensação tais como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , H^+ ou NH_4^+ .

Figura 5 – Estrutura das zeólitas



Fonte: O autor, 2024.

A classificação das zeólitas ocorre de acordo com o arranjo de canais e cavidades, o que influencia diretamente o modo de circulação das moléculas dentro da estrutura porosa. As zeólitas unidimensionais são formadas por canais que não se interceptam, as bidimensionais são compostas por dois sistemas de canais que se interceptam, os quais podem ter ou não as mesmas dimensões. As zeólitas tridimensionais possuem canais que se interceptam em três direções e neste caso, todos podem ter as mesmas dimensões, ou pelo menos um deles ter dimensão diferente dos demais (Giannetto, 1990).

Características como elevada área específica, alta capacidade de adsorção e as dimensões dos poros, canais e cavidades, conferem às zeólitas diferentes tipos de seletividade de forma possibilitando alta aplicabilidade em catálise. Além disso, a possibilidade de modificar as propriedades eletrônicas dos sítios ativos e, principalmente, as propriedades ácidas e básicas têm sido amplamente utilizadas em processos catalíticos (Luz, 1996; Grecco; Rangel; Gonzalez, 2013).

Os poros e cavidades com dimensão uniforme fazem com que as zeólitas se comportem como peneiras moleculares, podendo em alguns casos, impedir o acesso de reagentes ou dificultar a difusão de moléculas volumosas dentro da estrutura cristalina, esta propriedade é conhecida como seletividade de forma e faz com que moléculas sejam selecionadas por sua forma geométrica, assim, somente as formas compatíveis com os canais e cavidades das zeólitas são capazes de penetrar nas mesmas. O diâmetro, a interconectividade e a dimensão do sistema de poros dão origem à ação de peneiramento molecular, na qual as zeólitas são capazes de impedir o acesso de reagentes ou dificultar a difusão de moléculas volumosas dentro da estrutura cristalina (Perego; Carati, 2008).

Três tipos principais de seletividade de forma foram descritos:

1. A seletividade da forma de reagente, na qual apenas alguns reagentes podem alcançar os sítios ativos no interior dos poros devido à relação entre a dimensão da molécula reagente, a dimensão da abertura dos poros e a barreira de energia para difusão dentro dos poros.
2. A seletividade da forma do produto, que está relacionada à dificuldade ou impossibilidade de determinadas moléculas de produtos formadas no interior dos poros se difundirem até a superfície externa dos cristais. Neste caso, a dimensão dos poros exerce restrições estéricas com base nas dimensões relativas dos poros e das moléculas de produtos e na barreira de energia para a difusão.
3. A seletividade de estado de transição ocorre quando o espaço disponível no interior da estrutura porosa junto aos sítios impõe restrições estéricas impedindo a formação dos estados de transição volumosos, inibindo a ocorrência da reação (Perego; Carati, 2008).

1.3.2. Propriedades ácidas das zeólitas

A acidez é uma importante característica das zeólitas, suas propriedades ácidas estão relacionadas com a presença de sítios ácidos de Lewis e de Brønsted em sua estrutura. O tipo de sítio presente é determinado pela forma como os átomos de Si e Al estão ordenados na rede cristalina. Os sítios ácidos Brønsted são formados pela presença de prótons como cátions de compensação da carga negativa da estrutura relacionada aos átomos de alumínio tetraédricos. Estes sítios podem ser considerados híbridos de duas estruturas, uma na qual a carga positiva do próton compensa a carga negativa da estrutura e a outra na qual o próton está ligado ao oxigênio da rede para formar grupos hidroxilas que apresentam caráter ácido, como ilustrado na Figura 6

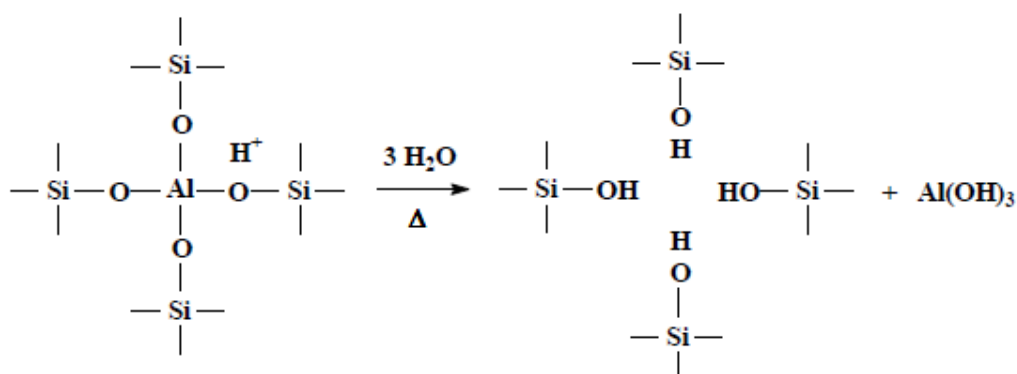
Figura 6 – Sítio ácido de Brønsted presente nas zeólitas



Fonte: O autor, 2024.

Os sítios ácidos de Lewis são receptores de pares eletrônicos e estão relacionados à formação de agregados de óxidos ou íons positivamente carregados dentro da estrutura porosa da zeólita. Essas espécies são tipicamente alumina ou sílica-alumina, formadas através da retirada do alumínio da rede ou íons metálicos trocados pelos prótons de sítios ácidos de Brønsted. A remoção do alumínio da rede em função de tratamento hidrotérmico e a formação de espécies de alumínio extra-rede responsáveis pela acidez de Lewis podem ser vistas na Figura 7.

Figura 7 – Formação de sítios ácidos de Lewis associados às espécies de alumínio extra-rede (ALER) formadas por desaluminização da estrutura da zeólitas.



Fonte: Sousa, 2013.

A densidade, força e localização dos sítios ácidos são critérios importantes que determinam a acidez das zeólitas. O número total de tetraedros de alumínio presentes na estrutura da zeólita está diretamente relacionado à densidade de sítios ácidos de Brønsted, que aumenta juntamente com o teor de alumínio, ou seja, com a redução da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, conhecida como SAR. A força dos sítios ácidos depende do ângulo das ligações TOT (T = Al ou Si) e da densidade dos sítios, pois sítios ácidos próximos podem interagir reduzindo suas forças (Sousa, 2013).

A localização dos sítios ácidos é determinante para o desenvolvimento das reações, porque a acessibilidade aos sítios também influencia as propriedades ácidas, já que a maior parte dos sítios se encontra no interior dos poros e a contribuição daqueles localizados na superfície externa é pequena.

A primeira etapa de uma reação catalisada por zeólitas é a difusão dos reagentes através dos canais microporosos até que seja possível alcançar os sítios ativos do catalisador. Nos sítios ativos ocorrem as etapas de adsorção dos reagentes, seguida pela reação química e a dessorção dos produtos obtidos, logo após ocorre a difusão dos produtos pelos canais da zeólita até atingirem a superfície externa. Em reações onde o tamanho das moléculas é próximo ao diâmetro dos poros, as etapas de difusão dos reagentes e dos produtos desempenham um papel importante na taxa global de reação (Corma, 1995).

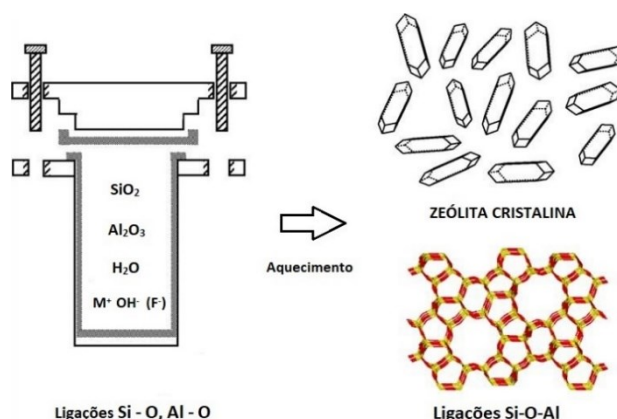
1.3.3. Síntese de Zeólitas

A síntese hidrotérmica é o método mais comum para a síntese de zeólitas. Neste método, em geral, as soluções de precursores amorfos contendo ligações Si-O e Al-O são misturadas com um agente mineralizante, que costuma ser um hidróxido de metal alcalino. Em alguns casos, são adicionados agentes direcionadores de estrutura (ADE), que são utilizados para estabilizar a estrutura da zeólita, assim como determinar o tamanho, a morfologia e a composição química. A água também é um composto importante nesse processo, pois é utilizada não só como solvente, mas também para preencher os espaços na estrutura da zeólita, auxiliar na hidrólise de reagentes químicos e acelerar as reações químicas no meio reacional. O gel de síntese formado é submetido a um tratamento hidrotérmico em temperaturas que variam de 80 a 180°C e o tempo desse tratamento varia dependendo do material a ser sintetizado (Cundy; Cox, 2005; Grand; Awava; Mintova, 2016).

Não existe ainda um consenso a respeito da maneira exata através da qual as zeólitas são formadas, mas o mecanismo mais provável para sua formação envolve as etapas de indução, nucleação, cristalização e crescimento dos cristais. A indução é o período entre o início da reação e o momento em que o produto cristalino é observado pela primeira vez. Depois, segue-se a etapa de nucleação que pode ser definida como uma fase de transição através da qual um volume crítico de uma rede semi-ordenada de gel é transformado em uma estrutura suficientemente ordenada para formar um centro de crescimento viável, a partir do qual a rede cristalina poderá crescer. A etapa seguinte é a cristalização, que ocorre até a completa transformação do material amorfo em zeólita e, por fim, o crescimento do cristal (Cundy; Cox, 2005; Grand; Awava; Mintova, 2016).

A Figura 8 mostra o processo, comumente empregado para a síntese de zeólitas, onde o gel é colocado em autoclaves seladas revestidas de teflon e submetido a altas temperaturas. Após um determinado tempo na temperatura de síntese os reagentes permanecem amorfos, mas após o período de indução um produto cristalino pode ser percebido e, gradualmente, o produto amorfo é substituído pelo produto cristalino (Cundy; Cox, 2005).

Figura 8: Esquema de síntese hidrotérmica

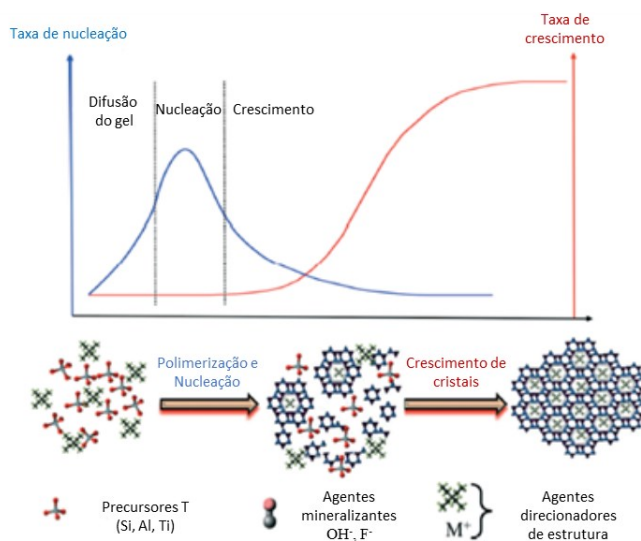


Fonte: Cundy; Cox, 2005.

As ligações que formam as zeólitas não são muito diferentes das ligações presentes nos precursores, não sendo necessária uma grande variação de entalpia para que essas ligações sejam formadas. Este fato indica que a formação das zeólitas é um processo geralmente controlado cineticamente. Assim, as sínteses de zeólitas são comumente realizadas em sistemas fechados, onde a reação entre os componentes do gel inicial dá início aos processos de nucleação e crescimento dos cristais, formando os materiais cujas fases são cineticamente mais favoráveis (Cundy; Cox, 2005, Valtchev; Tosheva, 2013).

A relação entre os processos de nucleação e crescimento de cristais, que são etapas da cristalização das zeólitas, foi discutida por diversos autores. Segundo Grand, Awala e Mintova (2016), durante a nucleação são formados os núcleos cristalinos que possuem a identidade da nova fase cristalina formada e o crescimento desses pequenos núcleos para a formação da estrutura zeolítica pode ser descrito pelo modelo S de cristalização (Figura 9), no qual a taxa de nucleação diminui dando lugar ao crescimento dos cristais, que vai aumentando aos poucos até ser o único processo que ocorre no meio reacional.

Figura 9: Modelo S de Cristalização

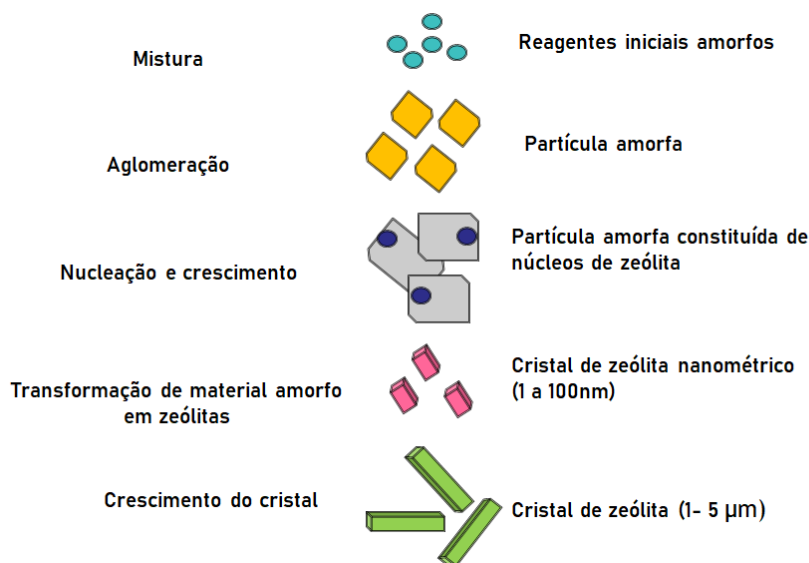


Fonte: Grand; Awala; Mintova, 2016 (adaptado)

A Figura 10 mostra as etapas para a formação de zeólitas cujo gel de síntese contém inicialmente um agente direcionador de estrutura (orgânico ou inorgânico), sílica e espécies de alumínio. Em suspensões com aluminossilicatos que contém partículas muito pequenas (5 nm) que se aglomeram com facilidade após a mistura com os agentes direcionadores de estrutura, ocorre a formação de partículas maiores contendo o núcleo da zeólita que está sendo formada. É importante ressaltar que apenas um núcleo de zeólita foi visto em cada partícula amorfa, indicando que não há necessidade da agregação de vários núcleos para atingir a cristalização (Grand; Awava; Mintova, 2016).

Os principais fatores que parecem proporcionar a nucleação são a alta supersaturação dentro das partículas de gel, juntamente com a reorganização da solução. As partículas amorfas de gel-zeólita permaneceram do mesmo tamanho até a conversão completa em zeólita. A transferência de massa foi proposta como mecanismo dominante para o crescimento substancial do cristal, na presença da suspensão da zeólita e de elevada temperatura. Após um determinado tempo, cada partícula amorfa é convertida em cristais e é possível observar franjas cristalinas na interface gel-solução. Em seguida ocorre a conversão completa das partículas amorfas em cristais, logo depois o crescimento dos cristais formados (Grand; Awava; Mintova, 2016).

Figura 10 – Etapas da síntese de zeólitas



Fonte: Grand; Awava; Mintova, 2014 (adaptado)

A estrutura das zeólitas consiste em cavidades e canais que tornam a estrutura cristalina acessível a diversas espécies. O impedimento estérico e as limitações difusionais são aspectos importantes considerados especialmente quando as zeólitas são empregadas como catalisadores em reações envolvendo o processamento de moléculas volumosas. Neste caso, o acesso aos sítios ativos é difícil, causando baixa atividade, de modo que um importante papel foi atribuído aos sítios ativos localizados na superfície externa das zeólitas, porém, para zeólitas de tamanho convencional, o valor da área externa costuma ser desprezível frente à área no interior dos microporos (Mintova; Grand; Valtech, 2016).

A superfície disponível para os materiais depende do tamanho da partícula, assim uma boa opção para aumentar a superfície disponível é reduzir o tamanho dos cristais e, com isso, aumentar a quantidade de átomos que estão nas superfícies do cristal. O impacto das limitações difusionais é substancialmente diminuído quando cristais menores que 50 nm são obtidos. Neste contexto, mais de 20% dos átomos coordenados tetraedricamente podem estar localizados na superfície externa (Mintova; Grand; Valtech, 2016)

Com a redução do tamanho dos cristais, o caminho de difusão diminui e a área superficial externa aumenta. O aumento na área externa e a queda na resistência à difusão são fatores importantes para melhorar a atividade em sistemas heterogêneos de reações catalíticas (Tago; Masuda, 2010).

1.3.3.1. Síntese de zeólitas nanocristalinas

A literatura aponta que modificações em parâmetros como tamanho dos cristais, acidez (razão Si/Al) e propriedades texturais possibilitam a otimização da atividade catalítica. Pesquisas tem mostrado grande aplicabilidade de zeólitas nanocristalinas em diversas reações, incluindo a oligomerização de olefinas. De um modo geral, partículas menores que 100 nm são consideradas nanométricas, no entanto, o impacto do tamanho das partículas nas propriedades físico-químicas do material só começa a ser relevante quando as partículas possuem tamanhos menores que 50 nm e, em alguns casos, menores que 30 nm (Mintova, Grand; Valtech, 2016).

As sínteses de zeólitas são geralmente realizadas em sistemas fechados, onde a reação entre os componentes do gel inicial desencadeia os processos de nucleação e crescimento dos cristais, formando materiais cujas fases são cineticamente mais favoráveis. Na síntese de zeólitas nanocristalinas uma atenção especial é dada a etapa de nucleação, pois é determinante para o tamanho dos cristais. O número de núcleos presentes no sistema determina o tamanho de cristais, assim quando o sistema produz poucos núcleos viáveis, cristais grandes são formados, enquanto uma produção alta de núcleos gera cristais pequenos. Isso ocorre porque ao favorecer o processo de nucleação a quantidade de reagentes presentes no gel inicial é limitada e assim a quantidade de nutrientes disponíveis para a etapa de crescimento é menor, restringindo o crescimento dos cristais. Por esse motivo em síntese de zeólitas nanométricas os precursores iniciais devem ser escolhidos a fim de favorecer o processo de nucleação (Valtchev; Tosheva, 2013, Mintova *et al.*, 2016).

Embora seja uma alternativa muito promissora, a produção de materiais nanométricos possui algumas dificuldades, pois sua cristalização segue o amadurecimento de Ostwald que é um processo que ocorre de forma natural e espontânea e minimiza a energia livre de superfície dos cristais, resultando na dissolução de cristais menores e no crescimento de cristais maiores. Esse fenômeno é controlado termodinamicamente e se torna mais significativo à medida que o tamanho do cristal diminui, o que torna a síntese de zeólitas nanocristalinas e ultrafinas extremamente desafiadora (Choi *et al.*, 2009).

Para a síntese desse tipo de material é essencial que ocorra uma separação das fases de nucleação e crescimento de cristais. Em alguns materiais a síntese tem início com a nucleação e é seguida pela cristalização, mas o processo de nucleação continua ocorrendo

concomitantemente à cristalização, o que resulta em uma grande variação do tamanho dos cristais. Uma das maneiras de corrigir esse problema na síntese de zeólitas nanocristalinas é interromper a síntese hidrotérmica durante a nucleação, no entanto, ao utilizar esse método espécies Si e Al, não reagidas permanecem em solução formando uma fase amorfa (Tago; Masuda, 2010).

O uso de surfactantes no gel de síntese tem sido apontado como uma boa alternativa para a segregação entre fases de nucleação e crescimento. As moléculas dos surfactantes possuem grupos hidrofóbicos e hidrofílicos que são absorvidos na superfície sólida do solvente, diminuindo a diferença de energia de interface entre estas superfícies, potencializando a nucleação e assim viabilizando a produção de cristais menores. Ao mesmo tempo, isola os núcleos da zeólita e inibe a aglomeração durante o processo de cristalização. A hidrofobicidade da parte alquílica seria responsável pela redução no tamanho do cristal (Tago; Masuda, 2010)

Além disso, o uso de surfactantes evita o crescimento dos cristais ao cobrir as superfícies de nanopartículas por meio de atração eletrostática, ligações coordenadas, ligações de hidrogênio e até ligações de Wan der Waals com os átomos na superfície. Os surfactantes têm sido utilizados em sínteses de diversos tipos de nanoestrutura, incluindo nanopartículas, nanorods, compostos de metais, óxidos metálicos e calcogenetos. Ao utilizar surfactante no gel de síntese, além dos parâmetros comumente avaliados, deve-se considerar a concentração das soluções de surfactante e a razão surfactante/água no gel (Jamil *et al.*, 2014b; Jo *et al.*, 2013).

Os surfactantes catiônicos contêm grupos hidrofílicos e hidrofóbicos em sua estrutura. Suas moléculas consistem em um grupo principal com carga positiva, geralmente amônio quaternário e um contra-ânion, que costuma ser Cl⁻ ou Br⁻. As moléculas dos surfactantes costumam ser maiores que o diâmetro dos canais das zeólitas e por isso não penetram a parte interna das zeólitas, mas podem ser absorvidas na superfície externa e alterar a carga negativa dessa superfície para positiva. A força e a estabilidade da retenção do surfactante na superfície da zeólita aumentam à medida que o comprimento da cadeia de carbono do surfactante aumenta. Este pode ser um dos motivos para os sais de hexadeciltrimetilamônio serem comumente usados para a modificação de zeólitas naturais (Dionisiou; Matsi, 2016).

O uso de surfactantes como agente direcionador de estrutura se mostrou efetivo para a síntese da zeólita BETA nanométrica e das zeólitas MWW, MFI e MOR em camadas, porém essa estratégia possui um alto custo relacionado ao preparo do agente direcionador de

estrutura, onde são necessárias diversas etapas e uma alta quantidade de reagentes. Assim, uma opção mais econômica é introduzir os surfactantes modificados juntamente com o ADE clássico (Margarit *et al.*, 2018). Essa estratégia, conhecida como *dual templating* combina o uso do ADE tradicional para a síntese de uma determinada zeólita e de um surfactante, que atua como template adicional e ambos são adicionados ao gel de síntese.

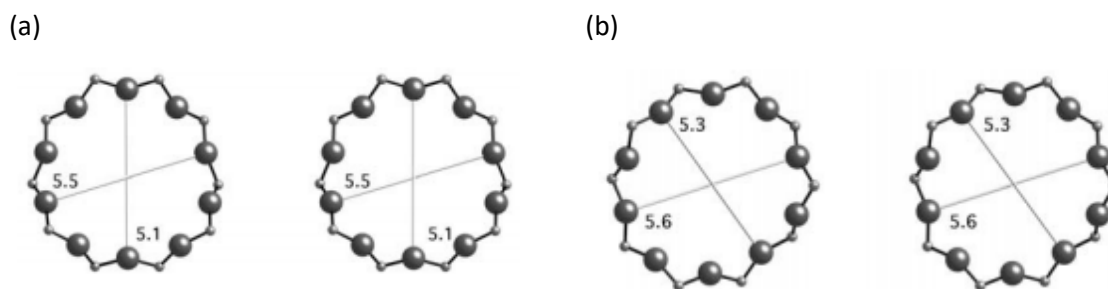
1.3.4. Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-5*) é muito utilizada em diferentes processos na indústria petroquímica devido às propriedades como estabilidade térmica, seletividade, alta atividade e, principalmente, a acidez (Scherer, 1989, Derouane; Vadrine, 1980).

Este catalisador possui poros médios e estrutura ortorrômbica (parâmetros de cela $a = 20,07 \text{ \AA}$, $b = 19,92 \text{ \AA}$ e $c = 13,42 \text{ \AA}$), sendo formada por dois sistemas de canais elípticos que se interceptam e que possuem aberturas formadas por anéis de dez membros; um dos sistemas é sinuoso ($5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$) e o outro retilíneo ($5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$). Os canais sinuosos são paralelos ao eixo [100], enquanto os canais retilíneos são paralelos ao eixo [010] (Figuras 11 e 12). A zeólita ZSM-5 não possui cavidades, a interconexão dos canais possui um diâmetro de cerca de $9 \text{ \AA}$ onde, provavelmente, se encontram os sítios fortes com atividade catalítica mais pronunciada (Baerlocher; Meiers; Olson, 2007).

Em reações de oligomerização a geometria dos poros, que impõe restrições sobre o grau de ramificação dos produtos formados, e a acidez são características importantes para o desempenho da zeólita ZSM-5. Os sítios ácidos de Brønsted presentes no interior dos canais são responsáveis pela produção de oligômeros lineares, enquanto os sítios ácidos existentes na superfície externa produzem produtos mais ramificados (Bellusi *et al.*, 2012; Coelho *et al.*, 2013, Corma; Martinez; Dorskocil, 2013).

Figura 11 – Abertura de poros formados por anéis de 10 membros da ZSM-5

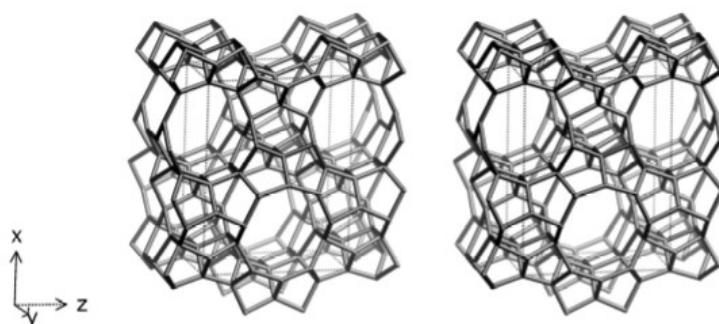


Legenda: a) vista na direção do plano [100]

b) vista na direção do plano [010]

Fonte: Baerlocher; Meiers; Olson, 2007

Figura 12 – Estrutura da zeólita ZSM-5 vista na direção [010]



Fonte: Baerlocher; Meiers; Olson, 2007

1.3.5. Zeólita BETA

A zeólita Beta tem sido amplamente utilizada na indústria petroquímica devido a sua estabilidade térmica e hidrotérmica, estabilidade ao tratamento ácido e facilidade para a difusão de moléculas grandes.

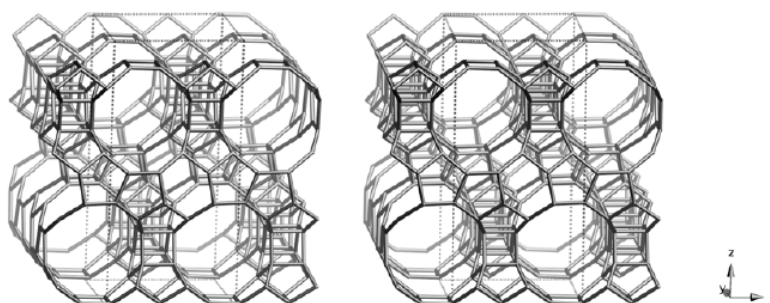
Este catalisador apresenta três tipos de canais, dois deles topologicamente idênticos, lineares e perpendiculares entre si. A abertura de poros desses dois canais é formada por anéis de 12 membros. O terceiro sistema de canais é tortuoso e se forma pela interseção de dois sistemas de canais lineares. A estrutura da zeólita Beta pode ser observada nas Figuras 13 e 14 (Baerlocher; Meiers; Olson, 2007).

Figura 13 – Abertura de poros da zeólita Beta



Fonte: Baerlocher; Meiers; Olson, 2007

Figura 14 – Estrutura da zeólita Beta vista na direção [010]

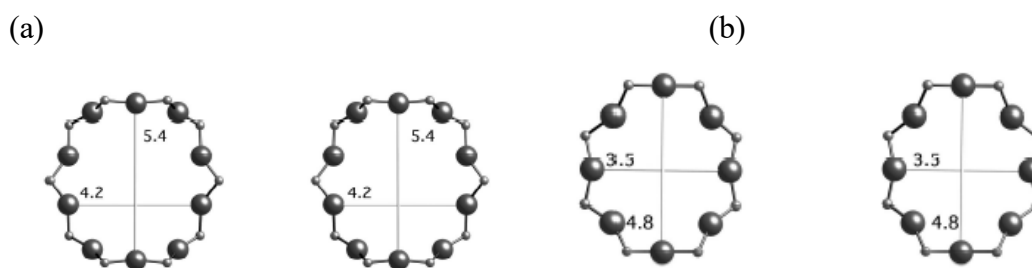


Fonte: Baerlocher; Meiers; Olson, 2007

1.3.6. Zeólita FERRIERITA (FER)

A zeólita ferrierita (FER) possui uma estrutura muito estável quando submetida a tratamentos térmicos, hidrotérmicos e químicos. As Figuras 15 e 16 mostram a estrutura da FER que é formada por poros médios e possui um sistema de poros cuja abertura é definida por anéis com 10 membros ($5,4 \times 4,2 \text{ \AA}$) interligados com poros com abertura formada por anéis de oito membros ($4,8 \times 3,5 \text{ \AA}$). Sua célula unitária é composta por 36 átomos T (onde T = Si, Al) e a razão Si / Al está geralmente na faixa de 3,2 - 6,2, correspondendo uma variação de 5 a 8,6 átomos de Al por célula unitária (Rakoczy *et al.*, 2007).

Figura 15 – Abertura de poros da zeólita FER

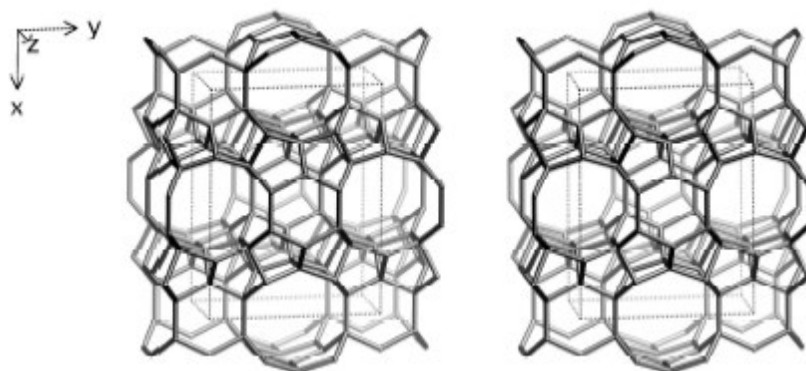


Legenda: a) anel de 10 membros visto na direção do plano [001]

b) anel de 8 membros visto na direção do plano [010]

Fonte: Baerlocher; Meiers; Olson, 2007

Figura 16 – Estrutura da zeólita FER vista na direção [001]



Fonte: Baerlocher; Meiers; Olson, 2007

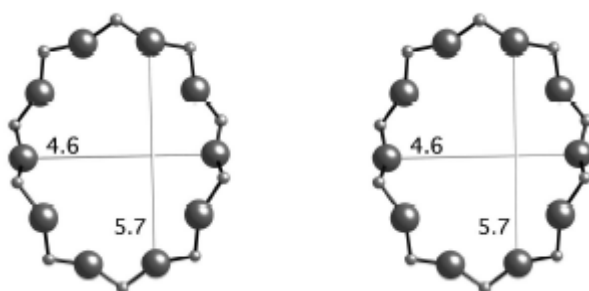
1.3.7. Zeólita ZSM-22

A zeólita ZSM-22 é uma zeólita de estrutura TON, assim como as zeólitas Theta-1, NU-10, KZ-2 e ISI-1. Esses materiais possuem uma estrutura porosa unidimensional e sistema de poros com abertura formada por anéis de 10 membros e diâmetro médio de aproximadamente 4,6 x 5,7 Å, como ilustrado nas Figuras 17 e 18 (Wang *et al.*, 2014).

Por possuir estrutura unidimensional o uso dessa zeólita está associado a formação de oligômeros com menor número de ramificações, pois seus poros tubulares impõem formação

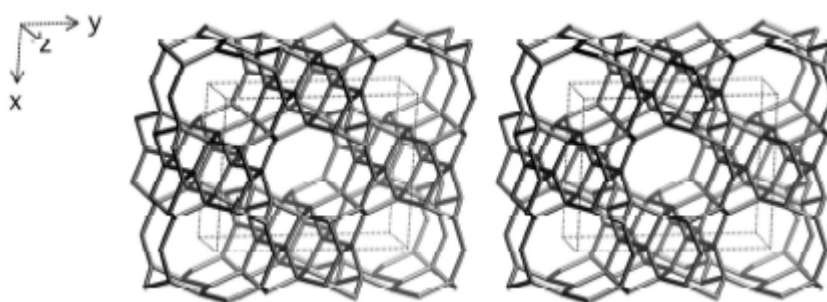
preferencial de compostos lineares mais estreitos e pouco ramificados que são importantes para a formação de compostos na faixa de destilados médios (Martens *et al.*, 2005).

Figura 17 – Abertura de poros formados por anéis de 10 membros vista na direção do plano [001] da zeólita ZSM-22



Fonte: Baerlocher; Meiers; Olson, 2007

Figura 18– Estrutura da zeólita ZSM-22 vista na direção [001]



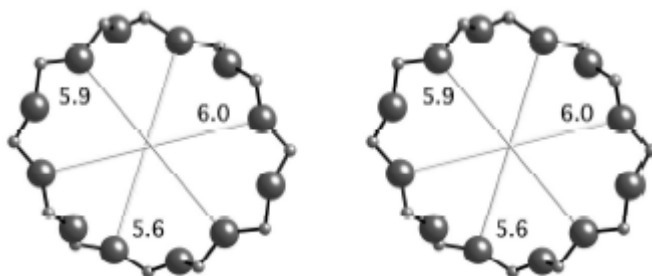
Fonte: Baerlocher; Meiers; Olson, 2007

1.3.8. Zeólita ZSM-12

A zeólita ZSM-12 foi relatada primeiramente por Rosinski e Rubin em 1974. Esse catalisador possui estrutura porosa unidimensional do tipo MTW e é formado por um sistema de poros com abertura definida por anéis de 12 membros (12MR) com diâmetro 5,6 x 6,0 Å e paralelos ao eixo b (Figuras 19 e 20), formado por canais lineares e paralelos.

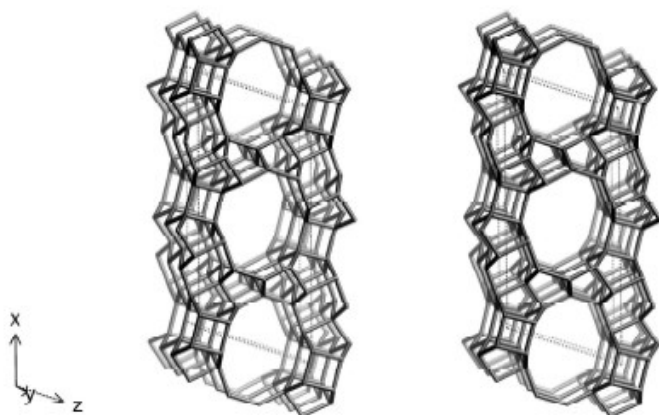
A forma ácida do ZSM-12 tem sido utilizada em catálise para várias transformações de hidrocarbonetos no refino de petróleo, como craqueamento, hidrocraqueamento, alquilação e isomerização (Kamimura; Itabashi; Okubo, 2011; Sanhoob *et al.*, 2015).

Figura 19 – Abertura de poros formados por anéis de 12 membros vista na direção do plano [010] da zeólita ZSM-12



Fonte: Baerlocher; Meiers; Olson, 2007

Figura 20– Estrutura da zeólita ZSM-12 vista na direção [010]



Fonte: Baerlocher; Meiers; Olson, 2007

1.3.9. Aplicações de zeólitas em reações de oligomerização

1.3.9.1. Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (3D, 10 MR) tem sido utilizada em reações de oligomerização de eteno e de outras olefinas de maior peso molecular, devido à sua estrutura, atividade, estabilidade térmica, força ácida e seletividade de forma. Essas zeólitas possuem aberturas de poros de aproximadamente 5,5 Å e restringem a ramificação dos produtos através da

seletividade de forma, favorecendo a formação de oligômeros metil-ramificados. A maioria das zeólitas de poros médios, como a ZSM-5, impede a formação de oligômeros mais pesados e produtos aromáticos, os quais podem gerar uma desativação rápida por meio da deposição de coque com a consequente redução da vida útil do catalisador (Díaz-Rey *et al.*, 2017).

No estudo da reação de oligomerização de eteno utilizando as zeólitas HZSM-5, HMOR e HY foi possível observar um aumento do grau de ramificação com o aumento do tamanho dos poros, mostrando produtos altamente ramificados para HMOR e HY enquanto para ZSM-5 foram obtidos principalmente olefinas C₆-C₈ lineares (Datema *et al.*, 1991). No caso da oligomerização catalisada por zeólitas, o grau de ramificação dos oligômeros depende não apenas do diâmetro de poros, mas também da existência de interconexão entre eles. O uso de zeólitas de poros médios como a ZSM-5, que possui poros retilíneos e sinusoidais interconectados entre si, produz oligômeros com grau de ramificação limitado devido ao efeito da seletividade de forma. Nesse caso são produzidas cadeias olefinicas com ramificações metila, com uma média de uma ramificação a cada cinco átomos de carbono (Martinez; Doskocil; Corma, 2014).

Devido a suas propriedades e excelente desempenho em reações de oligomerização, alguns processos industriais já estabelecidos usam a zeólita ZSM-5 como catalisador. O processo MOGD (Mobil Olefin to Gasoline and Distillate), patenteado pela Mobil na década de 1980, utiliza esse catalisador para converter olefinas leves (C₃⁼ - C₄⁼), oriundas do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), em olefinas com massa molar mais elevada, correspondentes às frações gasolina e diesel. A zeólita ZSM-5 também é utilizada como catalisador no processo COD (Catalytic Conversion of Olefins to Distillate), também da Mobil, onde olefinas obtidas via síntese de Fischer-Tropsch são convertidas em gasóleo na faixa do diesel (Tabak; Krambeck; Garwood, 1986; Quann, *et al.*, 1988; Klerck, 2007; Kriván; Tomasek; Hancsók, 2014).

Um estudo realizado por Lallemand *et al.* (2008) mostrou que duas propriedades são consideradas principais nas reações de oligomerização de eteno: a concentração de sítios ácidos ou de sítios de Ni e as propriedades difusionais, que são determinadas pelo tamanho e pela estrutura dos poros. As interconexões do sistema tridimensional beneficiaram à difusão molecular de produtos pesados nos poros. Além disso, observou-se que a seletividade para diferentes grupos de hidrocarbonetos dependia fortemente das propriedades ácidas dos catalisadores utilizados.

A zeólita ZSM-5 foi utilizada como catalisador no estudo da oligomerização de propeno e penteno, onde observou-se que para obter elevada estabilidade e seletividade para produção de diesel a partir de propeno é necessário que os cristalitos do catalisador sejam de tamanho pequeno, o que torna os poros mais curtos, reduzindo o percurso difusivo intracristalino e permitindo que os produtos de oligomerização deixem o interior dos microporos com facilidade, evitando o crescimento dos oligômeros e o bloqueio dos poros do catalisador. Quando os tamanhos de cristais são menores ou iguais a um valor “ótimo”, a densidade dos sítios ativos torna-se o fator determinante e a maior conversão de propeno é obtida com o catalisador contendo maior número de sítios ácidos de Brønsted (Corma; Martinez; Dorskocil, 2013).

Ao correlacionar a atividade do catalisador com suas características físico-químicas Corma, Martinez e Dorskocil (2013) indicaram que tamanho dos cristais é o parâmetro mais importante na oligomerização de propeno. A atividade inicial e a vida útil do catalisador na presença de ZSM-5 formada por cristalitos grandes são baixas, mesmo para amostras com um grande número de sítios ácidos. De um modo geral, catalisadores formados por cristais grandes e alto número de sítios ácidos proporcionam rápida formação de compostos volumosos, que não são capazes de sair da estrutura microporosa, bloqueando os canais da zeólita e dando origem a uma forte desativação.

Na oligomerização de buteno utilizando a zeólita ZSM-5 foram obtidos diversos produtos, incluindo olefinas e aromáticos. Em temperaturas mais baixas, os principais produtos formados foram olefinas (C_3 - C_{13}), com predominância de dímeros. Ao analisar os produtos obtidos pela reação de n-butenos utilizando diferentes materiais, mas com a mesma topologia e diferentes teores de alumínio foi observado que o mecanismo envolve reações de oligomerização, craqueamento e ainda a reação entre os produtos formados por craqueamento. A estrutura de poros não foi considerada um fator determinante para a reação de dimerização de butenos, mas foi verificada uma boa correlação entre o rendimento de trímeros e a acidez da superfície externa da zeólita ZSM-5 (Henry *et al.*, 2012).

1.3.9.2. Zeólita BETA

A zeólita BETA (3D, 12MR) tem sido bastante utilizada em reações de oligomerização de eteno, porém seu uso está diretamente relacionado à deposição de níquel. Diversos estudos têm sido realizados utilizando zeólitas ácidas como suporte para Ni e o tamanho dos poros do suporte tem sido considerado importante para a atividade do catalisador, sendo que os suportes com poros maiores se mostraram mais ativos que suportes microporosos (Jan; Resende, 2018).

O uso de metais tem sido amplamente estudado, pois acredita-se que o cátion carbênio primário formado quando a reação é catalisada por sítios ácidos de Brønsted seja muito instável dificultando a ocorrência das reações subsequentes (Moon; Chae; Park, 2018). No entanto, Seufitelli e Resende (2019) mostraram que tanto a NiBETA como HBETA são ativas para a oligomerização de eteno, com algumas diferenças em relação aos produtos formados.

Para a oligomerização de olefinas com maior peso molecular como propeno e buteno o uso dessa zeólita é bastante comum. A estrutura porosa formada por canais com abertura formada por anéis de 12 membros (12 MR), faz com que os reagentes possuam fácil acesso aos sítios ativos. No entanto, os produtos oligoméricos formados têm dificuldade de escapar através dos microporos, bloqueando os canais, o que possibilita a formação de compostos pesados, que são precursores de coque (Moon; Chae; Park, 2018)

No estudo da trimerização de isobuteno a zeólita BETA com diferentes SAR (18, 25 e 40) foi utilizada como catalisador. A BETA (40) se desativa logo no início da reação, enquanto a de SAR 18 começa a desativar após 30 h e a de SAR intermediário, por sua vez, se mantém estável para tempos de reação superiores a 70 h. A seletividade para trímeros seguiu a mesma ordem $BETA (40) < BETA (18) < BETA (25)$. O comportamento dos catalisadores não pode ser explicado pela densidade ou força dos sítios ácidos, no entanto, os autores verificaram que a relação entre a concentração de sítios de Lewis em relação a de sítios de Brønsted segue a mesma sequência da estabilidade e da seletividade para trímeros, o que sugere a importância dos sítios de Lewis para a reação de trimerização do isobuteno (Yoon *et al.*, 2007b)

Em virtude do sistema de poros da zeólita BETA, com abertura formada por anéis de 12 membros, constata-se que o teor de coque para este catalisador é consideravelmente maior do que para zeólitas que também apresentam estrutura porosa tridimensional, porém formada

por poros com abertura limitada por anéis de 10 membros, o que gera uma maior desativação do material. Os poros grandes da zeólita BETA oferecem espaço suficiente para a formação de compostos volumosos no estado de transição e para reações de transferência de hidrogênio, aromatização e alquilação. Estas reações secundárias promovem a formação de coque dentro dos poros ou na superfície externa dos cristalitos (Follmann; Ernst, 2016).

1.3.9.3. Zeólita FER

A zeólita ferrierita (FER), com estrutura porosa bidimensional, se mostrou ativa para a reação de oligomerização de propeno, isobuteno e penteno, apresentando alta seletividade para a formação de dímeros e trímeros.

Este catalisador mostrou potencial para promover a reação de trimerização do isobuteno, apresentando alta seletividade e estabilidade. A maior seletividade para trímeros foi obtida ao conduzir as reações com alta temperatura e baixo tempo de contato (Yoon *et al.*, 2007).

Na reação de oligomerização de propeno conduzida a pressão atmosférica e temperatura igual a 500°C, utilizando a zeólita FER como catalisador, os principais produtos obtidos foram na faixa da gasolina. Nessa reação os poros estreitos da FER determinaram o tamanho dos oligômeros formados e influenciaram no modo como ocorreram as reações de craqueamento. Os poros estreitos também podem limitar a ocorrência de reações de transferência de hidrogênio e, conseqüentemente, a formação de parafinas (Pereira *et al.*, 2017).

Na reação de oligomerização de pentenos, a zeólita FER apresentou uma alta seletividade para reações de dimerização e uma quantidade pequena de produtos de craqueamento foi observada em baixas temperaturas (200°C), enquanto o aumento da temperatura para 500°C favoreceu a ocorrência de reações de craqueamento (Kulkarni, 2016).

A estrutura da zeólita FER acaba sendo um fator limitante para seletividade e atividade, pois sua topologia e dimensão de poros limita a reação aos sítios ativos mais próximos e a superfície do cristal resultando em uma rápida desativação por bloqueio de poros pelos precursores de coque. O bloqueio também ocorre devido a deposição de coque no interior dos

microporos, diminuído a seletividade para oligômeros na faixa de diesel (Margarit *et al.*, 2018).

Ao utilizar a zeólita FER após tratamento para geração de mesoporos, Pereira *et al.* (2017) observaram uma melhora na atividade e na seletividade aos produtos na faixa de gasolina, pois a acessibilidade aos sítios ativos da zeólita FER aumentou. Desse modo, os autores concluíram que para esse catalisador as mudanças nas quantidades de sítios ácidos fortes não foram significativas e que a topologia e as propriedades texturais são as características mais importantes para a reação de oligomerização de olefinas.

1.3.9.4. Zeólita ZSM-22

O uso de zeólitas unidimensionais tem sido associado à redução de ramificações e de compostos aromáticos, como resultado de limitações difusionais através dos poros tubulares e transporte lento até os sítios ativos. No entanto, esse comportamento pode resultar em baixa atividade catalítica e rápida desativação por meio do bloqueio dos canais unidirecionais e problemas de transferência de massa devido à morfologia dos cristais. Além disso, ao selecionar catalisadores unidimensionais as reações de transferência de hidrogênio e ciclização são significativamente reduzidas em razão da supressão dos estados de transição volumosos necessários à formação de subprodutos (Martinez; Dorskocil; Corma, 2014; Muraza, 2015; Follmann; Ernst, 2016).

A zeólita ZSM-22 é utilizada em processos de oligomerização já estabelecidos como é o caso da tecnologia EMOGAS que utiliza olefinas para obtenção de gasolina e querosene de aviação (Kriván; Tomasek; Hancsók, 2014).

Ao utilizar a zeólita ZSM-22 em reações de oligomerização, como a trimerização de propeno, constatou-se que os poros tubulares estreitos resultam na formação de compostos lineares e oligômeros não ramificados. Em condições reacionais semelhantes às aplicadas em processos industriais, zeólitas tubulares com poros 10 MR formam principalmente dímeros, trímeros e tetrâmeros (Martens *et al.*, 2005).

Na reação de oligomerização de penteno, a zeólita Theta-1, de estrutura similar à da zeólita ZSM-22, foi utilizada como catalisador após passar por um processo de geração de mesoporos, com o objetivo de reduzir os efeitos de seus poros estreitos e diminuir a

desativação por deposição de coque. Os resultados mostraram que o aumento da mesoporosidade reduziu os caminhos difusionais, reduzindo a taxa de desativação e aumentando a vida útil do catalisador (Martinez; Dorskocil; Corma, 2014).

Na reação de conversão de metanol em olefinas (MTO - Methanol to Olefins) foi constatada a rápida desativação de zeólita ZSM-22 que pode ser causada por um bloqueio no sistema de poros unidimensional devido à formação de coque. Nesse processo foi verificado que a distribuição de produtos e o tempo de vida dos catalisadores podem ser significativamente melhorados com aumento da mesoporosidade, mas que ainda dependem diretamente da quantidade de sítios ácidos de Brønsted e que a seletividade não foi alterada com a introdução de mesoporosidade (Dyballa *et al.*, 2016).

Em sistemas unidimensionais a quantidade de coque formada é ligeiramente menor do que a formada nos sistemas de canais tridimensionais. Porém, em zeólitas unidimensionais pequenas quantidades de coque depositado na entrada de poros ou nos interior dos mesmos pode conduzir a um bloqueio completo dos poros e dos sítios ativos, causando rápida desativação nesses sistemas (Follmann; Ernst, 2016).

1.3.9.5. Zeólita ZSM-12

Entre as zeólitas unidimensionais catalisadores do tipo MTW também foram considerados um material promissor para as reações de oligomerização, especialmente quando o objetivo era controlar a massa molar dos produtos.

A zeólita ZSM-12 foi utilizada para oligomerização de propeno apresentando uma conversão equivalente à do SPA (*Solid Phosphoric Acid*) nas condições reacionais selecionadas, aumentando juntamente com o tempo de contato e temperatura. Em níveis de conversão equivalentes, o uso do SPA favorece o rendimento do produto C₇, que é um codímero dos reagentes, enquanto a ZSM-12 favorece os produtos na faixa C₁₂⁺ (Nicholas; Laipert; Prabhakar, 2016).

O uso da zeólita ZSM-12 apresentou boa seletividade para trímeros e tetrâmeros (C₉/C₁₂) e ainda para a fração de compostos C₁₅⁺. Os oligômeros e olefinas quaternárias formados com essa zeólita são mais ramificados que àqueles produzidos sobre o catalisador

SPA e a seletividade aos produtos mais pesados que a gasolina (C_{12}^+) é mais alta ao utilizar a ZSM-12 (Nicholas *et al.*, 2017).

1.3.9.6. Zeólita NANOFERRIERITA (FER)

A oligomerização de olefinas leves utilizando catalisadores ácidos é uma alternativa promissora para a produção de gasolina e, principalmente, de destilados médios. Uma das principais vantagens do processo é a possibilidade de produzir tanto diesel como gasolina dependendo das condições reacionais e do tipo de catalisador selecionado.

Recentemente diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de produzir catalisadores mais adequados a este tipo de reação, modificando suas características. A literatura aponta que modificações em parâmetros como tamanho dos cristais, acidez (razão Si/Al) e propriedades texturais possibilitam a otimização da atividade catalítica, diminuindo limitações difusivas e problemas relacionados à desativação.

As zeólitas de poros médios, incluindo zeólitas unidimensionais e bidimensionais tem se mostrado bastante eficientes, especialmente no controle das ramificações. Entre as zeólitas bidimensionais está a zeólita ferrierita que possui dois sistemas de canais, um formado por anéis de 10 membros, com diâmetro de $5,4 \times 4,2 \text{ \AA}$ e outro por anéis de 8 membros com $4,8 \times 3,5 \text{ \AA}$ de diâmetro. Ao ser utilizada em reações de oligomerização a zeólita ferrierita (FER) apresentou elevada atividade na oligomerização de olefinas C_3 - C_5 (propeno, isobuteno e penteno), favorecendo a formação de trimeros. Na oligomerização de propeno, os oligômeros na faixa da gasolina foram os principais produtos obtidos (Nicholas, 2017; Yoon *et al.*, 2007; Pereira *et al.*, 2017).

Apesar dos bons resultados o uso dessa zeólita pode ser prejudicado devido às limitações difusionais, que podem ser reduzidas através da geração de mesoporosidade pós-síntese, onde ocorre a introdução de uma rede secundária de mesoporos interligados com os microporos existentes ou da redução do tamanho dos cristais para a escala nanométrica. No caso da zeólita ferrierita, a síntese da zeólita em sua forma nanocristalina é a melhor alternativa, isto porque ela apresenta elevada estabilidade química, de modo que a geração de mesoporos via dessilicação pós-síntese não se mostra tão eficiente (Margarit *et al.*, 2018).

A zeólita nanoferrierita foi utilizada com sucesso na reação de oligomerização de penteno onde ao utilizá-la foi possível verificar um aumento na conversão inicial de 80 para

90% e o favorecimento na formação de compostos de maior peso molecular. Além disso, a zeólita nanoferrierita se mostrou muito mais estável que a zeólita de referência, mantendo o nível de conversão durante 6h de reação, enquanto para a zeólita de referência esses valores caíam 50% nas primeiras 3h de reação (Margarit *et al.*, 2018).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Reagentes utilizados

Para a realização do presente trabalho os seguintes reagentes foram utilizados:

- Sulfato de alumínio – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – (>97%) Sigma Aldrich
- Hidróxido de potássio – KOH – Vetec
- 1,6-Diaminohexano – $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ – (98%) - Aldrich
- Sílica Coloidal - Ludox HS-40 – (40% SiO_2) - Dupont
- Hidróxido de tetraetilamônio – $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}(\text{OH})$ – (35% H_2O) –Aldrich
- Aluminato de sódio - NaAlO_2 – (8% H_2O) – Strem Chemicals
- Hidróxido de sódio - NaOH (97%) – Sigma Aldrich
- Piperidina $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$ – (99%) – Sigma Aldrich
- Sílica Coloidal - Ludox AS-40 , (40% SiO_2) - Sigma Aldrich
- Bromohexadecano – $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$ (97%) – Acros Organics
- N-Metil Piperidina - $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}$ (99%) – Sigma Aldrich
- Acetonitrila - CH_3CN (99%) – Fischer
- Dietiléter - $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{O}$ – (> 99%) – Sigma Aldrich
- Eteno - C_2H_4 – (> 99,5%) – White Martins
- Nitrogênio – N_2 – Messer Gases

2.2 Zeólitas estudadas

2.2.1 Zeólitas comerciais

As zeólitas ferrierita (FER), com valores de SAR nominal iguais a 20 (CP914C) e 55 (CP914), ZSM-5, com SAR nominal 80 (CBV 8014) e 280 (CBV 28014), e BETA, com SAR nominal 25 (CP814E*) e 40 (CP814C), foram fornecidas pela Zeolyst International. A zeólita ZSM-5, com SAR nominal 30, foi cedida pelo CENPES/Petrobrás.

Uma vez que estas amostras foram fornecidas na forma amoniacal, para a obtenção da forma ácida, as amostras foram calcinadas a 500 °C sob fluxo de N₂ (50 mL · min⁻¹) por 4,5 h. A temperatura final foi alcançada em etapas. Primeiro as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 150 °C permanecendo nesta temperatura por 1 h, em seguida elevou-se a temperatura até 500 °C, na qual permaneceu por 4h. Nas duas etapas de aquecimento foi utilizada uma taxa de 5°C · min⁻¹.

As amostras calcinadas foram denominadas XXX(YY), onde XXX corresponde à zeólita e YY ao valor do SAR nominal.

2.2.2 Zeólitas sintetizadas: ZSM-22, ZSM-12 e N-FER

2.2.2.1. Síntese ZSM-22

A zeólita ZSM-22 foi sintetizada de acordo com o método proposto por Polato (2000), onde se utilizou 1,6-diaminohexano como direcionador da estrutura. O gel de síntese foi preparado com uma composição molar igual a 1,28 K₂O: 3,00R: 0,110 Al₂O₃: 10 SiO₂: 402 H₂O, onde R é 1,6-diaminohexano.

Para o preparo do gel foram preparadas duas soluções, a primeira solução (Solução A) foi preparada adicionando-se 44,59 g de água um béquer de 250 mL, em seguida Al₂SO₄ (0,883g). A mistura foi agitada com auxílio de agitador magnético até que a solução estivesse

límpida. Posteriormente, adicionou-se 1,9624 g de KOH, seguida de agitação até a completa dissolução e, por último, adicionou-se 4,175 g de 1,6-diaminohexano. O bquer contendo tal componente foi rinsado com 5,985 g de água deionizada, essa solução foi reservada.

Outra solução foi preparada em um bquer de 500 mL e seu preparo consistiu na adição de 18,0050 g de LUDOX HS-40 (40% SiO₂) em 25,0076 g de água, com agitação durante aproximadamente 30s. Esta solução foi adicionada à Solução A e agitada durante 15 min. O gel obtido foi transferido para 2 autoclaves de teflon com revestimento de aço inox e volume igual a 60 mL.

Para a cristalização, as autoclaves foram colocadas em uma estufa rotatória durante 48 h, a 160 °C com taxa de aquecimento de 3,7 °C·min⁻¹. Após 48 h as autoclaves foram resfriadas em água fria corrente, com o objetivo de parar a reação química. Depois de resfriado, o material foi centrifugado e o precipitado foi lavado com água deionizada até o pH 9,0. Posteriormente foi feita a filtração à vacuo com membrana e o produto obtido foi seco a 100 °C por 12 h.

Para a eliminação do direcionador de estrutura a amostra foi calcinada durante 10 h a 550 °C. O aquecimento da temperatura ambiente até a temperatura desejada foi feito a uma taxa de 5 °C·min⁻¹ e foi realizado sob corrente de N₂ (100 mL·min⁻¹). Atingida a temperatura de 550 °C, o tratamento térmico continuou sob N₂ por 1 h. Em seguida a corrente de N₂ foi substituída por corrente de ar sintético (100 mL·min⁻¹) e o sistema permaneceu a 550 °C por mais 9 h.

Logo depois foi realizada troca iônica para substituição dos íons K⁺ por NH₄⁺. Para essa etapa utilizou-se uma solução de NH₄Cl com concentração 2,5 mol L⁻¹, a razão líquido/sólido (L/S) utilizada foi igual 10. A mistura foi aquecida a 80°C e permaneceu em agitação magnética durante 1h, sob refluxo. Em seguida a zeólita foi lavada e centrifugada até a ausência de cloretos, que foi determinada utilizando AgNO₃. O material foi seco em estufa a 100°C durante 12h.

Para obtenção da forma ácida e decomposição dos íons NH₄⁺ foi realizada uma nova calcinação sob corrente de N₂ (50 mL·min⁻¹). O aquecimento teve início em temperatura ambiente e foi até 150°C com taxa de aquecimento de 5 °C·min⁻¹, e permaneceu nessa temperatura por 1h. Posteriormente, a temperatura foi elevada a 500°C, sob a mesma taxa, onde permaneceu por 4h.

2.2.2.2. Síntese ZSM-12

A síntese da zeólita ZSM-12 foi adaptada do procedimento proposto por Gopal; Yoo; Smirniotis (2001), que utiliza hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) como direcionador de estrutura. A composição molar do gel de síntese foi $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:200\text{ SiO}_2:49\text{ TEOH}:2600\text{ H}_2\text{O}$.

Para o preparo desse gel adicionou-se 4,4022 g de água deionizada em 17,5 g de TEOH agitando até que a solução se tornasse límpida, em seguida adicionou-se 0,1729g de NaAlO_2 . A solução foi agitada durante 15 min e reservada. Em outro béquer 13 g de água deionizada foram adicionadas a 29,1388 g de LUDOX HS-40 (40% SiO_2), a mistura foi agitada até se tornar homogênea. Em seguida, esta solução foi adicionada gota a gota à solução contendo alumínio, previamente preparada, que permaneceu sob agitação magnética durante a adição. Ao final, a solução foi agitada por mais 5 min e, em seguida, foi transferida para 2 autoclaves de aço inox com revestimento de teflon, os quais permaneceram em uma estufa a 160°C durante 132 h, etapa onde ocorre a cristalização do material.

Depois disso as autoclaves foram resfriadas em água fria corrente, o sólido obtido foi centrifugado e lavado com água deionizada até o pH 9. Posteriormente foi feita a filtração com membrana e o sólido obtido foi seco durante 12 h a 100 °C.

Para a retirada do direcionador de estrutura foi realizada uma etapa de calcinação em corrente de ar ($100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a 520°C durante 4 h. A temperatura final foi alcançada utilizando uma taxa de $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Após esse procedimento, seguiu-se para uma etapa de troca iônica com o objetivo de substituir os íons Na^+ por NH_4^+ . Para isso a zeólita foi misturada (razão L/S igual a 10 mL/g) a uma solução de NH_4Cl ($2,5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). A mistura foi aquecida a 80°C, permanecendo nessa temperatura sob agitação magnética e refluxo por 1h. Logo após foi lavada e centrifugada até a ausência de cloretos e o material obtido foi seco em estufa a 100°C durante a noite.

A seguir a zeólita passou por mais um processo de calcinação, onde foi submetida a aquecimento ($5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) até 150°C sob corrente de N_2 ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e permaneceu nessa temperatura por 1h. Em seguida foi aquecida até 500°C com a mesma taxa de aquecimento e continuou nessa temperatura por 4h.

2.2.2.3. Síntese N-FER

A zeólita nano ferrierita foi sintetizada utilizando o procedimento descrito por Margarit *et al.*, (2018) a piridina foi utilizada como agente direcionador de estrutura juntamente com o surfactante brometo de hexadecil metil piperidina (C₁₆MPip) cujo procedimento de síntese está descrito no item 2.2.2.3.1.

A composição do gel para a síntese para zeólita N-FER foi 0,2 Na₂O: 1 SiO₂: 0,03 Al₂O₃: 0,2 Piperidina: 0,05 C₁₆MPip: 40H₂O. Inicialmente adicionou-se 5,90 g NaOH (Solução aquosa a 10%, preparada previamente) em 28,8 g de água deionizada a solução foi agitada até se tornar homogênea. Logo depois, adicionou-se 2,40 g de sílica coloidal (Ludox AS-40, Sigma Aldrich), a solução foi agitada até a homogeneização, seguidamente foram adicionados à mistura 0,8091 g de C₁₆MPip e a solução foi novamente agitada para a solubilização do reagente.

Após a solubilização adicionou-se 0,8886 g de Al₂SO₄.18H₂O (Pancreac) e a mistura foi agitada novamente até que o reagente fosse dissolvido, por fim foram adicionados 0,6812 g de piperidina (Sigma Aldrich). A mistura formada foi agitada vigorosamente (400 rpm), em agitação mecânica durante 24 h em temperatura ambiente. O gel formado após agitação foi colocado em duas autoclaves de aço inox com revestimento interno de teflon em uma estufa rotatória com agitação de 60 rpm durante 17 dias a temperatura de 120 °C.

Após o tempo determinado as autoclaves foram retiradas das estufas e colocadas em banho de gelo para resfriamento. O material obtido foi recuperado através de filtração, lavado repetidamente com água destilada até pH 9,0 e por fim, foi seco em estufa.

Para eliminar o direcionador de estrutura a zeólita foi calcinada em corrente de N₂ (100 mL min⁻¹) durante 4 h, seguida de 8 h em corrente de ar sintético (100 mL min⁻¹) a 550°C, a taxa de aquecimento utilizada foi de 3°C min⁻¹.

Para a substituição dos íons Na⁺ por NH₄⁺ foi realizada a troca iônica com uma solução 2,5 mol L⁻¹ de NH₄Cl com uma razão L/S de igual a 10 mL/g, durante 2h a 80°C. Em seguida a amostra foi lavada até a ausência de cloretos e foi seca a 100°C em estufa durante 12h.

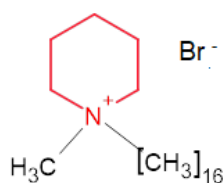
Para a obtenção da forma ácida a zeólita foi calcinada a 500°C com vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹. Primeiramente a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 150°C e continuou nessa temperatura por 1h. Posteriormente foi aquecida a 500°C e permaneceu

nessa temperatura por 4 h. Durante todo o procedimento a taxa de aquecimento utilizada foi de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

2.2.2.3.1. Síntese do Surfactante Brometo de Hexadecilmetilpiperidina

Para a síntese do Brometo de hexadecilmetilpiperidina (C_{16}MPip), que pode ser visto na Figura 21, foram adicionados em um balão de fundo redondo (500mL) 0,05 mol de 1 bromo hexadecano e 0,06 mol de N-metil piperidina em 200 mL de acetonitrila. O balão foi conectado a um sistema de refluxo e a mistura foi aquecida até 80°C permanecendo sob refluxo durante 16h. Após completar o tempo de reação a solução foi resfriada a temperatura ambiente e concentrada em um rotaevaporador, onde foi adicionado dietiléter para favorecer a precipitação do produto formado. Foi obtido um sólido branco e este foi filtrado a vácuo e lavado com dietiléter com o objetivo de eliminar tanto os reagentes em excesso como o solvente. Por fim, o sólido foi colocado em um outro balão de 500 mL e foi seco a vácuo. O rendimento total da síntese foi de 98 % e o peso molecular do produto formado é $404,51 \text{ g.mol}^{-1}$.

Figura 21 – Estrutura do surfactante C_{16}MPip



Fonte: O autor, 2024

2.2.3. Caracterização físico-química dos catalisadores

2.2.3.1. Composição química global

A composição química global das amostras estudadas foi determinada por espectrometria de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Para isso foi utilizado um espectrômetro Varian 710-ES. As amostras sólidas, aproximadamente 30 mg, foram dissolvidas em 30 mL dissolução de HNO_3 (65 %): HF (40 %): HCl (30 %) com proporções volumétricas 1:1:3. A calibração para cada analito foi realizada com o uso de padrões comerciais.

2.2.3.2. Análise textural

Através da caracterização textural dos catalisadores foram calculados a área específica empregando a equação B.E.T, a área e o volume de microporos através do método t (equação de Harkins e Jura), a área, o volume e a distribuição de mesoporos usando o método B.J.H. As isotermas de adsorção foram obtidas em um equipamento ASAP 2420 (Accelerated Surface and Porosity) da Micromeritics, utilizando N_2 como adsorbato a uma temperatura de -196°C . As amostras foram previamente calcinadas e peneiradas (0,2 – 0,4 mm) e antes de iniciar a análise foram submetidas a um pré-tratamento sob vácuo a 400°C durante 24 h.

2.2.3.3. Estrutura cristalina

A difratometria de raios X (DRX) foi utilizada para a identificação da estrutura cristalina dos materiais. Para a realização das análises foi empregado o método do pó em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com radiação incidente proveniente de um tubo de cobre ($\text{CuK}\alpha$) com voltagem 15 kV e corrente de 15 mA. A varredura foi feita entre 5° e 70°

(2θ) com intervalos de $0,02^\circ$ e tempo de aquisição de 2 s por passo. Os difratogramas obtidos foram comparados com os disponibilizados pela IZA (International Zeolite Association) para a interpretação dos resultados.

2.2.3.4. Análise das propriedades ácidas

2.2.3.4.1. Dessorção a temperatura programada de NH_3

Para a determinação da densidade e da força dos sítios ácidos presentes nas zeólitas utilizou-se a técnica de dessorção de NH_3 a temperatura programada (TPD de NH_3). A análise foi realizada no analisador automático de TPD/TPR e quimissorção Autochem II 2920 da Micromeritics, dotado de detector de condutividade térmica. As amostras, já em sua forma ácida, foram inicialmente submetidas a um tratamento *in situ* para a retirada de impurezas adsorvidas, que consistia em aquecimento até 150°C , temperatura na qual a amostra permaneceu durante 1 h, seguido de um posterior aquecimento até 500°C , permanecendo neste patamar por mais 1 h, sob corrente de He (30 mL min^{-1}).

Posteriormente, as amostras foram resfriadas até 150°C dando início a etapa de adsorção com a passagem de uma corrente (30 mL min^{-1}) da mistura gasosa NH_3/He contendo 2,91 % (v/v) de NH_3 , durante 1 h. Após a adsorção foi feita a dessorção do NH_3 fisiossorvido utilizando uma corrente de He (30 mL min^{-1}), durante 30 minutos. Finalmente foi iniciada a dessorção a temperatura programada utilizando-se uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ até 500°C e permanecendo nessa temperatura durante 20 minutos.

Para o cálculo da quantidade total de NH_3 quimiossorvida foi utilizada calibração de concentração NH_3 realizada previamente no equipamento. A partir desse valor foi possível determinar a densidade total de sítios ácidos. Com o objetivo de quantificar os sítios ácidos fracos e fortes, assumiu-se o formato de uma curva gaussiana e foi realizada a decomposição dos perfis de TPD em 2 picos. O pico a temperaturas menores foi associado à acidez fraca, enquanto a acidez forte foi associada ao pico a temperaturas mais elevadas.

2.2.3.4.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com adsorção de piridina

Com o objetivo de identificar os tipos de sítios ácidos e de grupos hidroxila presentes nos catalisadores utilizados, foi empregada a técnica de espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) usando a piridina como molécula sonda. Para tal análise foram preparadas pastilhas autossuportadas de cada amostra, com diâmetro igual a 13 mm, que foram previamente tratadas a 400 °C sob vácuo (10^{-2} torr) durante 12 h. As análises foram realizadas em um espectrofotômetro FTIR Nicolet 710.

Após o pré-tratamento para a retirada de impurezas, as amostras foram resfriadas e saturadas com 650 Pa de piridina a temperatura ambiente, o excesso foi eliminado à vácuo, mantendo-se a temperatura ambiente e o espectro foi adquirido. Em seguida, as amostras foram aquecidas a temperaturas sequencialmente maiores (150, 250 e 350 °C), ainda sob vácuo, para promover a dessorção da piridina, coletando-se os espectros após cada etapa de tratamento térmico.

2.2.3.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear -RMN

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico do ^{27}Al foi utilizada para estudar o ambiente químico dos átomos de Al presentes nas zeólitas utilizadas e a partir daí calcular a composição química da rede das zeólitas. As análises foram realizadas em um espectrômetro Bruker AV400, equipado com uma sonda de 7 mm. As condições das análises são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições de análise de RMN ^{27}Al

Condições de análise RMN de ^{27}Al	
Frequência (MHz)	104,2
Ângulo de pulso (rad)	$< \pi/12$
Duração de pulso (μs)	1
Tempo entre os pulsos (s)	1,5
Referência de δ	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3(\text{aq})$ (0,1 mol L $^{-1}$)
Giro (kHz)	12

Fonte: O autor, 2024

Na análise do ^{27}Al foram obtidos espectros que apresentam picos característicos das diferentes coordenações em que o Al pode ser encontrado. O pico em 60 ppm corresponde ao Al tetraédrico presente na rede cristalina das zeólitas, enquanto o pico a 0 ppm relaciona-se ao Al octaédrico associado às espécies de alumínio extrarreticulares (ALER). Em algumas amostras foi observado, um ombro em 30 ppm, associado às espécies de Al pentacoordenado ou a espécies de Al tetraédrico distorcidas (Bastiani, 2012). A razão Si/Al da rede foi calculada a partir das intensidades desses picos conhecendo-se o Si/Al global de cada material. De acordo com a equação 1 onde $I_{\text{Al}^{VI}}$ é a intensidade do pico de Al octaédrico, $I_{\text{Al}^{V+IV}}$ corresponde à Intensidade do pico de Al pentacoordenado/tetraédrico distorcido e $I_{\text{Al}^{IV}}$ é referente à intensidade do pico de Al tetraédrico.

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}_{\text{rede}}} = \frac{\text{Si}}{\text{Al}_{\text{global}}} \frac{I_{\text{Al}^{VI}} + I_{\text{Al}^{V+IV}} + I_{\text{Al}^{IV}}}{I_{\text{Al}^{IV}}} \quad (1)$$

2.2.2.6. Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada para visualizar as imagens das zeólitas FER e N-FER, para isso foram utilizados os microscópios Philips CM10 e o JEOL JEM-1010. O preparo das amostras foi realizado misturando uma pequena quantidade de

material em uma solução de isopropanol, as suspensões formadas foram introduzidas no equipamento de ultrassom durante aproximadamente 10 minutos. Uma gota da solução foi depositada no suporte composto por uma rede de Cu de 300 mesh, recoberta com uma película de carbono. O líquido foi completamente evaporado antes de introduzir a amostra no microscópio. Após a análise o programa TpsDig2 foi utilizado para calcular o tamanho das partículas.

2.3. Avaliação catalítica

As reações para avaliação do desempenho catalítico das zeólitas estudadas foram conduzidas a pressão atmosférica em uma unidade composta por um micro reator de leito fixo, construído em vidro e colocado no interior de um forno aquecido por meio de resistências elétricas. A temperatura do forno foi controlada por um controlador/programador de temperatura do modelo TH 90 D 201-000 da Therma. O eteno e os demais gases foram alimentados através de controladores de vazão mássica, modelo 247 D da MKS.

Antes da realização do teste catalítico as amostras passaram por um tratamento térmico cujo objetivo era a eliminação de H₂O e outras espécies adsorvidas nos catalisadores. O pré-tratamento consistia em aquecimento da amostra da temperatura ambiente até 150 °C, sob corrente de N₂ (50 mL min⁻¹), permanecendo nesta temperatura durante 1 h. Posteriormente, elevou-se a temperatura até 500 °C utilizando uma taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ sendo mantida neste patamar por mais 1 h.

As reações foram conduzidas durante 270 minutos com temperaturas de reação entre 300 e 500°C, parâmetros como pressão parcial de reagente e tempo de contato também foram variados.

A corrente de efluentes do reator foi analisada por cromatografia em fase gasosa utilizando um cromatógrafo a gás Varian modelo 3900, dotado de detector de ionização de chama e equipado com coluna capilar PORAPLOT Q-HT (25 m x 0,32 mm x 10 µm). O software Varian Star Workstation 6.0 foi utilizado para gerenciar a análise cromatográfica.

As condições cromatográficas utilizadas para o acompanhamento das reações foram:

- Coluna: HP- PLOT/Q de 25 m x 0,32 mm x 10 µm

- Temperatura da coluna: aquecimento até 40 °C e mantido por 2 min (taxa = 5 °C. min⁻¹); aquecimento até 100 °C e mantido por 1 min (taxa = 5 °C min⁻¹); aquecimento até 210 °C mantido por 1 min (taxa = 5 °C. min⁻¹); aquecimento até 250 °C e mantido por 1 min (taxa = 20 °C. min⁻¹)
- Gás de arraste: H₂ (2 mL. min⁻¹)
- Razão de split: 1/50
- Temperatura do injetor: 175 °C
- Temperatura FID: 250 °C

2.3.1. Identificação dos produtos

Os produtos presentes na corrente de efluentes foram identificados através da comparação dos tempos de retenção dos picos presentes no cromatograma com os picos obtidos ao se utilizar uma mistura padrão de composição conhecida. A concentração dos componentes foi determinada pela normalização das áreas dos picos utilizando fatores de resposta do detector, obtidos na norma ASTM D6729-20 (Sousa, 2013).

2.3.2. Condições reacionais empregadas

Com objetivo de avaliar o efeito das diferentes características dos materiais escolhidos na formação de produtos de interesse comercial (propeno e aromáticos), foram selecionadas as condições reacionais estabelecidas por Fernandes (2016) utilizando a zeólita ZSM-5. As condições que favoreceram a formação de propeno foram pressão parcial de eteno = 0,12 atm, temperatura de reação = 500 °C, tempo de contato (1/WHSV) = 0,15 h aqui denominada Condição 1. Para favorecer a formação de aromáticos (BTX), as condições utilizadas foram pressão parcial de eteno = 0,35 atm, temperatura de reação = 400 °C, tempo de contato (1/WHSV) = 0,20 h (Condição 2). Com objetivo favorecer a formação de compostos com maior peso molecular foi empregada ainda a condição proposta por Wang *et al.*, (2017) na qual foram empregados a pressão parcial de eteno de 0,78 atm, temperatura de reação igual

300 °C, tempo de contato de 0,082 h.. Em todos os experimentos a pressão total foi de 1 atm e o N₂ foi utilizado como inerte.

A fim de avaliar o comportamento dos catalisadores desprezando os efeitos da conversão e da deposição de coque testes em condições de isoconversão foram realizados com as zeólitas ZSM-5 (30, 80 e 280), FER (20 e 55), BEA (25 e 40), ZSM-22 e ZSM-12. Para isso empregou-se pressão parcial de eteno de 0,12 atm e temperatura de reação igual a 500°C, a velocidade espacial mássica (WHSV) foi ajustada a fim de se obter uma conversão em torno de 10% para todas as amostras.

2.3.3. Cálculo da conversão de eteno e do rendimento aos produtos

O método da normalização (ASTM D6729-20), no qual, os fatores de resposta (FR_i) são aplicados às áreas dos picos (A_i) a fim de compensar as respostas no detector, foi utilizado para a quantificação dos produtos obtidos. O cálculo do percentual em massa (% massa) dos componentes corrigido pelo fator de resposta foi realizado de acordo com a equação (2):

$$(\% \text{ massa})_i = \frac{100 (A_i \times FR_i)}{\sum (A_i \times FR_i)} \quad (2)$$

As frações molares correspondentes a cada componente (y_i) foram calculadas levando-se em consideração as massas molares dos componentes usando a equação 2, onde MM_i é a massa molar de um determinado produto i.

$$y_i = \frac{(\% \text{ massa}_i / MM_i)}{\sum (\% \text{ massa}_i / MM_i)} \quad (3)$$

A quantidade de eteno consumida para a formação de cada produto (q) foi calculada a partir da fração molar (y_i) levando em consideração a razão entre o número de átomos de carbono presentes em um determinado produto e no eteno (α_i) através da equação 3.

$$q_i = y_i \times \alpha_i \quad (4)$$

As condições reacionais empregadas foram avaliadas comparando-se a conversão de eteno e o rendimento aos produtos. O rendimento aos produtos (R_i) foi calculado levando em consideração a quantidade de eteno consumida (q_i) para gerar determinado produto e a quantidade molar de eteno alimentada no reator (Q) (equação 5).

$$R_i = \frac{q_i}{Q} \quad (5)$$

A conversão foi calculada através da razão entre a quantidade total de eteno consumido e a quantidade de eteno alimentada no reator (equação 6).

$$X(\%) = \frac{\sum q_i}{Q} \quad (6)$$

3. ZEÓLITAS COM DIFERENTES TOPOLOGIAS

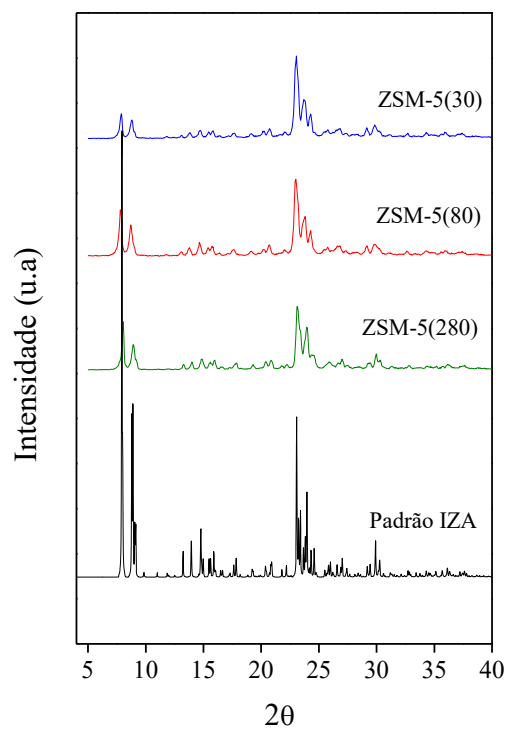
3.1 Caracterização físico-química dos catalisadores

3.1.1 Estrutura cristalina

A identificação das fases presentes bem como a avaliação da cristalinidade das zeólitas foram realizadas pela difratometria de raios X. Os difratogramas obtidos estão apresentados nas Figuras 22 a 26 e mostram que os picos observados são compatíveis com os padrões típicos das estruturas correspondentes, tanto para as zeólitas comerciais como para as que foram sintetizadas, indicando que as sínteses foram bem-sucedidas e que as fases características de cada material estão presentes com elevada pureza e cristalinidade. As diferenças observadas na região cujos valores de 2θ são baixos ($5^\circ < 2\theta < 10^\circ$) estão relacionadas ao grau de hidratação dos materiais estudados.

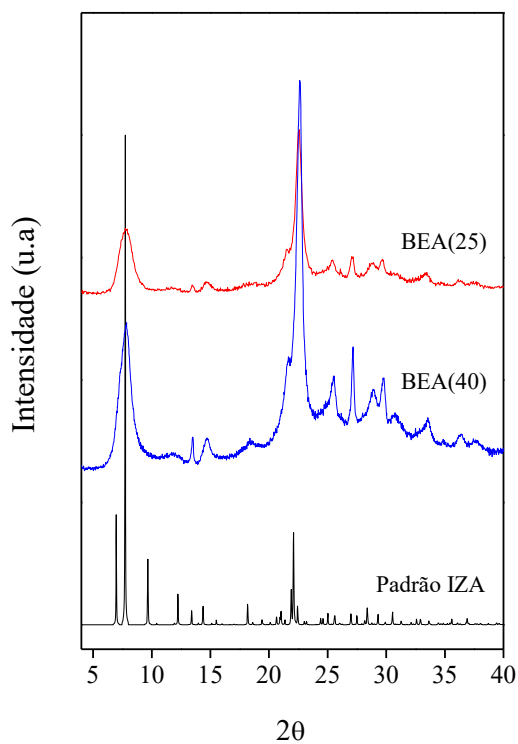
Diferentemente das demais zeólitas, nos difratogramas das zeólitas BETA (Figura 23) são observadas tanto reflexões largas como estreitas que indicam um grau de desordem que é típico dessa estrutura (Veiga, 2016).

Figura 22 – Difratomogramas de raios X: ZSM-5 (30), ZSM-5 (80), ZSM-5 (280)



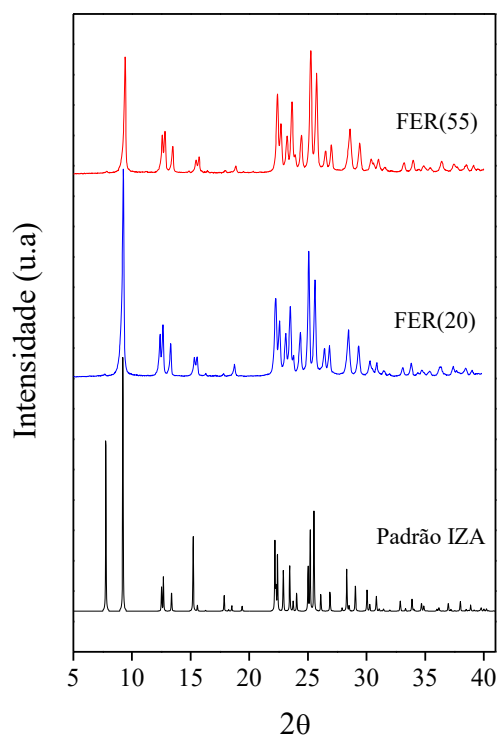
Fonte: O autor, 2024

Figura 23– Difratomogramas de raios X: BEA (25) e BEA (40)



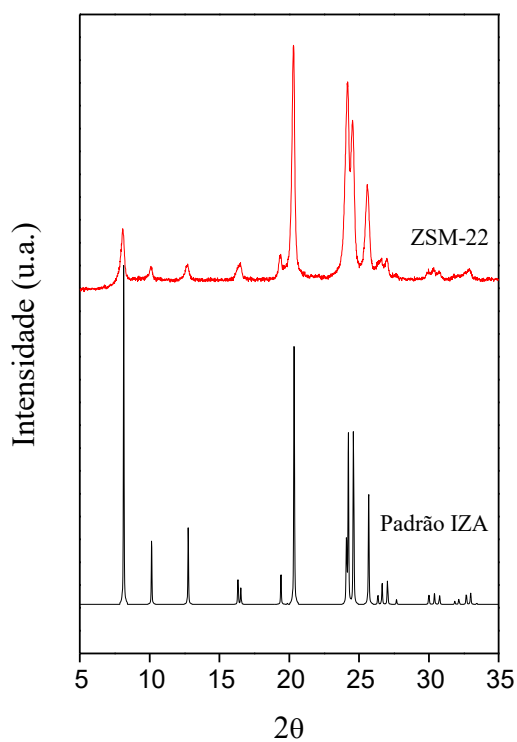
Fonte: O autor, 2024

Figura 24 – Difratoformas de raios X: FER (20), FER (55)



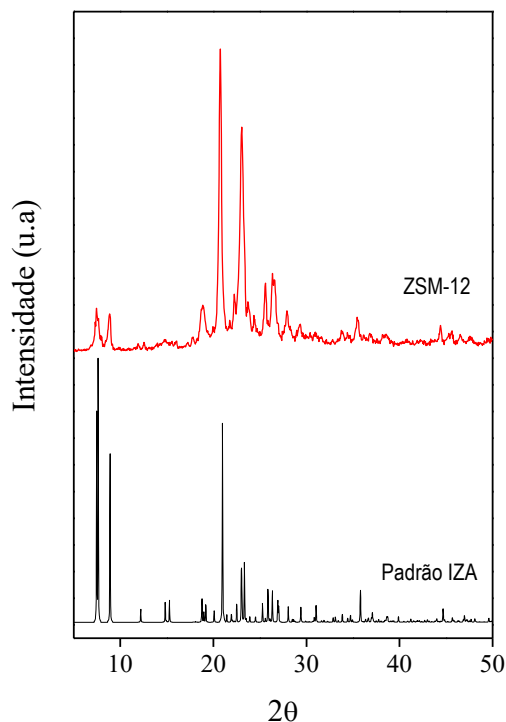
Fonte: O autor, 2024

Figura 25 – Difratoformas de raios X: ZSM-22



Fonte: O autor, 2024

Figura 26 – Difratomogramas de raios X: ZSM-12



Fonte: O autor, 2024

3.1.2 Composição química global e da rede cristalina

A composição química das zeólitas comerciais e sintetizadas foi determinada utilizando a espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Os valores obtidos, expressos em termos de SAR global, bem como os correspondentes valores nominais fornecidos pelos fabricantes ou aqueles do gel de síntese são apresentados na Tabela 2. Para todas as amostras o teor de sódio presente foi inferior a 0,02 %.

A análise por espectrometria de ressonância magnética nuclear do ^{27}Al com rotação no ângulo mágico (MAS-NMR de ^{27}Al) permitiu avaliar a presença de espécies de alumínio extra rede (ALER), bem como calcular a composição da rede cristalina (SAR rede) das zeólitas estudadas, cujos valores são também apresentados na Tabela 2

Tabela 2 - Composição química das zeólitas: SAR global e de rede

Amostra	SAR nominal	Si (%) ^a	Al (%) ^a	SAR global ^a	SAR rede ^b
ZSM-5(30)	30	37,3	3,1	23	25
ZSM-5(80)	80	40,3	1,1	71	72
ZSM-5(280)	280	46,7	0,39	212	212
FER (20)	20	36,9	4,1	17	19
FER (55)	55	40,1	1,7	43	43
BETA (25)	25	35,4	2,6	26	28
BETA (40)	40	35,7	1,6	42	44
ZSM-22 (100)	100	41,7	1,2	67	67
ZSM-12 (200)	200	42,2	0,33	245	245

^a ICP/OES^b ²⁷Al MAS-NMR

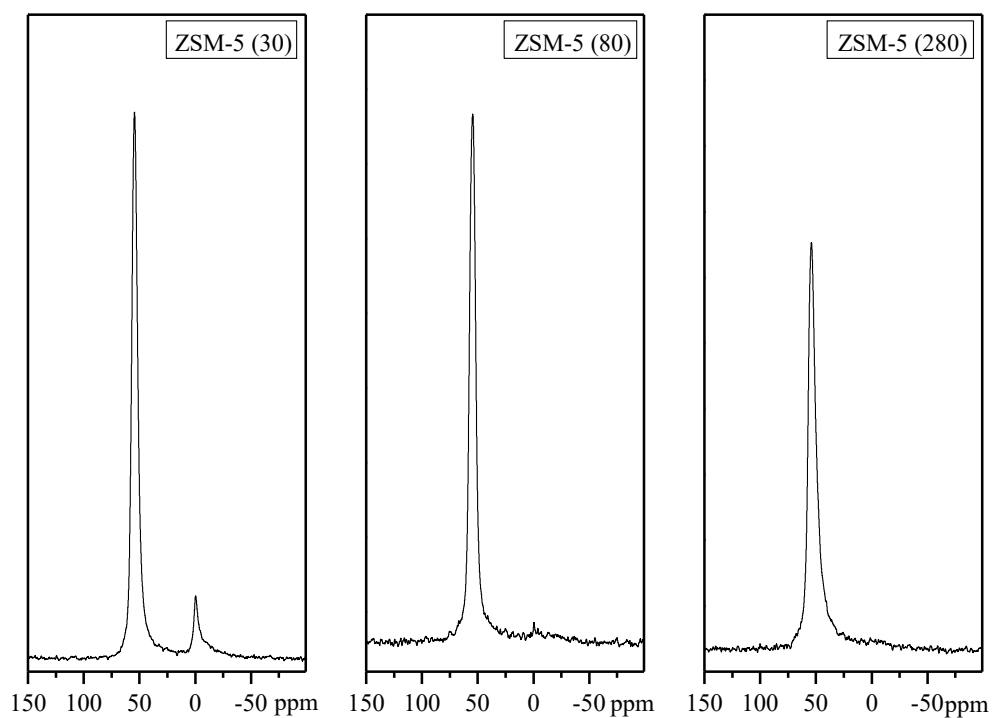
Fonte: O autor, 2024

A zeólita ZSM-12 foi sintetizada de acordo com a metodologia proposta por Gopal; Yoo; Smirniotis (2001), onde o material sintetizado apresentou um valor de SAR igual a 160, inferior ao do gel de síntese (200). No presente trabalho, o SAR obtido (245) foi maior que o do gel (200), indicando uma incorporação parcial do alumínio. Além disso, a análise por MAS-NMR de Al não indicou a presença de espécies de alumínio extra rede (ALER) no material.

A zeólita ZSM-22, sintetizada de acordo com o procedimento descrito por Polato (2002), apresentou SAR global igual a 67, partindo-se de um gel com SAR igual a 100. Esse resultado é semelhante ao relatado no trabalho de referência onde foi obtida uma zeólita com SAR global igual a 57 e SAR da rede igual a 110, devido à alta quantidade de alumínio extra rede. No presente trabalho, a zeólita ZSM-22 sintetizada não apresentou espécies de alumínio em coordenação octaédrica.

A análise por MAS-NMR de ²⁷Al mostrou a presença de alumínio em coordenação octaédrica para as zeólitas ZSM-5(30), ZSM-5 (80) FER (20), BETA (25) e BETA (40), como pode ser verificado nas Figuras 27 a 30. No entanto, os teores de espécies extra rede foram baixos, de modo que os valores de SAR de rede obtidos foram pouco superiores aos globais.

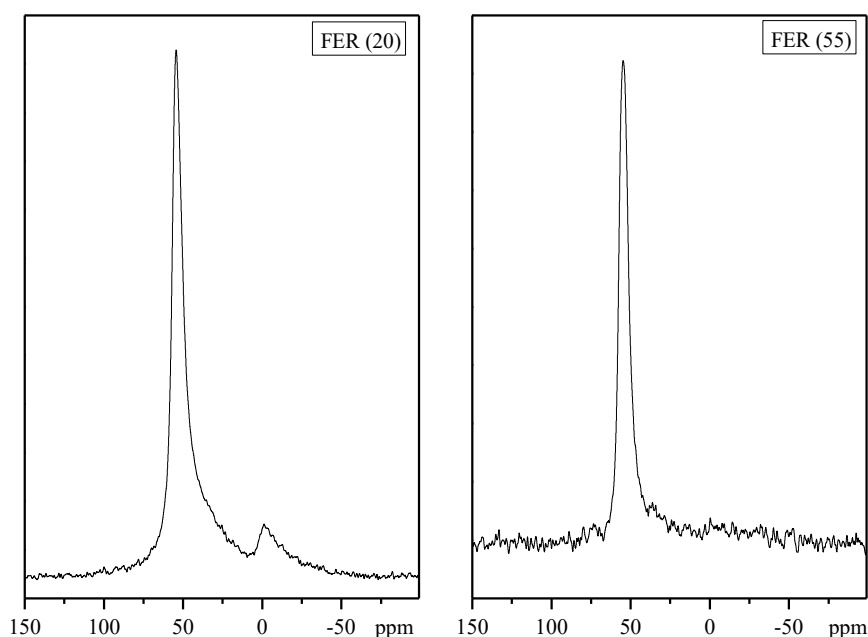
Figura 27 – Espectros de MAS- NMR de ^{27}Al das zeólitas ZSM-5



Fonte: O autor, 2024

A zeólita ZSM-5 (30) possui um pico em torno de 50 ppm que é característico de Al tetraédrico (Al^{IV}), além disso apresentou 8% de alumínio em coordenação octaédrica (Al^{VI}), que pode ser associado ao pico em 0 ppm. Este resultado foi diferente do obtido por Sousa (2013) para o mesmo material, o que pode ser atribuído a diferenças no procedimento de calcinação do para eliminação dos íons amônio presentes no precursor. Para a zeólita ZSM-5 de SAR 80 observa-se uma pequena quantidade de Al octaédrico (1%) enquanto para a zeólita de SAR 280 observa-se apenas o pico em 50 ppm atribuído ao Al em coordenação tetraédrica.

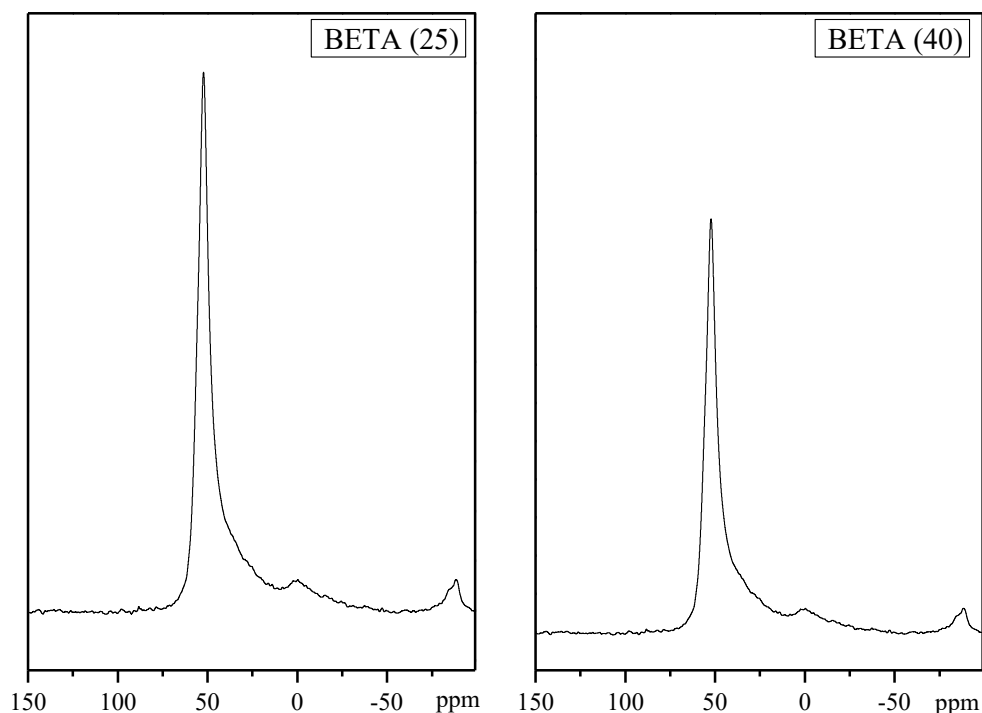
Figura 28 – Espectros de MAS- NMR de ^{27}Al das zeólitas FER



Fonte: O autor, 2024

A zeólita FER (20) apresenta além do pico associado a Al tetraédrico, um pico em 0 ppm característico da presença de Al octaédrico, esse segundo pico não foi observado na amostra de SAR 55. Para esses materiais foi possível verificar a um deslocamento químico entre 20 e 50 ppm associado à presença de espécies com coordenação intermediária, que podem estar relacionadas a alumínio penta coordenados (Al^{V}) ou tetraédricos com alta constante quadrupolar, ou seja, alumínio tetraédricos distorcidos ($\text{Al}^{\text{IV}*}$). O mesmo padrão foi verificado por Bastiani (2013), para uma zeólita FER com SAR nominal igual a 20 fornecida pelo mesmo fabricante.

Figura 29 – Espectros MAS- NMR de ^{27}Al das zeólitas BETA

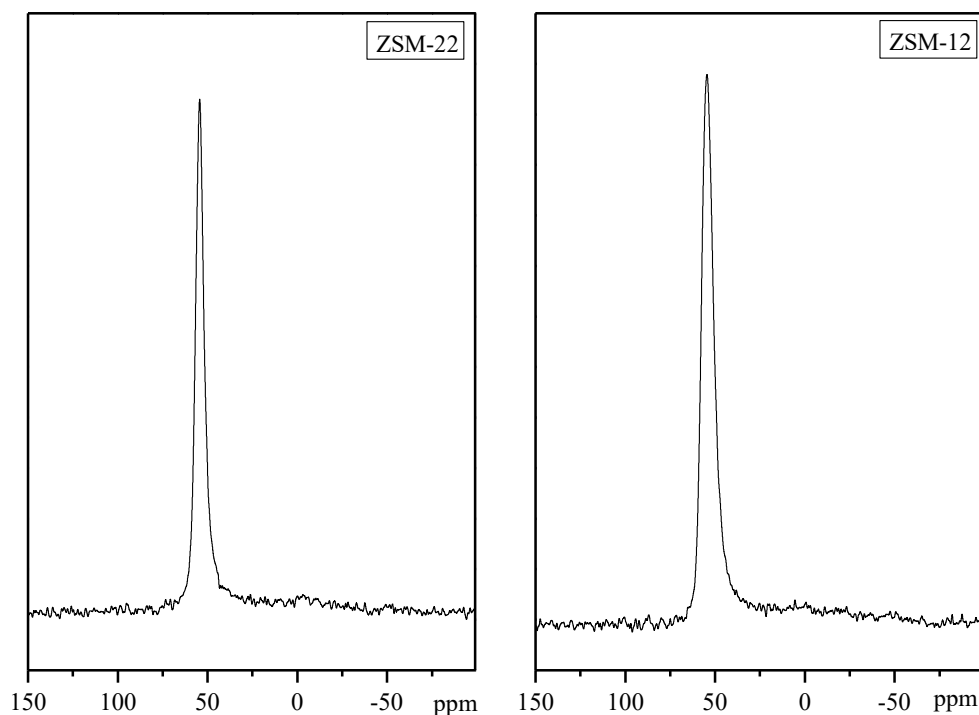


Fonte: O autor, 2024

As zeólitas BETA de SAR 25 e 40 apresentaram picos em 50 ppm e 0 ppm relacionados a Al^{IV} e Al^{VI} , respectivamente. As zeólitas possuem também um ombro na região de 30 ppm que está relacionado a presença das espécies Al^{V} ou $\text{Al}^{\text{IV}*}$, mencionadas anteriormente para a zeólita FER (20). Estes resultados estão de acordo com o verificado por Veiga (2016), para a zeólita BETA de SAR 25.

Para as zeólitas unidimensionais ZSM-22 e ZSM-12, os espectros obtidos são semelhantes, apresentando um pico em torno de 50 ppm, representativo de espécies Al^{IV} . Para estes materiais também é possível observar a presença de Al em coordenação intermediária (Al^{IV} ou Al^{VI}), que é visto como um ombro discreto em torno de 30 ppm.

Figura 30 – Espectros de MAS- NMR de ^{27}Al das zeólitas ZSM-22 e ZSM-12



Fonte: O autor, 2024

3.1.3 Análise textural

As propriedades texturais, como área específica e volumes de micro e de mesoporos, foram obtidas através da fisissorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ e estão apresentadas na Tabela 3. As isotermas de adsorção das zeólitas estudadas estão apresentadas no Apêndice A.

Para as zeólitas da série ZSM-5, observa-se que a amostra com SAR intermediário possui maior área específica, maior área externa e maior volume de mesoporos, enquanto os menores valores para estes parâmetros são exibidos pela ZSM-5(280). Os resultados obtidos estão consistentes com o esperado para estes materiais e são similares aos apresentados por Barros (2007), para catalisadores do mesmo fabricante. A variação nos valores encontrados para as zeólitas ZSM-5 pode estar relacionada às diferenças nos procedimentos de síntese utilizados pelos fabricantes.

As características texturais das zeólitas FER (20) e FER (55) são distintas. A FER (55) apresenta maiores valores para a área específica e para os volumes de micro e mesoporos. As distinções nas propriedades texturais podem estar relacionadas a variações nos procedimentos de síntese empregados em sua preparação. Quando comparados aos valores relatados por Brylewska *et al.* (2015) para zeólitas FER com SAR semelhante aos das zeólitas estudadas no presente trabalho, observa-se que as zeólitas FER (20) e FER (55) apresentam maiores áreas específicas e volumes de poros. Além disso, a tendência de aumento nos valores das propriedades texturais com o aumento da SAR foi também observada por aqueles autores.

As zeólitas BETA apresentaram valores mais altos que as demais zeólitas estudadas tanto para as áreas específicas (BET, externa e microporos) como para os volumes de micro e mesoporos. Esses valores mais elevados para as propriedades texturais das zeólitas BETA mostram-se consistentes com a estrutura porosa tridimensional destes materiais formadas por canais com abertura de poros definida por anéis de 12 membros (12-MR). Os maiores valores para as propriedades texturais da zeólita BETA (25) em relação à BETA (40) podem estar relacionados com os procedimentos de síntese utilizados pelo fabricante (Zeolyst). A análise das isotermas para as zeólitas BETA (Figuras 97 e 98 - Apêndice A) indica um crescimento assintótico quando p/p_0 tende a 1, o que aponta para o preenchimento de espaços interpartículas pelo N_2 , tais espaços existem quando há cristalitos muito pequenos na zeólita. Os maiores valores de mesoporos, especialmente para a zeólita de SAR 25 pode estar associado ao preenchimento dessas interpartículas.

As propriedades texturais das zeólitas ZSM-22 e ZSM-12 indicam que são catalisadores predominante microporosos. A zeólita ZSM-22 apresentou pequenas diferenças na área específica, área e volume de microporos em relação obtidas no trabalho usado como referência (Polato, 2002). No caso da ZSM-12, o material sintetizado apresentou área BET similar à da zeólita sintetizada no artigo de referência (Gopal; Yoo; Smirniotis, 2001). Estes resultados reforçam o sucesso das sínteses realizadas, como havia sido indicado pelos difratogramas de raios X.

Tabela 3 - Caracterização textural das amostras estudadas

Amostra	$S_{\text{BET}}^{(a)}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{EXT} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{micro} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{micro}}^{(b)}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{meso}}^{(c)}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)
ZSM-5(30)	350	15	335	0,160	0,027
ZSM-5(80)	409	55	354	0,171	0,090
ZSM-5(280)	291	13	278	0,133	0,024
BETA (25)	545	191	353	0,169	0,337
BETA (40)	576	72	503	0,249	0,081
FER (20)	311	15	295	0,141	0,016
FER (55)	382	22	360	0,173	0,094
ZSM-22(100)	215	17	198	0,095	0,040
ZSM-12(200)	285	19	266	0,128	0,003

Legenda:(a) BET;(b) t-plot;(c) método BJH (17-400Å)

Fonte: O autor, 2024

3.1.4 Propriedades ácidas

3.1.4.1 Dessorção a temperatura programada de NH_3 (TPD de NH_3)

A Tabela 4 apresenta os valores da densidade de sítios ácidos, correspondentes à amônia quimiossorvida, bem como as porcentagens relativas de sítios ácidos fracos e fortes presentes nas zeólitas estudadas. Os perfis de dessorção de amônia obtidos para cada material podem ser visualizados nas Figuras 31 a 34.

Tabela 4 - Densidade total e distribuição de força ácida dos sítios presentes nas amostras estudadas.

Amostra	Densidade total de sítios ácidos (mmol NH ₃ g ⁻¹)	Sítios fracos		Sítios fortes	
		T (°C)	%	T (°C)	%
HZSM-5 (30)	938	230	36,7	393	63,3
HZSM-5 (80)	391	217	25,2	370	74,8
HZSM-5 (280)	97	247	40,7	358	59,3
BETA (25)	744	241	26,5	326	73,5
BETA (40)	554	220	21,8	333	78,2
FER (20)	1142	243	41,3	405	58,7
FER (55)	524	225	27,6	407	72,4
ZSM-22 (100)	372	214	28,6	394	71,4
ZSM-12 (200)	89	319	96,3	433	3,7

Fonte: O autor, 2024

A força ácida dos sítios foi determinada a partir da decomposição dos perfis de dessorção de NH₃ em dois picos. O primeiro pico apresenta temperaturas máximas de dessorção de NH₃ inferiores a 320 °C e está relacionado aos sítios ácidos fracos e o segundo é associado aos sítios ácidos fortes com temperatura máxima de dessorção observada em valores superiores a 350 °C.

De um modo geral, a densidade total de sítios ácidos diminuiu com o aumento da SAR (global e de rede) para todos as séries de materiais estudados (ZSM-5, BETA e FER). Esta redução foi relacionada à diminuição do teor de alumínio na rede cristalina das amostras.

Para a zeólita ZSM-5, nota-se uma redução na temperatura de dessorção dos sítios fortes com o aumento da SAR. Ao variar a SAR de 30 para 80, há um decréscimo na temperatura máxima de dessorção dos sítios fracos e um pequeno aumento quando a SAR é igual a 280. Embora, seja conhecido que a força dos sítios ácidos das zeólitas tende a aumentar com o aumento da SAR de rede, tal comportamento não foi observado para essas

amostras, o que pode estar relacionado com os diferentes procedimentos de síntese. Com relação à distribuição da quantidade de sítios, todas as amostras apresentaram maior proporção de sítios fortes.

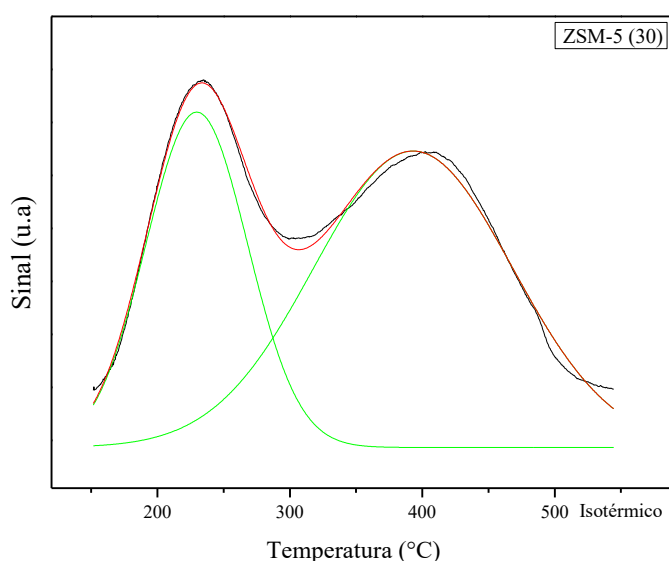
Para as zeólitas BETA a redução no teor de alumínio foi acompanhada de decréscimo suave na temperatura máxima de dessorção dos sítios fracos, enquanto o efeito foi pouco significativo sobre a força dos sítios fortes. A proporção relativa de sítios fortes foi nitidamente superior para ambas as zeólitas.

Para as zeólitas FER, a amostra com menor teor de alumínio (FER(55)) apresentou menor temperatura dessorção de sítios fracos. As temperaturas de dessorção de sítios fortes para os dois catalisadores foram equivalentes. A proporção relativa entre os tipos de sítios variou com a SAR, o que mostra que, apesar de possuir uma densidade total de sítios menor, a FER (55) apresenta, proporcionalmente, uma quantidade maior de sítios ácidos fortes quando comparada à FER(20).

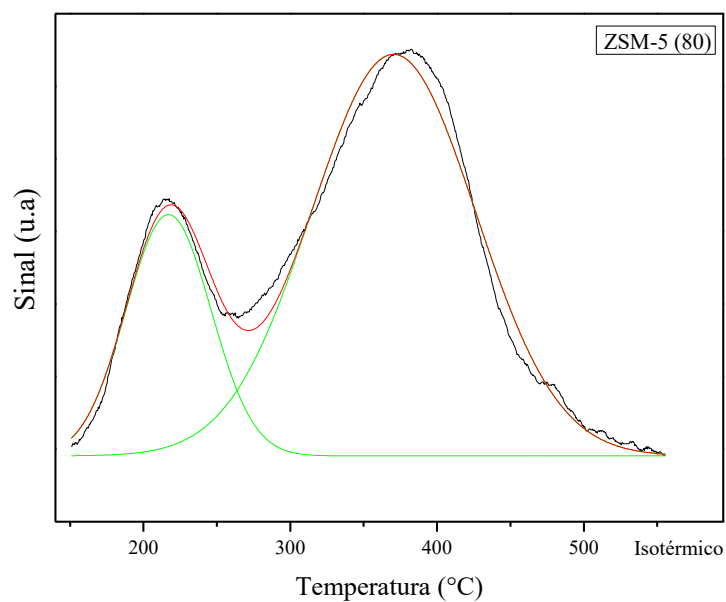
A densidade total de sítios ácidos para a zeólitas ZSM-22 foi igual a 372 mmol.g^{-1} , sendo notado o predomínio dos sítios ácidos fortes.

A zeólita ZSM-12 apresentou uma baixa densidade de sítios ácidos, como esperado em função do baixo teor de alumínio presente na rede do material. Constata-se ainda que nesta zeólita a presença de sítios fracos é predominante.

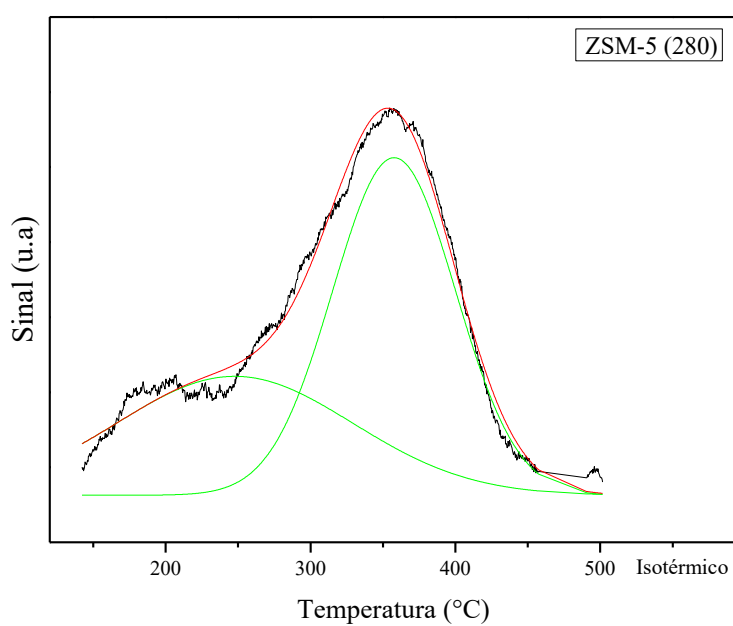
Figura 31 – Dessorção de NH_3 – ZSM-5 (30)



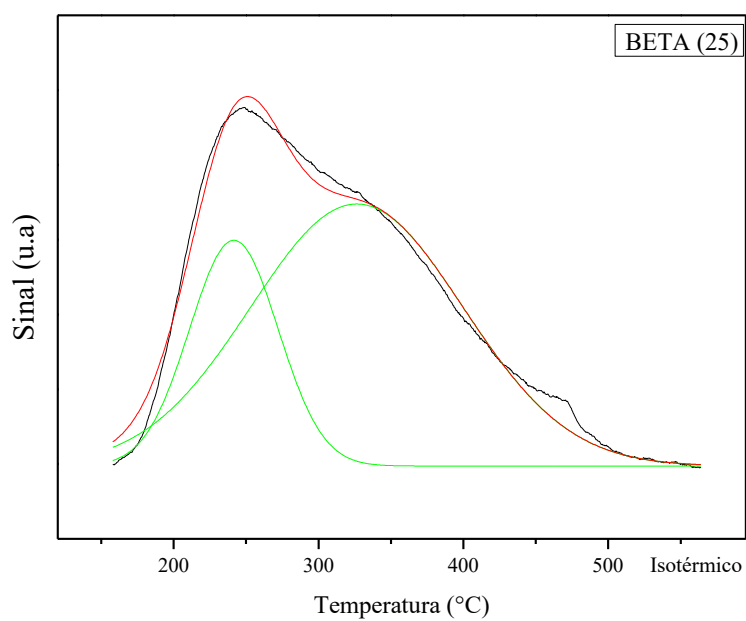
Fonte: O autor, 2024

Figura 32 – Dessorção de NH_3 – ZSM-5 (80)

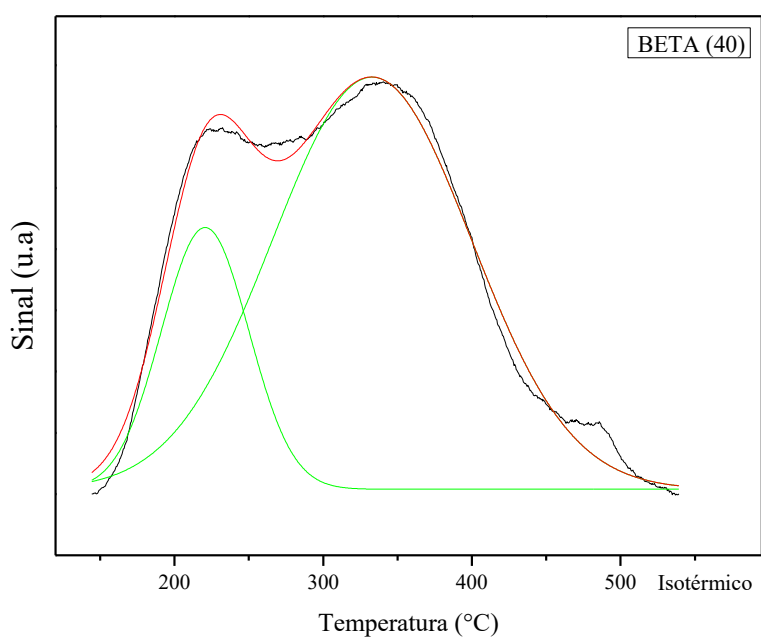
Fonte: O autor, 2024

Figura 33 – Dessorção de NH_3 – ZSM-5 (280)

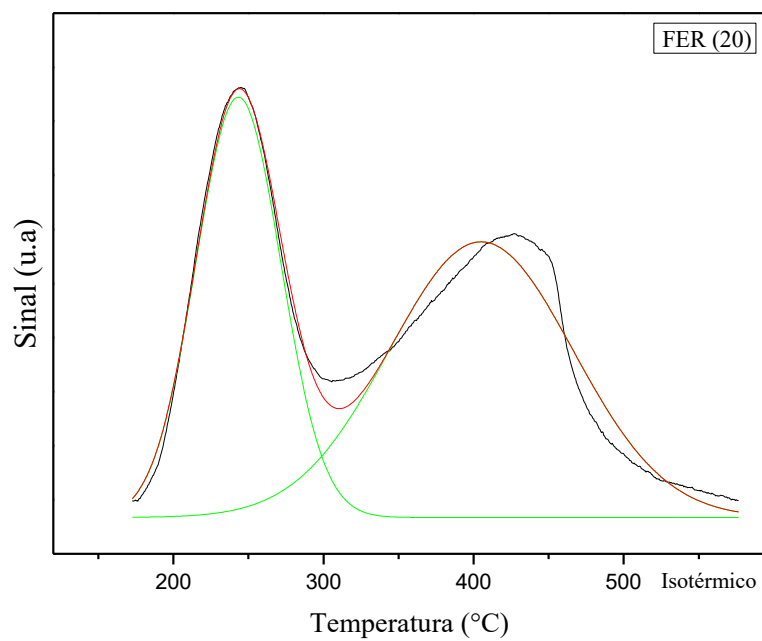
Fonte: O autor, 2024

Figura 34 – Dessorção de NH_3 – BETA (25)

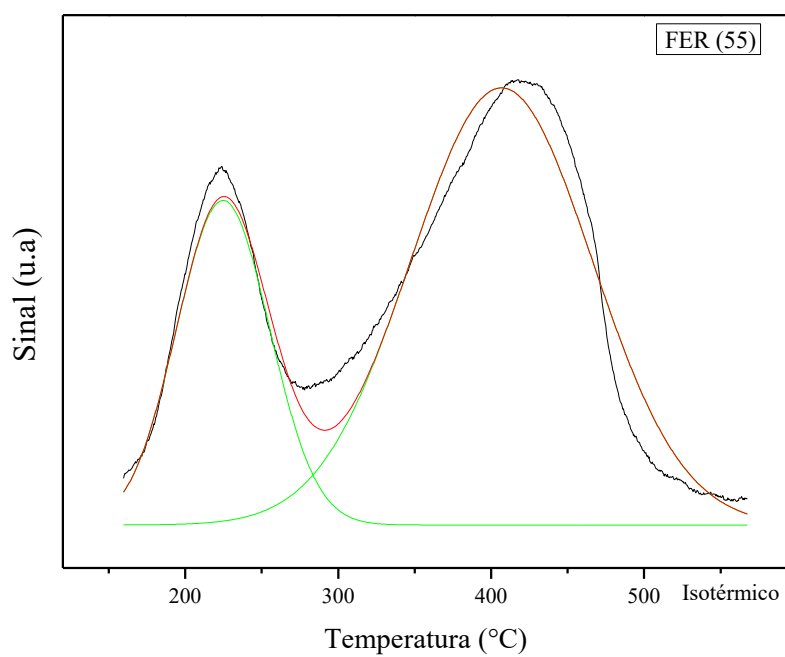
Fonte: O autor, 2024

Figura 35 – Dessorção de NH_3 – BETA (40)

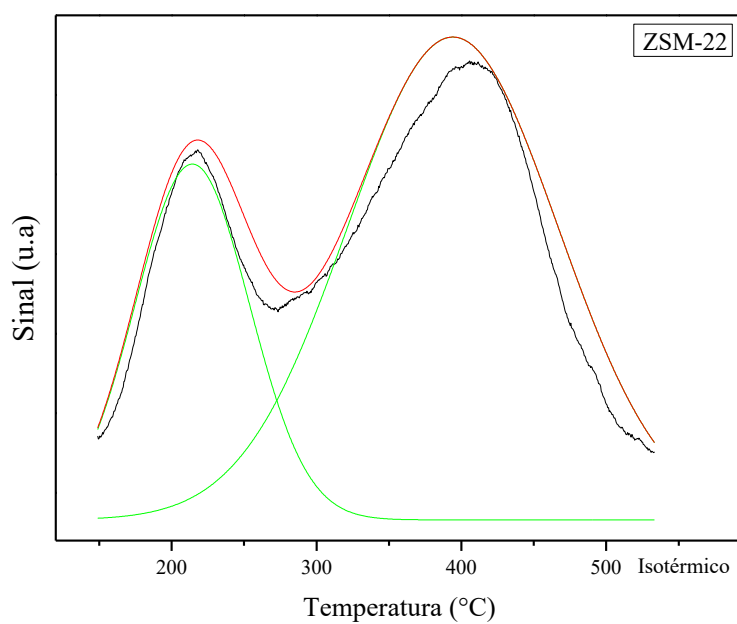
Fonte: O autor, 2024

Figura 36 – Dessorção de NH_3 – FER (20)

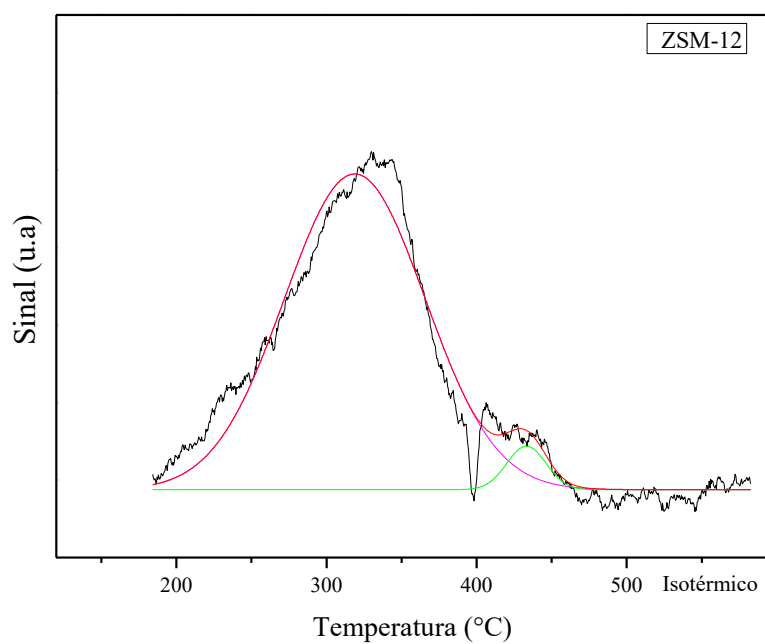
Fonte: O autor, 2024

Figura 37 – Dessorção de NH_3 – FER (55)

Fonte: O autor, 2024

Figura 38 – Dessorção de NH_3 – ZSM-22

Fonte: O autor, 2024

Figura 39 – Dessorção de NH_3 – ZSM-12

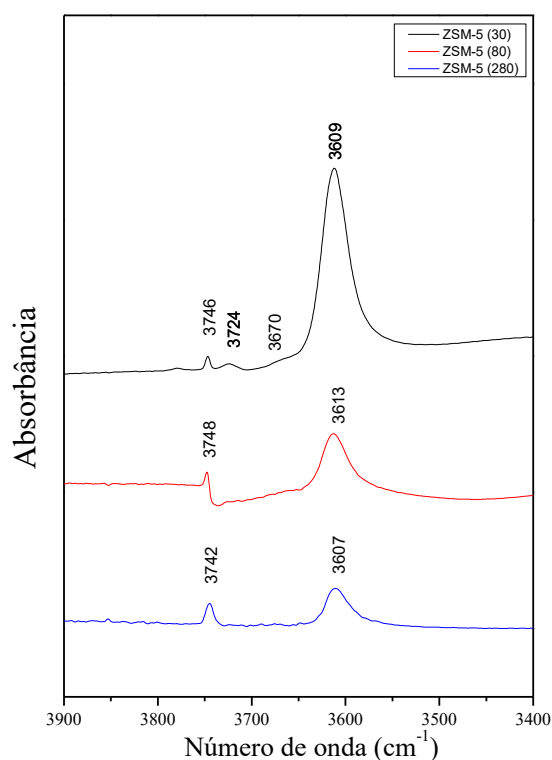
Fonte: O autor, 2024

3.1.4.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com adsorção de piridina

3.1.4.2.1 Região de vibração das hidroxilas: $3400 - 3800 \text{ cm}^{-1}$

As vibrações fundamentais das hidroxilas presentes nas zeólitas são observadas na região entre 3200 e 3800 cm^{-1} . As Figuras 40 a 43 apresentam os espectros de vibração das hidroxilas para as zeólitas ZSM-5 (30, 80, 280), BETA (25, 38), FER (20, 55), ZSM-22 (100) e ZSM-12 (200), tais espectros correspondem à diferença entre os espectros das amostras antes e depois da adsorção de piridina.

Figura 40 – Espectros no infravermelho representativos da vibração das hidroxilas com caráter ácido presentes nas zeólitas ZSM-5



Fonte: O autor, 2024

Para as zeólitas da série ZSM-5 foram identificadas principalmente duas bandas: a primeira, em torno de 3610 cm^{-1} , associada às hidroxilas ligadas em ponte do tipo $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ relacionadas aos sítios ácidos de Brønsted, e a segunda, em torno de 3750 cm^{-1} , que corresponde à uma pequena fração de hidroxilas com caráter ácido presentes nos grupos silanol (Si-OH).

Para a zeólita ZSM-5 de SAR 30 é possível observar ainda, a presença de um ombro muito discreto em torno de 3670 cm^{-1} , que pode estar associado à presença de espécies de alumínio fora da rede relacionadas à acidez de Lewis, cuja presença foi indicada pela análise por ^{27}Al MAS-NMR (Figura 23 e Tabela 2). Verifica-se também a presença de uma banda de baixa intensidade em 3724 cm^{-1} que pode estar associada à presença de ninhos hidroxila, que são grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) conectados via oxigênio a 3 outros átomos de Si (Sousa, 2013).

Na Figura 40 é possível observar um decréscimo na intensidade da banda localizada em torno de 3610 cm^{-1} com o aumento da SAR, indicando uma redução na quantidade de sítios ácidos de Brønsted. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por TPD de NH_3 , que mostraram uma queda na acidez total com o aumento da SAR de rede e global. Ao mesmo tempo, com o aumento da SAR, é possível perceber um leve aumento na intensidade da banda próxima a 3740 cm^{-1} , referente às espécies silanol.

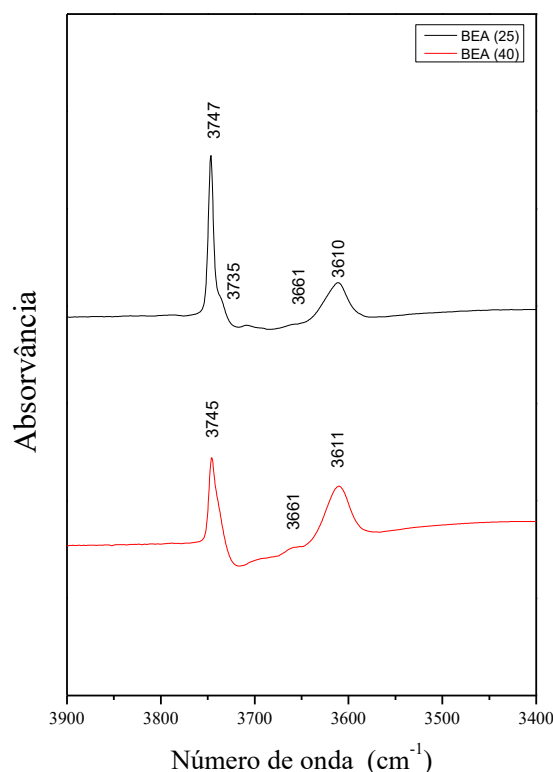
Para as zeólitas BETA com SAR 25 e 40 (Figura 41) foram identificadas as bandas em torno de 3610 cm^{-1} , relacionadas com os sítios ácidos de Brønsted, e a banda em torno de 3745 cm^{-1} que indica as hidroxilas ácidas presentes nos grupos silanol (Si-OH). Para a zeólita de SAR 25 observa-se também a presença de um ombro em 3735 cm^{-1} . Estas bandas podem ser atribuídas a grupos silanol externos e internos; a banda em 3735 cm^{-1} corresponde aos grupos silanol localizados dentro estrutura cristalina das zeólitas, enquanto a banda em 3745 cm^{-1} corresponde a grupos silanol terminais localizados na superfície exterior (Vlasenko, 2019). A banda associada ao grupo silanol em aproximadamente 3745 cm^{-1} apresenta uma menor intensidade para a zeólita BETA (40) que para a BETA (25).

Para a banda em 3610 cm^{-1} poucas diferenças são observadas visualmente apesar da diferença na densidade total dos sítios ácidos e do teor de Al na rede cristalina.

A literatura aponta a presença de bandas em 3780 e 3670 cm^{-1} associadas às hidroxilas presentes em espécies ALER nas zeólitas BETA (Guisnet *et al*, 1997). Para as amostras utilizadas no presente trabalho foi possível observar uma banda em 3661

cm^{-1} , o que está em consonância com os resultados obtidos na análise de RMN de Al, onde foi verificada uma pequena quantidade de espécies extra rede para estes catalisadores.

Figura 41 - Espectros no infravermelho representativos da vibração das hidroxilas com caráter ácido presentes nas zeólitas BETA

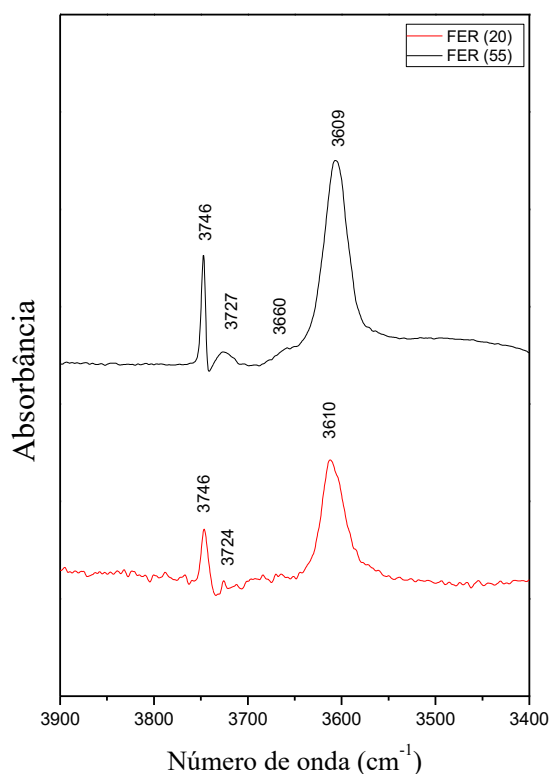


Fonte: O autor, 2024

As zeólitas FER com SAR 20 e 55 (Figura 42) apresentaram a banda em torno de 3610 que está associada a hidroxilas ácidas, 3740 cm^{-1} relativa às hidroxilas terminais (silanol) e 3727 cm^{-1} que está possivelmente associada à presença de grupos silanol que formam os ninhos de hidroxilas (Sousa, 2013). A zeólita FER (20) também apresentou uma banda em 3660 cm^{-1} que está relacionada com a presença de espécies de alumínio fora da rede hidroxiladas. A presença de ALER na amostra FER (20) foi identificada pela análise de ^{27}Al MAS-NMR (Figura 28 e Tabela 2). Alguns autores relatam, para esses materiais, a presença de uma banda em 3700 cm^{-1} que foi atribuída a espécies ALER que apresentam acidez de Lewis (Van Donk *et al.*, 2002). No entanto, a

presença dessa banda não foi verificada nas amostras de FER estudadas no presente trabalho.

Figura 42- Espectros no infravermelho representativos da vibração das hidroxilas com caráter ácido presentes nas zeólitas FER

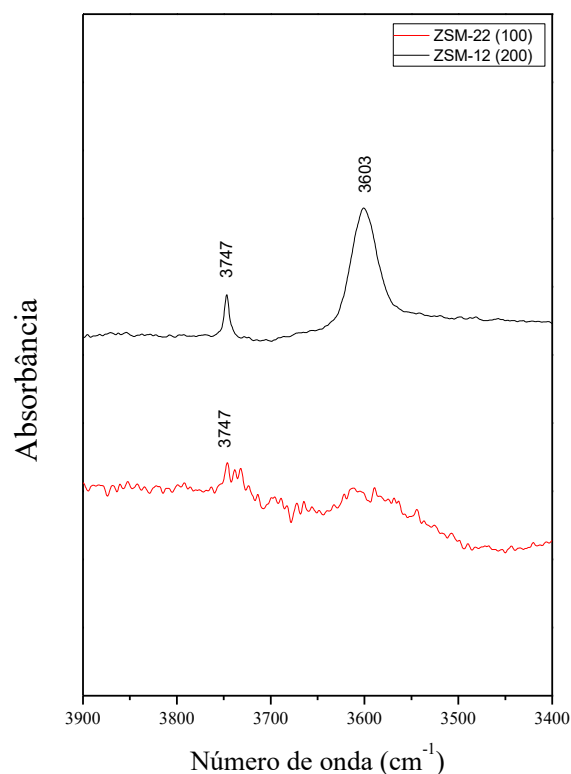


Fonte: O autor, 2024

A zeólita ZSM-22 (Figura 43) apresentou duas bandas na região de vibração das hidroxilas, uma em 3603 cm^{-1} e outra em 3747 cm^{-1} . A primeira pode ser relacionada aos sítios ácidos de Brønsted e a segunda à presença de grupos silanol (Borade, 1991).

Ao analisar a Figura 43 com o espectro obtido para a zeólita ZSM-12 é difícil tirar conclusões devido ao baixo teor de Al. Porém há indícios da presença de sítios ácidos de Brønsted na região em torno de 3600 cm^{-1} . As hidroxilas presentes em 3747 cm^{-1} , referentes a possíveis defeitos estruturais são pouco intensas sendo atribuídas ao caráter ácido baixo. A baixa acidez desse material foi verificada através da análise de TPD de NH_3 (Figura 39 e Tabela 4).

Figura 43 - Espectros no infravermelho representativos da vibração das hidroxilas com caráter ácido presentes nas zeólitas ZSM-22 e ZSM-12



Fonte: O autor, 2024

3.1.4.2.2 Região de vibração da piridina adsorvida: 1400 – 1700 cm^{-1}

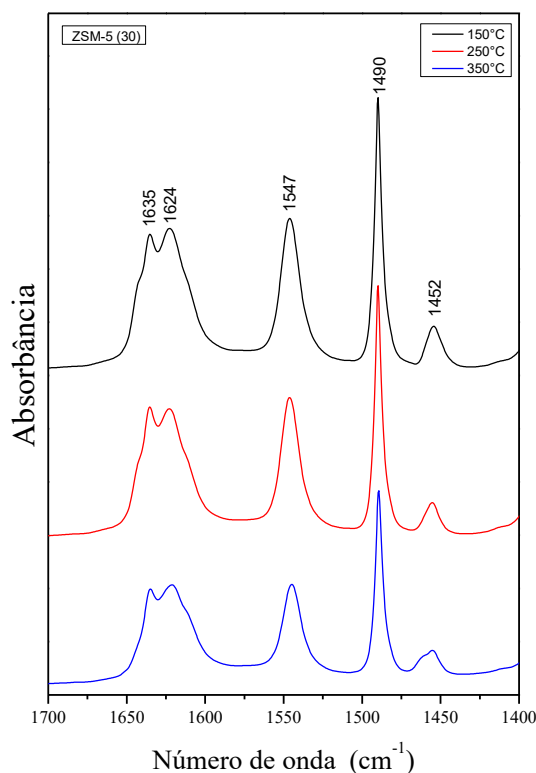
As propriedades ácidas das zeólitas, assim como a sua estrutura porosa, afetam diretamente o seu desempenho. Nos espectros de infravermelho após a adsorção de piridina, na faixa de números de onda entre 1400 e 1700 cm^{-1} são observados os picos associados à piridina adsorvida nos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis.

A adsorção química da piridina nos sítios ácidos de Brønsted se dá sob a forma de íons piridínio (PyH^+), que originam o aparecimento de banda na região de 1540 cm^{-1} , enquanto a banda em 1450 cm^{-1} é indicativa da piridina coordenada aos sítios ácidos de Lewis (PyL). A banda na região de 1490 cm^{-1} deriva da superposição dos sinais das

espécies adsorvidas sobre os sítios de Brønsted e de Lewis e sobre hidrogênios fracamente ácidos. A adsorção sobre estes últimos pode originar banda em 1440 cm^{-1} . Na região entre 1600 e 1640 cm^{-1} são observadas bandas associadas aos íons piridínio ($1620\text{--}1640\text{ cm}^{-1}$), à piridina ligada aos sítios de Lewis ($1580\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$) e à piridina em interação com hidrogênio de sítios muito fracos ($1590\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$). Devido à sobreposição das bandas nestas regiões, as bandas a 1450 cm^{-1} e a 1540 cm^{-1} são usualmente utilizadas para identificação qualitativa e quantitativa dos sítios de Lewis e de Brønsted (Védrine, 1990).

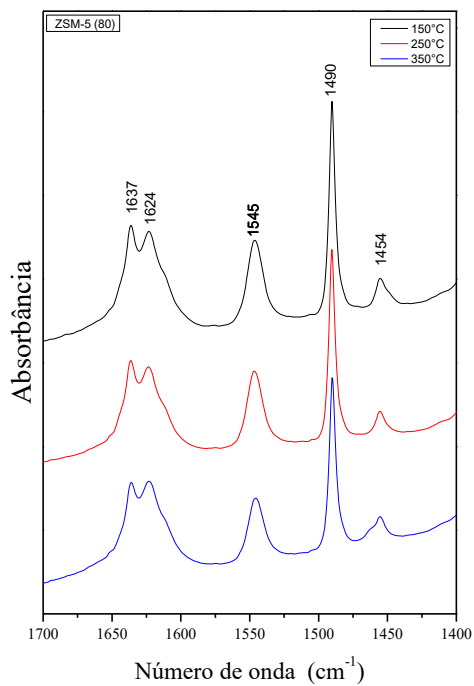
As Figuras 44 a 52 apresentam os espectros obtidos para as zeólitas ZSM-5 (30, 80, 280), BETA (25, 38), FER (20, 55), ZSM-22 (100) e ZSM-12 (200).

Figura 44 - Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ da zeólita ZSM-5 (30)



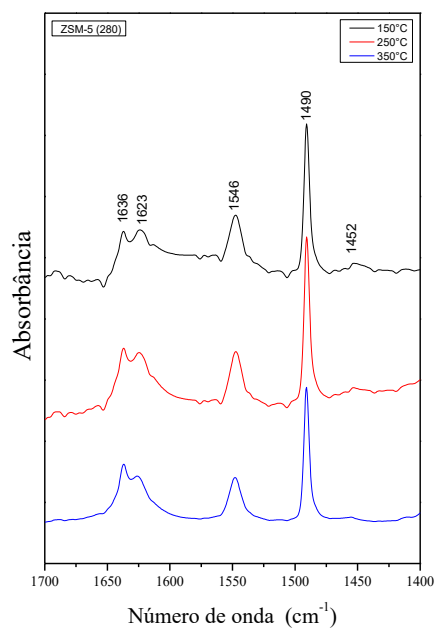
Fonte: O autor, 2024

Figura 45 - Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região 1700-1400 cm^{-1} da zeólita ZSM-5 (80)



Fonte: O autor, 2024

Figura 46 - Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região 1700-1400 cm^{-1} da zeólita ZSM-5 (280)



Fonte: O autor, 2024

Para as zeólitas da série ZSM-5 foram verificadas bandas em aproximadamente 1450 cm^{-1} relacionadas aos sítios ácidos de Lewis e em 1540 cm^{-1} , banda correspondente aos íons piridínios adsorvidos nos sítios ácidos de Brønsted. Para as zeólitas da série ZSM-5 foi constatado que o aumento da temperatura de dessorção levou a uma pequena redução na intensidade das bandas, indicando que os sítios são fortes o suficiente para reter a piridina até a temperatura de 350 °C .

Para as zeólitas BETA, os resultados mostraram a presença dos sítios de Lewis e Brønsted, em 1450 e 1545 cm^{-1} , respectivamente. Para este catalisador a redução da intensidade das bandas com o aumento da temperatura também não foi muito pronunciada.

O estudo da zeólita BETA com diferentes SAR (30, 64, 144, 248 e 814) mostrou maiores concentrações de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis para as zeólitas com maior teor de alumínio, isto é, menor SAR (Vlasenko,2019). Este comportamento também foi verificado no presente trabalho para as zeólitas de SAR 25 e 40 (Tabela 4).

Figura 47 - Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ da zeólita BETA (25)

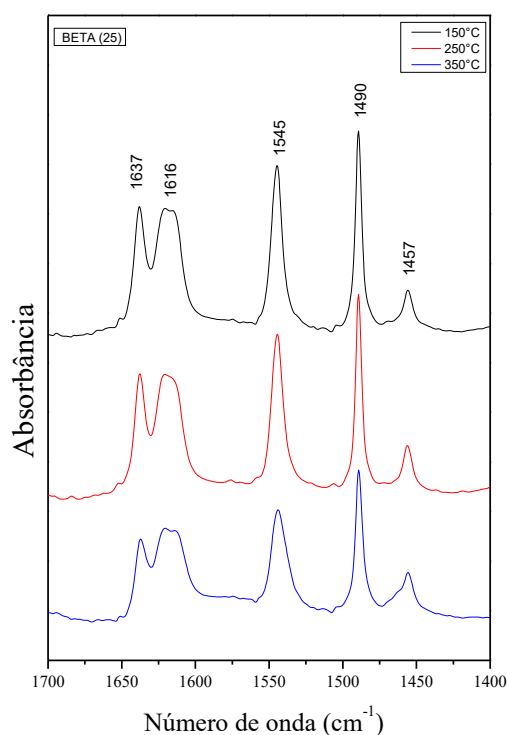
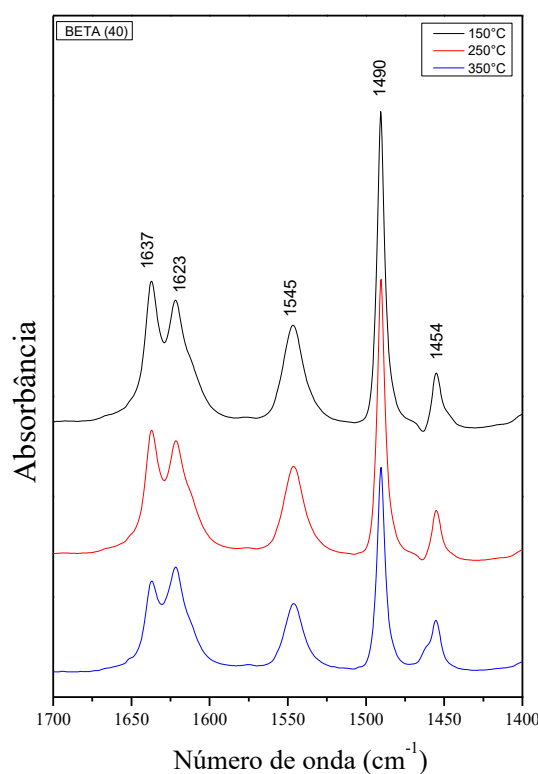


Figura 48 - Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região 1700-1400 cm^{-1} da zeólita BETA (40)

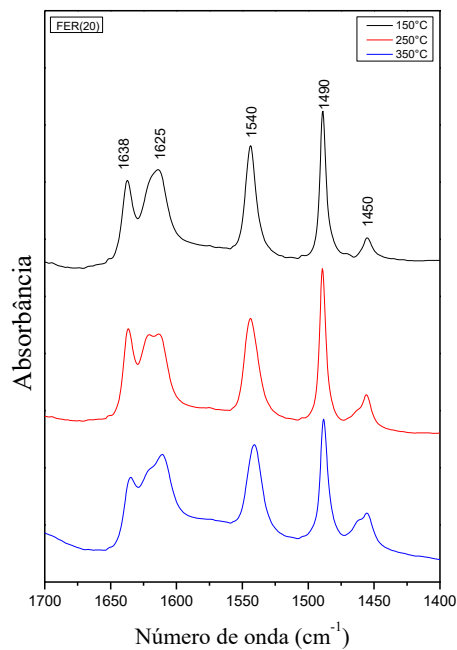


Fonte: O autor, 2024

Ao analisar a região de 1400-1700 cm^{-1} para a zeólita FER, foram verificadas bandas relacionadas aos sítios ácidos de Brønsted em 1540 cm^{-1} e de Lewis em 1450 cm^{-1} . A banda em 1490 cm^{-1} que assinala sítios ácidos de Brønsted e Lewis também foi observada.

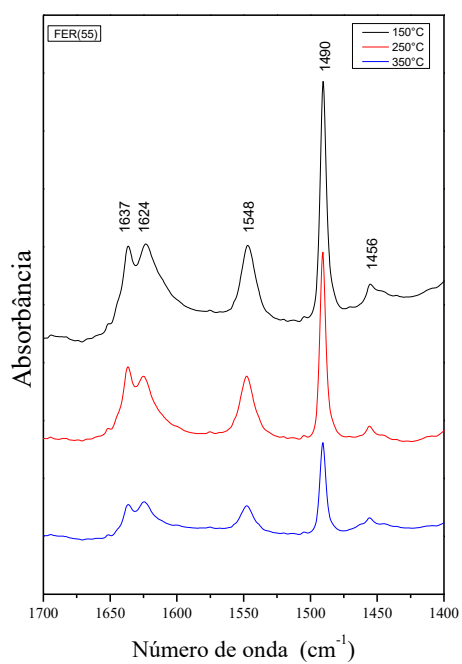
Para a zeólita com SAR 20 percebe-se uma alteração maior na intensidade da banda associada aos sítios ácidos de Lewis (1450 cm^{-1}), que parece apresentar um leve aumento à medida que a temperatura aumenta. A banda relativa aos sítios de Brønsted sofre leve redução, sugerindo uma redução na relação B/L com o aumento da temperatura. Já para a zeólita FER (55) nota-se uma redução de intensidade para todas as bandas com o aumento da temperatura, indicando menor força dos seus sítios ácidos.

Figura 49 - Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região 1700-1400 cm^{-1} da zeólita FER (20)



Fonte: O autor, 2024

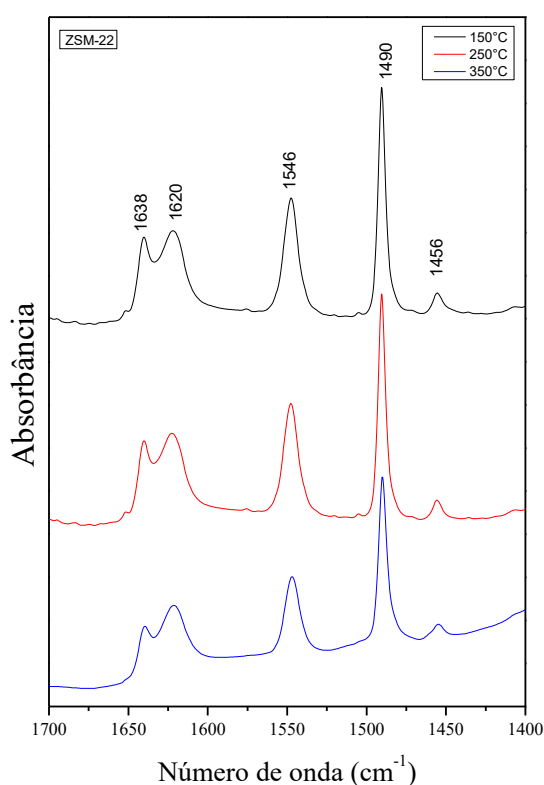
Figura 50 - Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região 1700-1400 cm^{-1} da zeólita FER (55)



Fonte: O autor, 2024

Para a zeólita ZSM-22, a banda em 1450 cm^{-1} , associada aos sítios ácidos de Lewis, apresenta intensidade baixa. Em 1550 cm^{-1} verifica-se uma banda relativa aos sítios ácidos de Brønsted. O aumento da temperatura promove uma pequena redução na intensidade das bandas, sendo levemente superior para as bandas associadas aos sítios de Lewis, o que pode assinalar menor força desses sítios.

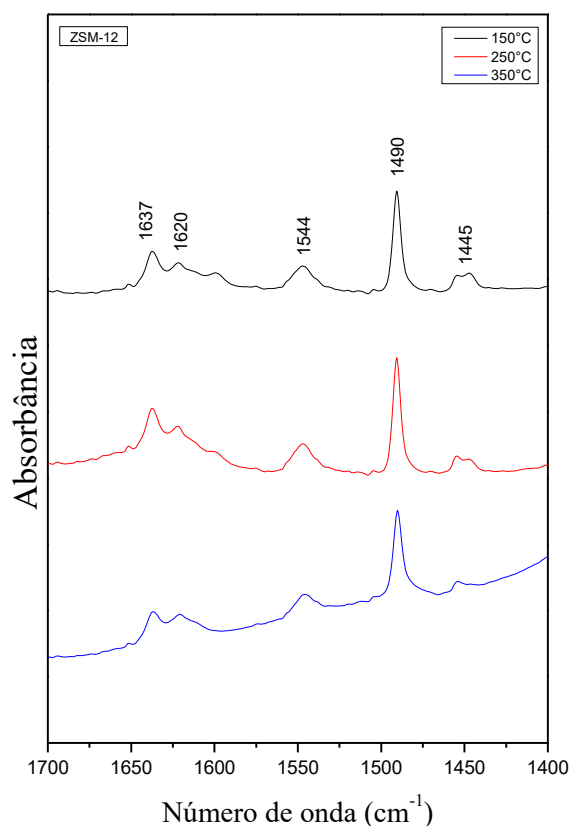
Figura 51 - Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ da zeólita ZSM-22



Fonte: O autor, 2024

Para a zeólita ZSM-12, como nos demais catalisadores estudados, observa-se a presença das bandas em 1450 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} , que correspondem aos sítios ácidos de Lewis e Brønsted, respectivamente. Ao contrário dos demais materiais analisados essas bandas apresentam baixa intensidade, indicando a baixa concentração sítios ácidos nessa zeólita, o que está de acordo com o observado na análise de TPD de NH_3 .

Figura 52 - Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina na região 1700-1400 cm^{-1} da zeólita ZSM-12



Fonte: O autor, 2024

Para todos os catalisadores avaliados foi observada a presença de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. A literatura aponta a presença de espécies ALER como um indicativo da presença de sítios ácidos de Lewis, tais espécies podem existir em diversas formas de óxido ou hidróxido como $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, AlOOH , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou clusteres multinucleares (Ravi, Sushkevich e Bokhoven, 2020).

No entanto, de acordo com Ravi, Sushkevich e Bokhoven (2020), ao contrário do conceito estabelecido a quantidade de sítios de Lewis não está diretamente relacionada com a presença de espécies ALER sendo uma propriedade inerente à estrutura da zeólita e que pode estar associada a espécies Al extra rede, presentes na rede ou associadas à rede. Desse modo a acidez de Lewis não é necessariamente definida por uma única estrutura podendo ter a contribuição de diversas espécies.

No presente trabalho foi verificada a existência de sítios ácidos de Lewis para todos os catalisadores avaliados, mesmo para as zeólitas em que não foram constatadas de espécies Al extra rede (ALER) na análise de RMN de Al.

3.2 Avaliação catalítica

Os resultados dos testes catalíticos para a conversão de eteno utilizando a zeólita ZSM-5 obtidos em trabalhos anteriores (Fernandes; Veloso; Henriques, 2020) indicaram que o maior rendimento em olefinas leves (propeno, por exemplo) foi obtido em temperaturas de reação mais elevadas, empregando-se menores valores de tempo espacial e pressão parcial de eteno. Desta forma, esta condição experimental foi aquela em que a pressão parcial de reagente era igual a 0,12 atm, a temperatura de reação 500 °C e tempo de contato igual a 0,15 h (Condição 1).

Por outro lado, a formação de olefinas maiores e compostos aromáticos (BTX) foi favorecida ao se conduzir a reação nas seguintes condições: pressão parcial de eteno de 0,35 atm, tempo espacial de 0,20 h e 400 °C (Condição 2). Nesse caso, a maior pressão parcial de eteno, isto é, a maior quantidade de reagente disponível, promove a formação de aromáticos ao favorecer a ocorrência das reações consecutivas à oligomerização de eteno.

De um modo geral, sabe-se que a oligomerização de olefinas leves é favorecida por temperaturas baixas (<300 °C) e alta pressão (> 30 bar). Em temperaturas moderadas, um aumento da pressão e do tempo de contato resulta em maior conversão e na formação de oligômeros mais pesados (Moon; Chae; Park 2018). Com o objetivo de produzir oligômeros de maior peso molecular as zeólitas foram testadas na condição reacional proposta por Wang *et al.* (2017). A reação foi conduzida a uma temperatura de 300°C, pressão parcial igual a 0,78 atm e tempo de contato 0,082 h, durante 265 minutos.

As reações em tais condições foram conduzidas utilizando as zeólitas ZSM-5 (30, 80, 280), FER (20 e 55), BETA (25 e 40), ZSM-22 (100) e ZSM-12 (200). Para um melhor entendimento os resultados foram agrupados por condição reacional.

3.2.1 Condição 1 ($p = 0,12$ atm; $T = 500$ °C; $\tau = 0,12$ h)

3.2.1.1 Conversão

Os resultados referentes à conversão de eteno para as zeólitas testadas são apresentados na Tabela 5. Nessa condição é possível observar diferentes valores de conversão para as zeólitas utilizadas.

Tabela 5 – Conversão de eteno ($p_{\text{Eteno}} = 0,12$ atm; $T = 500$ °C, $\tau = 0,15$ h; $t = 5$ min)

Amostra	Conversão (%)
ZSM-5(30)	49,9
ZSM-5(80)	32,7
ZSM-5(280)	1,0
BETA (25)	20,8
BETA (40)	16,5
FER (20)	9,4
FER (55)	2,9
ZSM-22 (100)	5,1
ZSM-12 (200)	0,8

Fonte: O autor, 2024

Para as zeólitas da série ZSM-5, de estrutura porosa tridimensional e anéis com abertura 10MR, a amostra de SAR 30 apresenta a maior conversão, seguida pela zeólita ZSM-5 de SAR 80. Para a ZSM-5 com SAR igual a 280 a conversão foi praticamente nula e está associada a uma menor quantidade de sítios ácidos presentes. A concentração total de sítios ácidos desta zeólita foi de $97 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}^{-1}$, enquanto para

as zeólita de SAR 30 e 80 foram obtidos os valores de 938 e 391 mmol NH₃ g⁻¹, respectivamente.

A zeólita BETA que também possui estrutura porosa tridimensional, mas com anéis de abertura 12MR foi testada em amostras de SAR 25 e 40. Como observado para a série ZSM-5, a conversão diminuiu com o aumento da SAR, refletindo a redução na densidade de sítios ácidos. Ambas as zeólitas BETA apresentaram uma conversão menor que a da zeólita ZSM-5 de SAR (80), apesar da maior densidade de sítios ácidos e maiores áreas específicas e volume de poros. A análise da isoterma da zeólita BETA (Figura 97 e 98- Apêndice A) indica a presença de cristais pequenos, conhecidos como cristalitos, que se encontram na superfície do catalisador e se desativam facilmente, o que pode explicar níveis de conversão tão baixos para essa zeólita logo nos primeiros minutos de reação (Guisnet; Râmoa- Ribeiro,2004).

As zeólitas FER (20) e FER (55) têm estrutura porosa bidimensional, com dois sistemas de poros: 10MR (5,4 x 4,2 Å) e 8MR (4,8 x 3,5 Å). Porém seus canais formados por anéis de 8 membros são de difícil acesso o que faz com que seu comportamento seja semelhante ao de zeólitas unidimensionais. Este fato justificaria a menor atividade da FER (20) em relação às zeólitas ZSM-5(30), BETA (25) e BETA (40), apesar da sua maior densidade de sítios ácidos. A maior densidade de sítios ácidos da FER (20) pode explicar, porém, a maior atividade desta zeólita quando comparada à FER (55) e às zeólitas ZSM-22 e ZSM-12.

Embora as zeólitas ZSM-22 (poros com abertura 10 MR 4,6 x 5,7 Å) e ZSM-12 (poros com abertura 12MR 6,0 x 5,6 Å) apresentem estrutura porosa unidimensional, possuem diferenças tanto na abertura de poros como na densidade de sítios ácidos. O efeito da densidade de sítios ácidos pareceu ser predominante, quando comparadas as zeólitas com circulação unidimensional, pois justificaria a maior conversão observada para a ZSM-22 (5,1 %) em comparação à ZSM-12 (< 1,0 %). Ao comparar zeólitas com circulação tridimensional e unidimensional, observou-se que as zeólitas FER, ZSM-22 e ZSM-12 possuem as menores conversões, o que pode estar relacionado à sua estrutura que permite apenas a circulação unidimensional das moléculas.

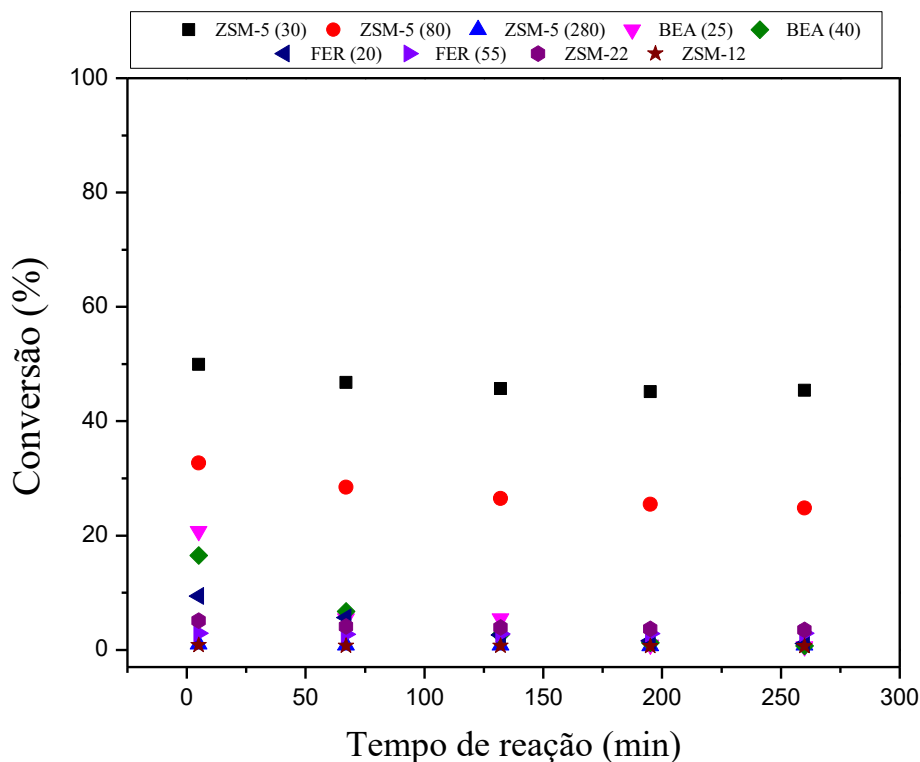
De um modo geral, a literatura aponta que quanto maior teor de alumínio na rede (menor SAR), maior a densidade de sítios ácidos e maior a conversão. Essa afirmação é especialmente válida quando comparamos a variação da densidade de sítios ácidos em zeólitas de mesma topologia. Ao comparar materiais com topologias diferentes como neste trabalho, a relação pode não ser direta devido não apenas à influência das

características estruturais de cada catalisador, como também das suas propriedades ácidas e texturais.

3.2.1.2 Estabilidade dos catalisadores

A avaliação da estabilidade dos catalisadores, inferida a partir da variação da conversão de eteno observada para a reação processada a $p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\tau = 0,15 \text{ h}$, durante 265 minutos, é mostrada na Figura 53. Nota-se uma desativação mais pronunciada para as zeólitas BETA (25 e 40) e uma leve desativação para os catalisadores ZSM-5(30), ZSM-5(80) e FER (20). Os demais catalisadores mantiveram a conversão estável durante todo o tempo reacional.

Figura 53 – Conversão durante 265 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,15 \text{ h}$)



Fonte: O autor, 2024

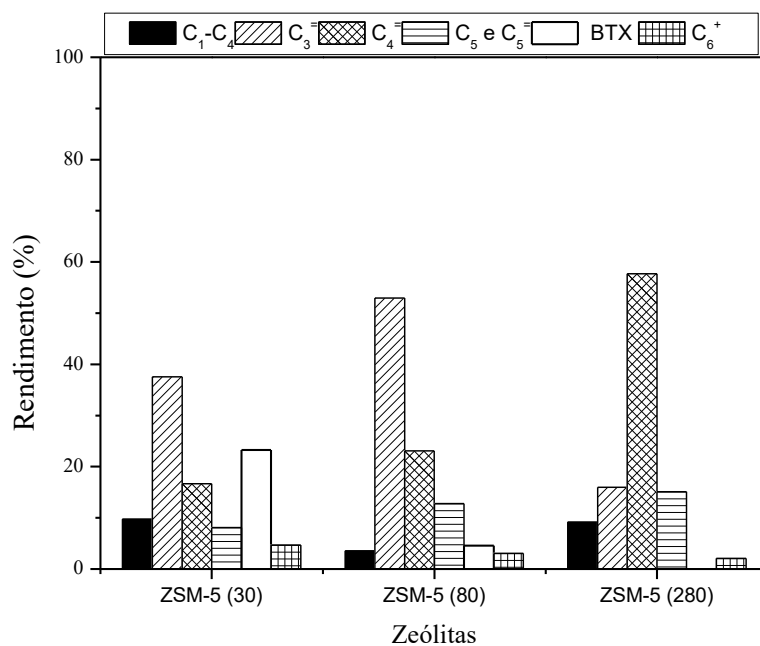
A maior redução na conversão apresentada pelas zeólitas BETA é frequentemente atribuída aos espaços presentes em sua estrutura porosa, que possibilitam a formação de compostos pesados que se depositam e desativam rapidamente o catalisador (Follman; Ernst, 2016). Para as zeólitas ZSM-5 de SAR 30 e 80 e para a FER (20), a desativação observada pode estar relacionada às maiores densidades de sítios ácidos destes materiais em comparação às demais zeólitas estudadas. Entretanto, o efeito de sua estrutura porosa formada por poros com abertura 10MR provavelmente supera a influência da acidez pois restringe a ocorrência de reações secundárias de formação de coque, contribuindo para a pequena desativação observada.

Para as zeólitas ZSM-5 (280), FER (55), ZSM-22 e ZSM-12 os valores de conversão se mantêm praticamente constantes ao longo do tempo reacional. Os baixos valores de conversão alcançados provavelmente justificam a estabilidade observada.

3.2.1.3 Rendimento aos produtos

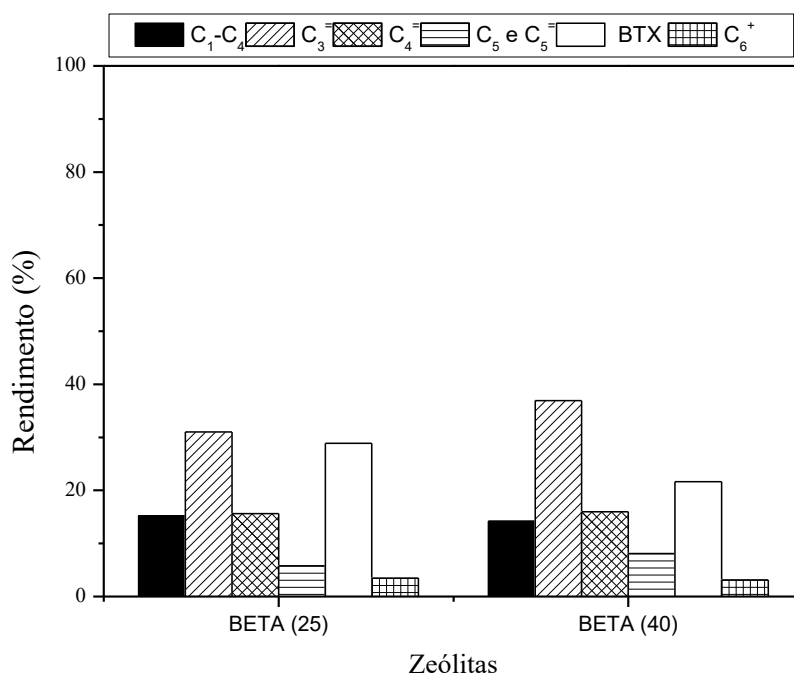
A Figura 54 apresenta o rendimento aos produtos após 5 min de reação, ou seja, sem sofrerem efeitos de uma possível formação de coque. Podem ser observadas diferenças importantes nos rendimentos aos produtos. No entanto, as diferenças nos valores de conversão obtidos dificultam a interpretação dos resultados, os quais podem ser devidos não apenas às diferentes características estruturais e propriedades físico-químicas dos materiais estudados, mas principalmente aos diferentes níveis de conversão alcançados.

Figura 54– Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$) para as zeólitas ZSM-5



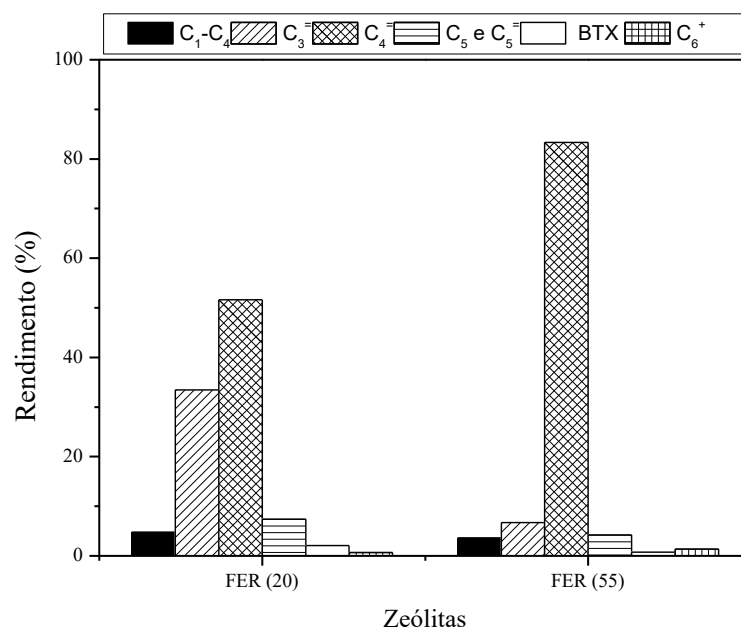
Fonte: O autor, 2024

Figura 55– Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$) para as zeólitas BETA



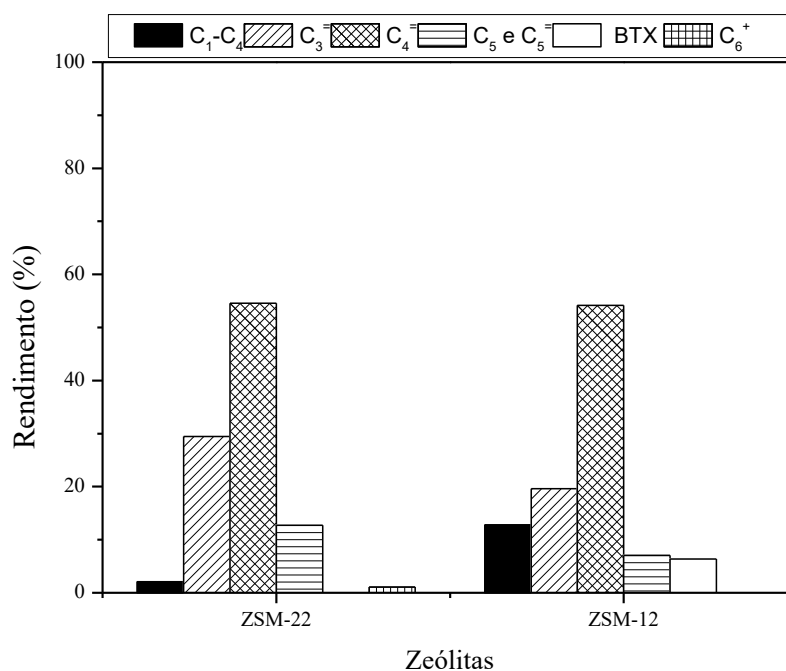
Fonte: O autor, 2024

Figura 56– Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$) para as zeólitas FER



Fonte: O autor, 2024

Figura 57– Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$) para as zeólitas ZSM-22 e ZSM-12



Fonte: O autor, 2024

Para as zeólitas ZSM-5 de SAR 30 e 80 e BETA de SAR 25 e 40 o principal produto obtido foi o propeno, como esperado para esta condição operacional. As zeólitas BETA apresentaram distribuição de produtos razoavelmente semelhante, independente do SAR e da conversão, com a formação de uma quantidade significativa de compostos aromáticos. Tais tendências parecem refletir o efeito do maior espaço disponível no interior da estrutura porosa destas zeólitas, o que permite a formação de moléculas mais volumosas como os aromáticos

No caso da ZSM-5(30) ($X = 49,9 \%$) verifica-se maior produção de compostos aromáticos, embora inferior a BETA (25), enquanto para a ZSM-5(80) ($X = 32,7 \%$) a formação de butenos foi superior à de aromáticos. Os resultados para as duas séries concordam com a rota reacional proposta para a conversão do eteno (Figura 4) segundo a qual a formação de aromáticos, se daria a partir dos butenos, formados por dimerização de eteno, por reações sucessivas de oligomerização, craqueamento, ciclização e transferência de hidrogênio, sendo todas favorecidas por uma maior densidade de sítios ácidos e pelo aumento da conversão.

Para as zeólitas FER, ZSM-22 e ZSM-12, de circulação unidimensional, o buteno foi principal produto formado, seguido de propeno e no caso específico da zeólita ZSM-12 seguido por propeno e parafinas (C_1 - C_4). Estes catalisadores se mostraram altamente seletivos para a formação de dímeros, porém algumas diferenças foram percebidas ao comparar a zeólita FER com diferentes valores de SAR.

O rendimento aos produtos para a zeólita FER pode ser compreendido observando o efeito da acidez sobre as reações envolvidas na oligomerização de eteno. A FER (20) ($1142 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}^{-1}$) formou butenos como produtos principais, mas acompanhados de quantidade importante de propeno que provavelmente foram formados por oligomerizações sucessivas seguidas de craqueamento, enquanto a FER (55) ($524 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}^{-1}$), isto é, com menor acidez, apresentou 72% de rendimento a butenos, confirmando que para a FER (55) a dimerização foi a principal reação, enquanto para a FER (20) reações consecutivas ocorreram.

Ao comparar os produtos obtidos com as zeólitas unidimensionais ZSM-22 e ZSM-12 foi possível notar a influência da acidez e do diâmetro médio dos poros sobre o rendimento aos produtos. Os dois catalisadores mostraram maior rendimento a C_4^- , mas o rendimento em aromáticos e parafinas foi maior na ZSM-12, que possui poros com maior diâmetro, apesar da maior densidade de sítios ácidos da ZSM-22.

3.2.2 Condição 2 ($p=0,35$ atm; $T=400^{\circ}\text{C}$; $\tau = 0,20\text{h}$; $t = 5$ min)

3.2.2.1 Conversão

Os mesmos catalisadores foram testados na condição 2, onde foram empregadas a temperatura de 400°C , tempo de contato igual a 0,20 h e pressão parcial de eteno igual a 0,35 atm. Os resultados referentes à conversão inicial de eteno são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Conversão de eteno ($p_{\text{Eteno}} = 0,35$ atm; $T = 400^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,20\text{h}$; $t = 5$ min)

Amostra	Conversão (%)
ZSM-5(30)	97,8
ZSM-5(80)	93,3
ZSM-5(280)	25,6
BETA (25)	24,2
BETA (40)	32,3
FER (20)	70,3
FER (55)	9,7
ZSM-22 (100)	45,1
ZSM-12 (200)	14,3

Fonte: O autor, 2024

Para essa condição operacional as zeólitas ZSM-5 de SAR 30 e 80 apresentaram maior conversão atingindo valores próximos à 100%. Já a zeólita ZSM-5 de SAR igual a 280 apresentou conversão igual a 25,6%. Para as zeólitas da série ZSM-5 observa-se que a conversão diminui à medida que a densidade total de sítios ácidos diminui, reforçando uma tendência já esperada e similar à observada nos testes realizados na

condição 1. Os maiores tempo de contato e pressão parcial de eteno praticados favoreceram fortemente a conversão de eteno e, aparentemente, este efeito compensou a diferença na densidade de sítios ácidos para as zeólitas de SAR 30 e 80 que promoveram conversão de eteno aproximadamente completa.

Para as zeólitas BETA foi visto um aumento da conversão com o aumento da SAR. Apesar da maior concentração de sítios ácidos, a conversão das zeólitas BETA foi comparável à da zeólita ZSM-5 de SAR 280, o que pode estar relacionado a maior desativação ocasionada pela formação de compostos precursores de coque favorecida pelo maior espaço disponível no interior da estrutura porosa destas zeólitas (estrutura tridimensional com poros com abertura 12MR) limitando a conversão mesmo com poucos minutos de reação. Quando comparadas as duas zeólitas BETA, a maior conversão observada para a amostra de maior SAR refletiria a menor formação dos precursores de coque.

A influência da densidade de sítios ácidos também foi observada para as zeólitas FER. Para a FER (20) ($1142 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}^{-1}$) a conversão inicial de eteno alcançou cerca de 70 % enquanto para a FER (55) ($524 \text{ mmol NH}_3 \text{ g}^{-1}$), a conversão foi mais baixa, em torno de 10%.

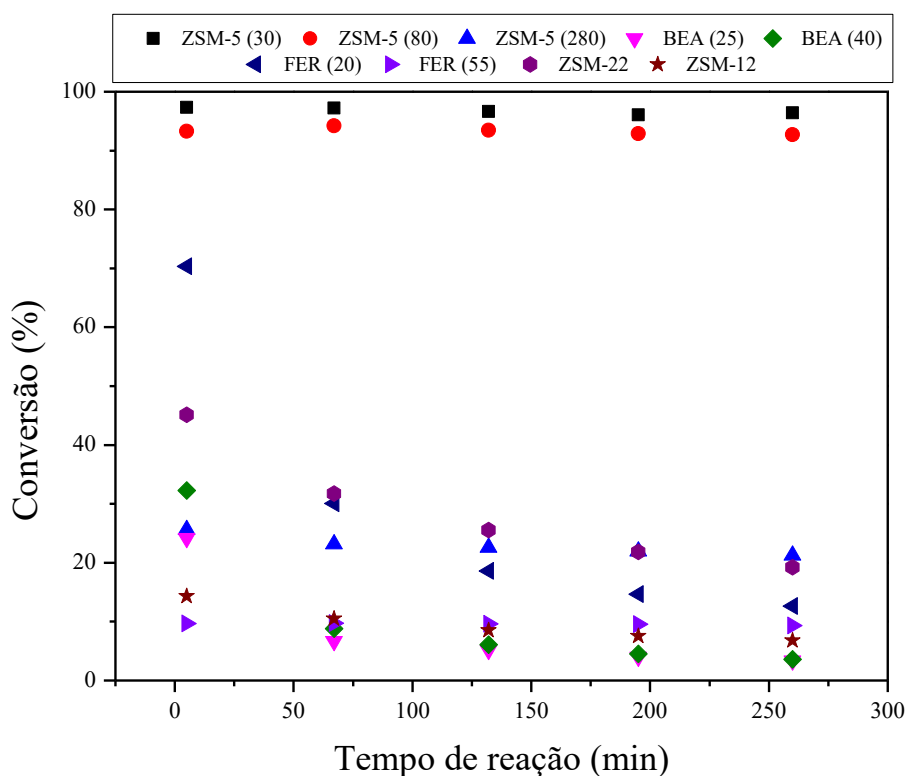
As conversões para as zeólitas com estrutura porosa unidimensional ZSM-22 e ZSM-12, foram maiores do que para a condição estudada anteriormente, o que foi atribuído aos maiores valores de tempo espacial e pressão parcial do reagente, que favorecem à conversão de eteno. Além disso, os níveis de conversão alcançados para estas duas zeólitas foram nitidamente diferentes, com valores mais baixos sendo observados para a ZSM-12. A menor densidade de sítios ácidos da ZSM-12 em relação à ZSM-22 justificaria este resultado, permitindo inferir que o efeito da acidez seria mais importante do que aquele relacionado à diferença no diâmetro de poros das zeólitas consideradas.

3.2.2.2 Estabilidade dos catalisadores

A Figura 58 apresenta a variação da conversão dos catalisadores utilizados após 265 minutos de reação. Nela podemos observar que as zeólitas da série ZSM-5 mantiveram a conversão constante por todo o tempo em que a reação foi conduzida.

Este comportamento foi semelhante ao observado para a reação se processando na condição 1, indicando que a estabilidade é uma característica importante dessas zeólitas, independentemente das condições operacionais nas quais a reação é conduzida. Embora os maiores tempo de contato e pressão parcial de eteno praticados tenham favorecido o aumento da conversão de eteno, a estrutura porosa destas zeólitas associadas à abertura dos poros de 10MR tende a restringir a formação dos compostos volumosos e garantir a circulação tridimensional das moléculas em seu interior o que lhes confere maior estabilidade

Figura 58 – Conversão durante 265 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,35 \text{ atm}$; $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,20\text{h}$)



Fonte: O autor, 2024

As zeólitas BETA de SAR 25 e 40 apresentaram resultados similares, no que diz respeito a conversão e desativação para as duas condições selecionadas, mais uma vez é possível observar a rápida desativação do catalisador, que é característica desse material e está diretamente ligada ao espaço disponível no interior da estrutura porosa, que

permite a formação de compostos volumosos que podem se depositar e bloquear os sítios ácidos da zeólita.

Apesar das zeólitas ZSM-5 e BETA possuírem estrutura tridimensional, os canais mais estreitos da zeólita ZSM-5 tendem a reduzir a formação dos compostos mais volumosos, o que lhes atribui maior estabilidade.

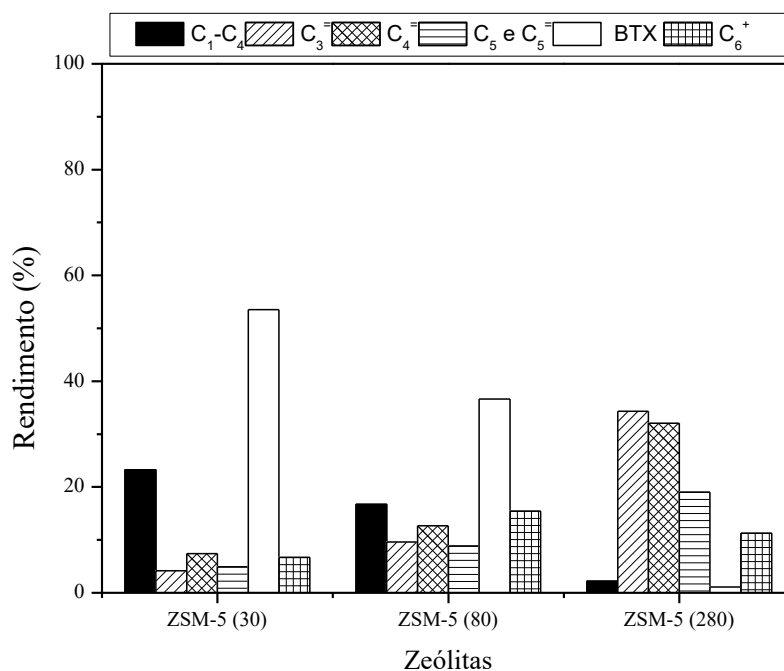
Para a zeólita FER (20) observou-se uma queda na conversão de 70% até valores próximos a zero, ao passo que, a atividade da FER (55) permaneceu constante ao longo da reação. A menor densidade de sítios ácidos e o consequente baixo nível de conversão justificariam o comportamento observado para a FER (55). No caso da FER(20), a elevada densidade de sítios ácidos associada às condições experimentais praticadas favoreceria as reações de oligomerização consecutivas à dimerização do eteno levando à formação de olefinas superiores que são precursoras da formação de coque nas estruturas unidimensionais que possuem poros com abertura 10MR. Berdiell *et al.* (2023) estudando a desativação da zeólita FER na reação MTH (*Methanol to Hydrocarbons*) observou o aumento na seletividade a olefinas C_5^+ antes da desativação completa. A presença desses hidrocarbonetos na reação MTH confirma seu papel como intermediários na formação de compostos aromáticos que podem bloquear a estrutura do catalisador causando a desativação.

A conversão sofreu um decréscimo ao longo do tempo reacional para a zeólita ZSM-22 enquanto para a ZSM-12 foi observada apenas leve desativação. Estes resultados podem ser relacionados às diferenças entre as propriedades ácidas e as dimensões dos poros dessas zeólitas. A maior densidade de sítios ácidos da ZSM-22 favoreceu a maior conversão do eteno e a subsequente formação de precursores de coque, os quais permaneceram retidos no interior da estrutura porosa unidimensional da ZSM-22 formada por poros com abertura 10MR. Por outro lado, para a zeólita ZSM-12 a menor atividade em relação a ZSM-22 e a ausência de desativação estariam relacionadas a baixa densidade de sítios ácidos e aos poros com maior diâmetro (12 MR), o que possibilitaria a acomodação dos compostos de maior peso molecular formados e menor retenção deles.

3.2.2.3 Rendimento aos produtos

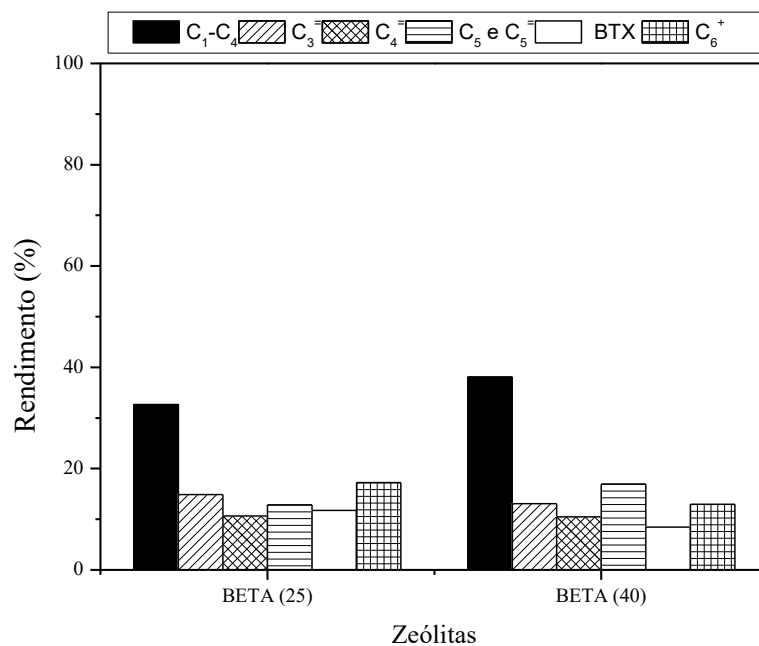
O rendimento aos produtos após 5 minutos de reação, ou seja, sem sofrerem efeitos de uma possível formação de coque pode ser verificado na Figura 59. Podem ser observadas diferenças nos rendimentos aos produtos. No entanto, excetuando-se as amostras ZSM-5(30) e ZSM-5(80), que apresentaram conversões iniciais similares (97,8 % e 93,3 %, respectivamente), as diferenças nos valores de conversão obtidos para as demais amostras impedem a interpretação dos resultados, uma vez que estes podem ser influenciados não apenas às diferentes características estruturais e propriedades físico-químicas dos materiais estudados, mas principalmente aos diferentes níveis de conversão alcançados.

Figura 59 – Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,35 \text{ atm}$; $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,20\text{h}$) para as zeólitas ZSM-5



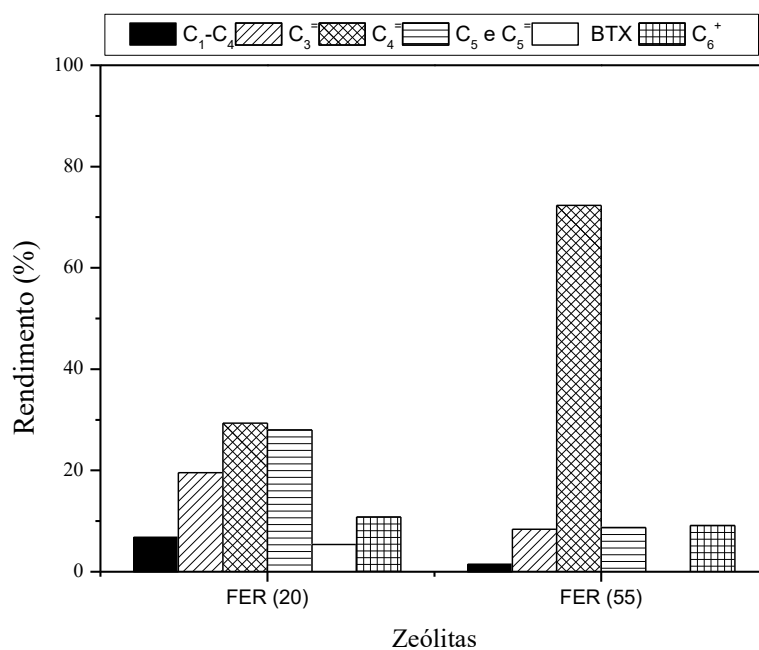
Fonte: O autor, 2024

Figura 60 – Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,35 \text{ atm}$; $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,20\text{h}$) para as zeólitas BETA



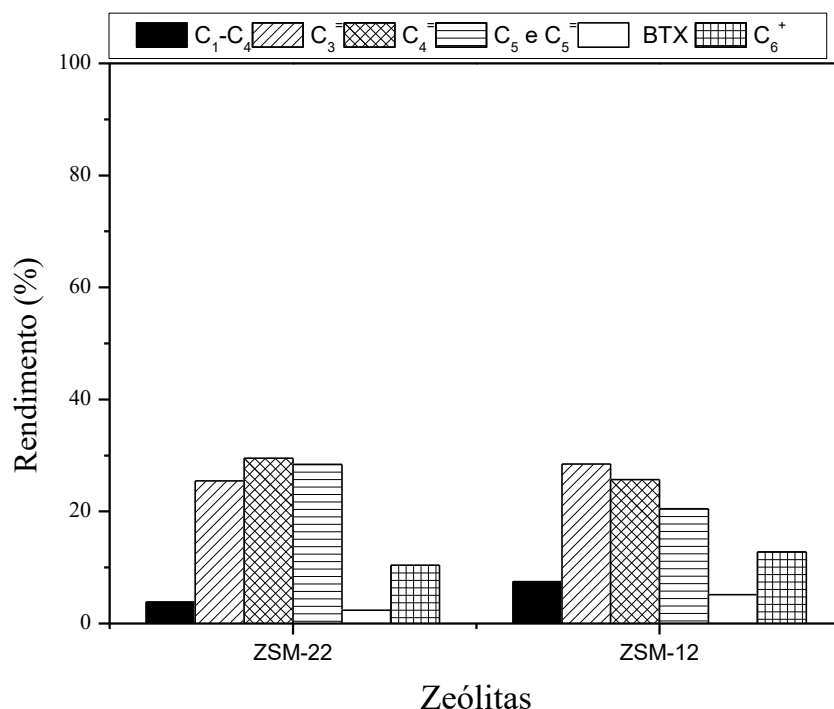
Fonte: O autor, 2024

Figura 61 – Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,35 \text{ atm}$; $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,20\text{h}$) para as zeólitas FER



Fonte: O autor, 2024

Figura 62 – Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,35 \text{ atm}$; $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,20\text{h}$) para as zeólitas ZSM-22 e ZSM-12



Fonte: O autor, 2024

Para as zeólitas ZSM-5(80) e, principalmente, ZSM-5(30) os maiores rendimentos observados corresponderam aos aromáticos (BTX) e parafinas. Esses resultados mostram-se consistentes com a rota reacional proposta na Figura 4. Infere-se, assim, que ambas as zeólitas possuem densidade de sítios ácidos suficiente para promover a sequência de reações sucessivas que levam à transformação do eteno em aromáticos. Além disso, o espaço disponível no interior da estrutura porosa tridimensional destas zeólitas, associado à interseção dos poros com abertura 10 MR, não oferece restrições à formação e à difusão dos hidrocarbonetos aromáticos. No caso da ZSM-5(280), a menor conversão alcançada em função da menor densidade de sítios ácidos justificaria o predomínio das olefinas resultantes das reações de oligomerização consecutivas entre os produtos da reação. Um dos efeitos da diminuição da acidez é a supressão das reações secundárias envolvidas na transformação de eteno (transferência de hidrogênio, desidrociclicização), que produzem parafinas (C_1-C_4), hidrogênio e aromáticos

Para a zeólita BETA as parafinas foram o principal produto formado, seguido do grupo C_6^+ para a zeólita de SAR 25 e do grupo C_5^- e C_5^+ e para a zeólita de SAR 40. Apesar do alto rendimento a parafinas, nesta condição a zeólita BETA apresenta um baixo rendimento a compostos aromáticos. Por se tratar de uma zeólita de circulação tridimensional com poros de maior diâmetro (12MR), deduz-se que o alto rendimento de parafinas está relacionado a uma elevada atividade dos catalisadores para as reações de transferência de hidrogênio (Madeira *et al.*, 2009). As reações de transferência de hidrogênio levariam também à formação de hidrocarbonetos aromáticos, porém estes seriam mais volumosos que os BTX e ficariam retidos no interior da estrutura porosa não sendo detectados entre os produtos e ocasionando a desativação rápida destas zeólitas (a formação desses compostos seria rápida, já influenciando nas baixas conversões no início da reação).

Para catalisadores da série FER os principais produtos obtidos ao conduzir a reação com a zeólita de SAR 20 são butenos, propeno e compostos com 5 carbonos, enquanto para a zeólita de SAR 55 há formação predominante de butenos. O maior volume de mesoporos da zeólita de SAR 55 permite a acomodação de oligômeros de maior peso molecular, no entanto, observa-se a formação predominante de dímeros de eteno, o que pode estar relacionado à sua menor densidade total de sítios ácidos, restringindo as reações subsequentes à dimerização. Na condição 1, obteve-se um desempenho similar que foi relacionado com a acidez do material, que possibilitaria à zeólita de maior acidez (FER 20) a realização de reações subsequentes a dimerização

Apesar da diferença nos valores de conversão, devem ser destacados os resultados observados para a FER(20). Nas condições estudadas, esta zeólita apresentou uma conversão de eteno relativamente elevada (70,3 %), no entanto os maiores rendimentos corresponderam às olefinas resultantes das reações de oligomerização consecutivas. Considerando-se a elevada densidade de sítios ácidos desta zeólita, superior à da HZSM-5(30), pode-se supor que as reações subsequentes que levariam à formação dos hidrocarbonetos mais volumosos poderiam estar efetivamente ocorrendo, porém, a estrutura porosa pseudo-unidimensional desta zeólita e os seus poros com abertura 10 MR mais estreitos que os da ZSM-5 restringiriam a difusão dos compostos mais volumosos para o exterior das partículas. Deste modo, eles permaneceriam retidos e bloqueando os poros e levando à forte desativação observada para esta zeólita. No caso da FER(55), os butenos, produtos da dimerização do eteno, são os produtos principais, indicando que as reações subsequentes à dimerização ocorreram de forma

limitada, o que pode estar relacionado com sua menor densidade de sítios ácidos em comparação com a FER(20).

Algumas amostras estudadas apresentaram rendimentos aos produtos similares, como é o caso dos pares ZSM-5(280) - ZSM-12 e FER(20) – ZSM-22. Considerando-se que o rendimento aos produtos é afetado pela conversão de eteno e pelas propriedades ácidas e estruturais da zeólita, qualquer tentativa de explicar os resultados observados é dificultada pelo fato das zeólitas para diferirem quanto aos fatores citados.

3.2.3 Condição 3 ($p=0,78$ atm; $T=300^{\circ}\text{C}$; $\tau = 0,082\text{h}$)

3.2.3.1 Conversão

A Tabela 7 apresenta a conversão obtida após 5 minutos de reação. Onde é possível observar que catalisadores com a mesma estrutura dimensional apresentaram conversões similares, evidenciando a importância da estrutura das zeólitas em seu comportamento.

As zeólitas da série ZSM-5 apresentaram os maiores valores de conversão em torno de 90% para as zeólitas de SAR 30 e 80 seguido de um ligeiro decréscimo para a ZSM-5 (280), cuja conversão foi igual a 77,2 %. A redução da conversão com o aumento do SAR parece ser um comportamento padrão para este catalisador e foi verificada nas condições estudadas anteriormente. O aumento significativo da pressão parcial de eteno beneficiou a conversão com estas amostras que atingiram valores elevados apesar da menor temperatura e tempo de contato.

A conversão para a zeólita BETA 25 foi igual a 4,6% e para a zeólita de SAR 40, 5,8% valores de conversão são menores que os alcançados nas demais condições o que é um indício da influência das condições reacionais para a conversão. Nesse caso a menor temperatura de reação juntamente com o maior acesso aos sítios ativos devido ao maior diâmetro de poros da zeólita BETA pode formar produtos com maior peso molecular, que eventualmente, bloqueiam os microporos dificultando a saída dos produtos e impacta diretamente nos valores de conversão, especialmente os

cristalitos localizados na superfície da zeólita resultando em uma baixa conversão mesmo com tempos reacionais baixos.

Tabela 7– Conversão de eteno ($p_{\text{Eteno}}=0,78$ atm; $T = 300$ °C; $\tau =0,082$ h $t= 5$ min)

Amostra	Conversão (%)
ZSM-5(30)	97,0
ZSM-5(80)	95,7
ZSM-5(280)	77,2
BETA(25)	4,6
BETA(40)	5,8
FER (20)	75,6
FER (55)	13,8
ZSM-22 (100)	3,1
ZSM-12 (200)	4,6

Fonte: O autor, 2024

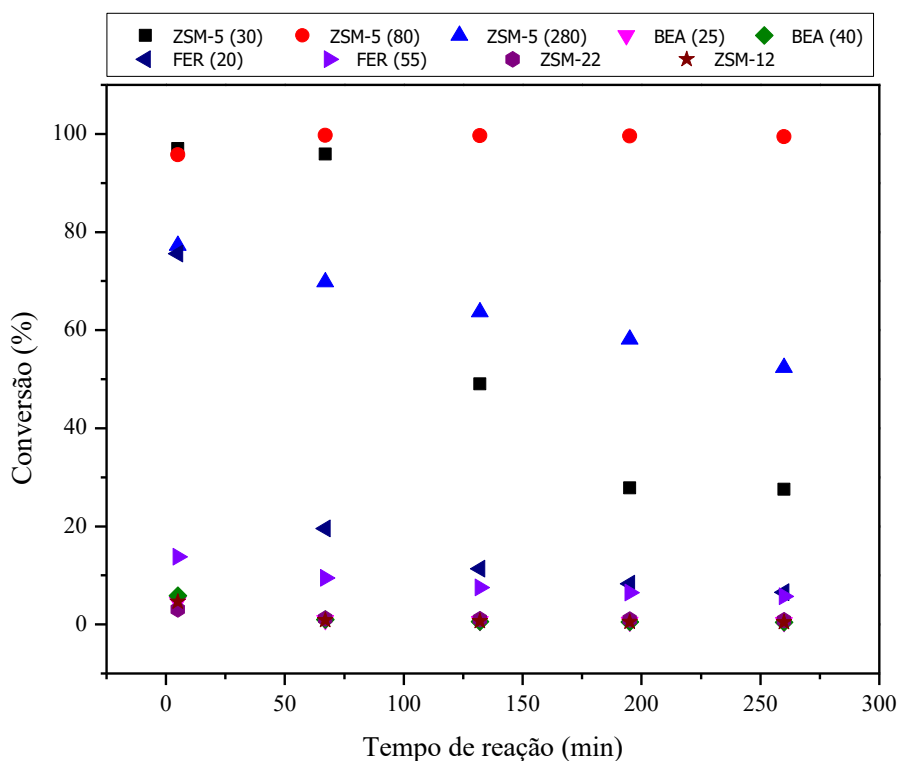
Para a FER verificou-se novamente o efeito da acidez, onde a conversão com FER (20) foi de 75,6% e 13,8 % com a FER(55).

As zeólitas de circulação unidimensional ZSM-22 e ZSM-12 apresentaram conversões baixas e menores que 5%. A menor conversão parece estar associada às variações nas condições reacionais.

3.2.3.2. Estabilidade do catalisador

A influência do tempo de reação na conversão e na estabilidade dos catalisadores foi avaliada após 265 minutos e pode ser vista na Figura 63.

Figura 63: Conversão durante 265 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,78 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,082 \text{ h}$)



Fonte: O autor, 2024

Entre as zeólitas da série ZSM-5 nota-se que a zeólita ZSM-5 (80) mantém o patamar de conversão durante todo o tempo reacional, comportamento já observado nas condições anteriores. Para os exemplares de SAR 30 e 280 há queda na conversão sendo mais acentuada para a ZSM-5(30). Este comportamento pode estar vinculado à maior concentração de sítios ácidos (938 mmol de NH_3) da ZSM-5(30) facilitando a ocorrência de reações paralelas que podem gerar coque e desativam o catalisador. Para esses catalisadores foi possível verificar um maior rendimento a compostos de maior peso molecular como C_9 e aromáticos BTX. A maior estabilidade da ZSM-5 (80) pode ter relação com o seu maior volume de mesoporos (0,091) quando comparado às zeólitas de SAR 30 (0,027) e 280 (0,024) o que pode influenciar em sua estabilidade, ao aumentar a acessibilidade aos sítios ácidos do catalisador devido a redução dos caminhos difusionais. Em catalisadores zeolíticos, em geral, o bloqueio de poros por deposição de coque é mais pronunciado em microporos que nos mesoporos (Diaz *et al.*, 2021).

As zeólitas FER de SAR 20 e 55 apresentaram o mesmo comportamento já verificado na condição 2, com maior desativação para a zeólita de SAR 20 que possui concentração de sítios ácidos igual a 1142 mmol de NH_3 quando comparada à FER de SAR 55 (524 mmol de NH_3). Este comportamento, mais uma vez, foi associado às diferenças na densidade de sítios ácidos dos materiais.

As zeólitas BETA de SAR 25 e 40, ZSM-22 e ZSM-12 apresentaram valores de conversão inferiores a 6% e se mantiveram estáveis durante os 265 minutos de reação, no entanto, como mencionado anteriormente a estabilidade pode ser atribuída à baixa conversão.

3.2.3.3. Rendimento aos produtos

O rendimento aos produtos para os diferentes catalisadores também foi avaliado. Para essa condição nota-se uma variação entre os principais produtos formados para diferentes tempos reacionais. O rendimento aos produtos para os diferentes catalisadores também foi avaliado. Para essa condição nota-se uma variação entre os principais produtos formados para diferentes tempos reacionais. A Figura 64 mostra o rendimento aos produtos para a zeólita ZSM-5 (30) ao longo do tempo reacional, onde observa-se uma mudança significativa dos produtos formados nos primeiros 5 minutos e após 65 minutos de reação. Este comportamento também foi percebido para os demais catalisadores e pode ser visto no Apêndice B. Tais variações podem indicar que para essa condição o tempo de 5 minutos não é suficiente para a estabilização e formação dos produtos de oligomerização. A partir de 65 minutos, apesar das modificações, a tendência de formação de produtos permanece a mesma. Um comportamento similar foi visto na reação de oligomerização de buteno utilizando a zeólita FER como catalisador. Quando essa reação foi conduzida a 100°C não foi possível detectar produtos nas primeiras 2h onde este comportamento foi associado ao período de enchimento dos microporos da zeólita. Após o período transiente a conversão de C_4 se estabilizou e em seguida diminuiu lentamente com o fluxo (Kim *et al.*, 2015). Ao comparar as Figuras 65 e 66 percebe-se a diferença entre os produtos obtidos para os diferentes tempos reacionais, para todos os catalisadores estudados.

Figura 64: Rendimento da zeólita ZSM-5 ao longo de 265 min de reação (pEteno = 0,78 atm; T = 300 °C; τ = 0,082 h)

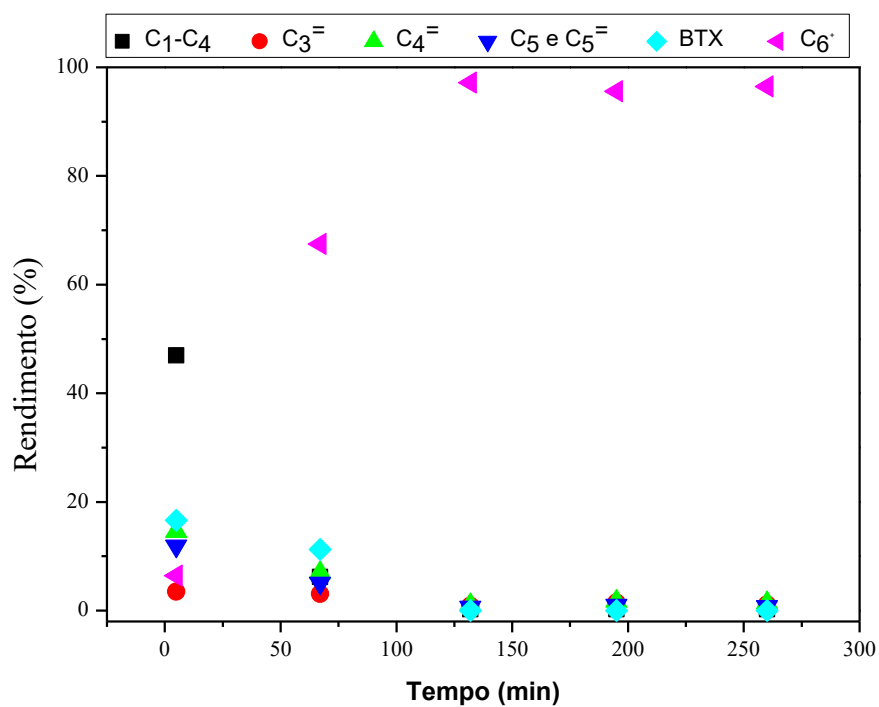
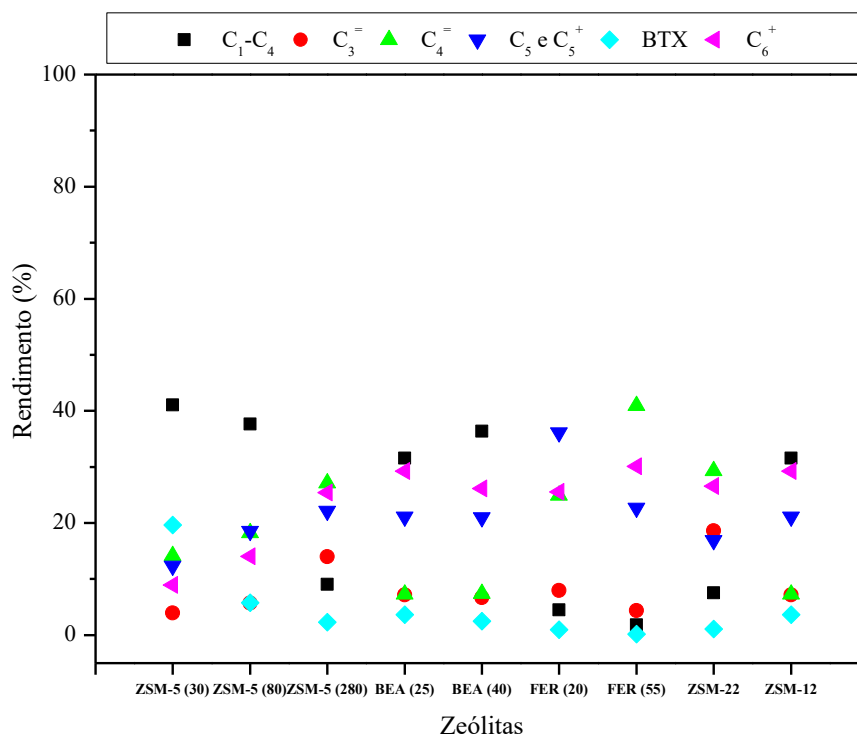
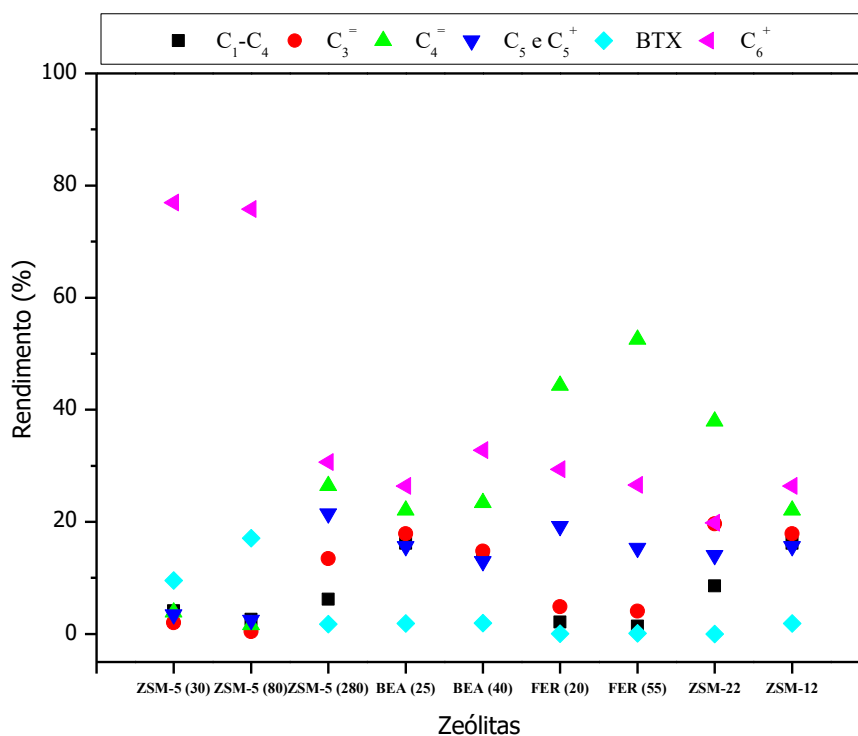


Figura 65: Rendimento aos produtos após 5 minutos (pEteno = 0,78 atm; T = 300 °C; τ = 0,082 h)



Fonte: O autor, 2024

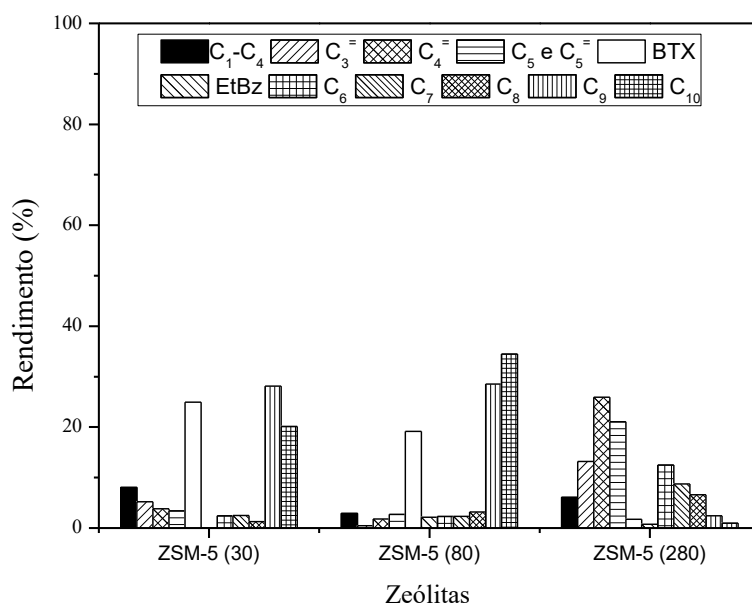
Figura 66: Rendimento aos produtos após 65 minutos (pEteno = 0,78 atm; T = 300 °C; τ = 0,082 h)



Fonte: O autor, 2024

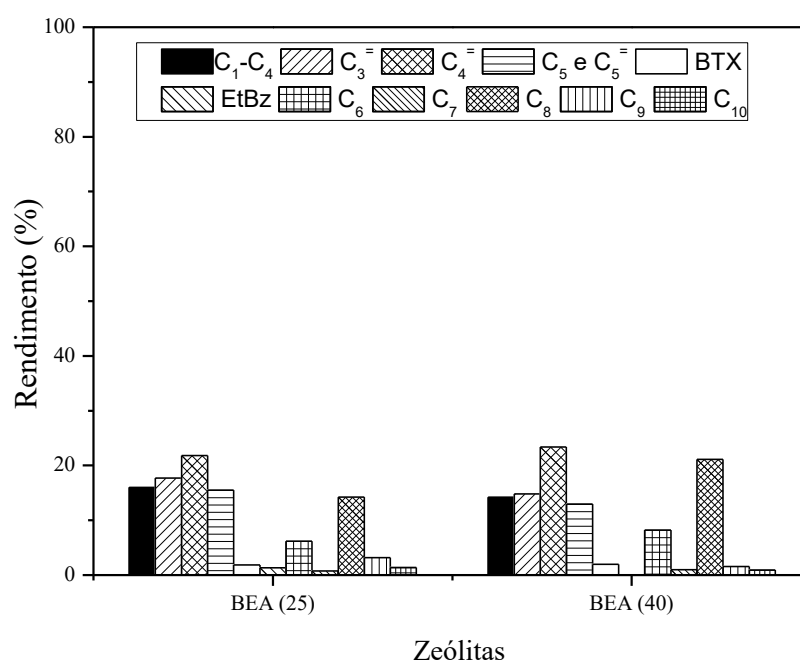
Para a maior parte dos catalisadores testados percebe-se a formação predominante de composto com 6 ou mais carbonos (C_6^+), que nesta condição reacional foram agrupados em C_6 , C_7 , C_8 , C_9 , C_{10}^+ , BTX e etilbenzeno, sendo a maior parte desses grupos formados por compostos aromáticos. As Figuras 67 a 70 apresentam o rendimento aos produtos após 65 minutos de reação para cada um dos catalisadores utilizados. Para as zeólitas FER (20), FER (55) e ZSM-22, o buteno é o principal produto formado o que parece estar relacionado com a estrutura porosa destes catalisadores.

Figura 67 – Rendimento aos produtos após 65 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,78 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 0,082 \text{ h}$) para as zeólitas ZSM-5



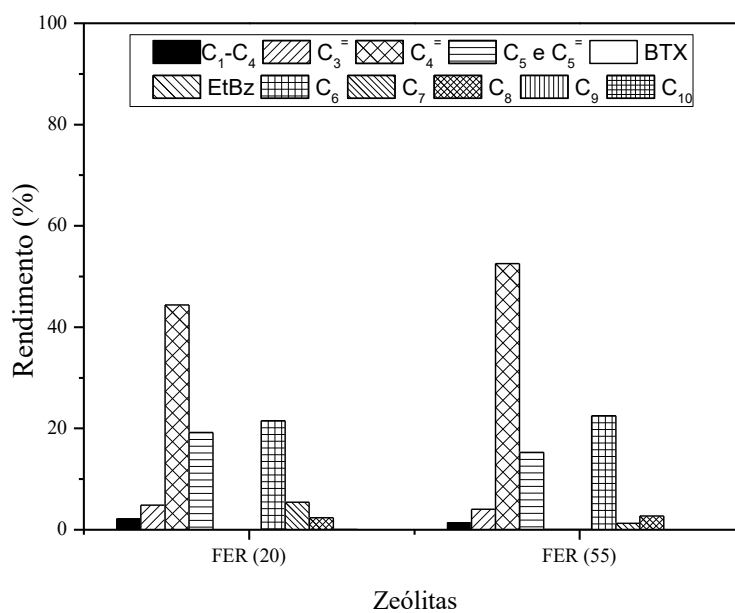
Fonte: O autor, 2024

Figura 68 – Rendimento aos produtos após 65 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,78 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 0,082 \text{ h}$) para as zeólitas BETA



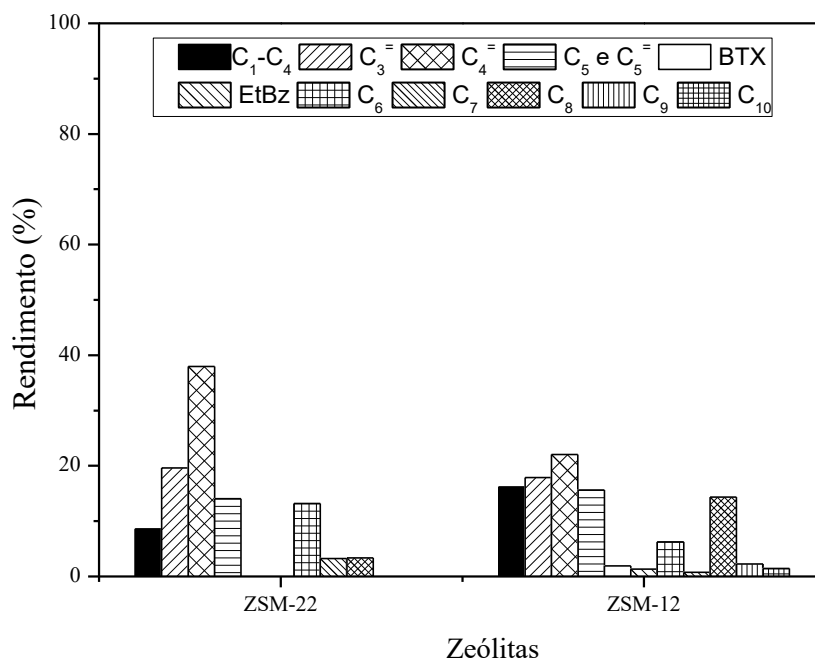
Fonte: O autor, 2024

Figura 69 – Rendimento aos produtos após 65 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,78 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 0,082 \text{ h}$) para as zeólitas FER



Fonte: O autor, 2024

Figura 70 – Rendimento aos produtos após 65 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,78 \text{ atm}$; $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$; $\tau = 0,082 \text{ h}$) para as zeólitas ZSM-22 e ZSM-12



Fonte: O autor, 2024

Nessa condição, para a zeólita ZSM-5 verifica-se que existem diferenças nos produtos formados dependendo do SAR. Para as amostras de SAR 30 e 80 há predominância na formação de C_{10}^+ , C_9 e BTX, com formação ligeiramente superior de C_{10}^+ para a ZSM-5 (80). Os principais produtos formados pela zeólita de SAR 280 são hidrocarbonetos de 4 e 5 carbonos. A formação de compostos de maior peso molecular para a zeólita ZSM-5 (80) foi atribuída à densidade e à força de sítios ácidos e ao volume de mesoporos. Ao mesmo tempo a zeólita ZSM-5 (280) que possui menor quantidade sítios ácidos, produz principalmente compostos de menor peso molecular. Os resultados mostram a importância da acidez no rendimento aos produtos para a zeólita ZSM-5. Para as reações de oligomerização de 1- buteno foram verificadas tendências semelhantes por Diaz *et al.* (2020).

Para a mesma condição reacional, utilizando zeólitas ZSM-5 de SAR 50 e zeólitas submetidas a tratamentos pós síntese tratadas com diferentes concentrações de NaOH em um estudo realizado por Wang *et al.* (2017) foi obtida uma mistura complexa de parafinas, olefinas, cicloalcanos e aromáticos variando entre 6 e 10 carbonos, denominada produtos líquidos. Neste caso, foi sugerido que tanto a conversão como o rendimento a produtos líquidos (C_6 , C_7 , C_8 , C_9 , C_{10}^+) estão fortemente correlacionados à acidez total e à quantidade de sítios ácidos fortes. Conforme a concentração de sítios fortes aumentou, maior foi a conversão e rendimento aos produtos líquidos indicando que estes sítios são mais favoráveis à reação de oligomerização de eteno.

Os principais produtos formados pelas zeólitas BETA de SAR 25 e 40 foram olefinas C_4^- . O rendimento aos demais produtos foi praticamente o mesmo, com uma diferença sutil no rendimento aos compostos C_8 que é ligeiramente superior para a zeólita de SAR 40. As propriedades ácidas desse material são semelhantes o que explica a existência de poucas diferenças nos produtos formados.

Apesar das diferenças na conversão as zeólitas FER de SAR 20 e 55 apresentaram praticamente a mesma distribuição de produtos, sinalizando que nessa condição a concentração total de sítios ácidos (1142 mmol de $NH_3 \cdot g^{-1}$ para SAR 20 e 524 mmol de $NH_3 \cdot g^{-1}$ para SAR 55) possui uma maior importância para a conversão que para o rendimento aos produtos. O maior rendimento obtido para a zeólita FER, independente do SAR, foi a compostos C_4^- o que pode ser efeito do confinamento dos poros, que segundo Chu *et al.*, (2012) tende a aumentar as taxas de dimerização de

eteno ao estabilizar os estados de transição iônicos. Os canais estreitos da zeólita FER podem limitar a quebra dos oligômeros formados, aumentando o rendimento a dímeros.

Para a reação de oligomerização de buteno a zeólita FER também mostrou alta seletividade para dímeros (Kim *et al.*, 2015). Na reação de oligomerização de pentenos foi exibida uma alta formação de decenos e baixa atividade para reações de craqueamento quando comparada a outras zeólitas testadas (MFI, FAU, BETA, MOR). A baixa taxa de craqueamento foi associada ao confinamento dos compostos C_{10} nos pequenos poros da zeólita FER (Kulkarni *et al.*, 2016).

Ao utilizar a zeólita FER (SAR 20 e 55) observa-se que o segundo produto com maior rendimento é o grupo formado por compostos com 6 carbonos que pode ter origem na trimerização do eteno, na reação do buteno formado com o eteno ou ainda por meio da dimerização de propeno. A formação de compostos com 5 carbonos, por sua vez está associada ao craqueamento assimétrico de octeno formando principalmente C_5^- e C_3^- .

Para as zeólitas unidimensionais ZSM-12 e ZSM-22 os principais compostos formados são olefinas C_4^- e C_3^- . Embora possuam diferenças significativas em relação a acidez total e força dos sítios ácidos as zeólitas unidimensionais apresentaram conversão e rendimento aos produtos semelhantes, salientando o papel da topologia na reação de oligomerização. Para esses catalisadores reações secundárias como ciclização, transferência de hidrogênio e aromatização não ocorreram nesta condição reacional, formando principalmente oligômeros de eteno.

A zeólita ZSM-22 apresenta um maior rendimento a compostos C_4^- , quando comparada a zeólita ZSM-12, seguido de C_3^- e C_6^+ . Para a zeólita ZSM-12 os principais produtos são C_4^- , C_3^- e C_8 , nesta ordem. Para a reação de conversão de n- butano constatou-se que o mecanismo dimerização – craqueamento e a formação de intermediários C_8 volumosos dependia não só da acidez, mas também da topologia das zeólitas (Wang *et al.*, 2019).

O fato dos canais da zeólita ZSM-12 serem maiores, facilita a difusão das moléculas de buteno já formadas, bem como seu acesso aos sítios ativos do catalisador, além de possibilitar a formação de intermediários mais volumosos, o que consequentemente aumenta o rendimento a compostos C_8 , quando comparada a zeólita ZSM-22 que possui canais mais estreitos e apresenta maior rendimento a C_6 que pode ter origem na trimerização do eteno ou não dimerização do propeno já formado. Como

os valores de conversão são próximos é possível deduzir que as diferenças no rendimento aos produtos estão associadas às propriedades e topologia dos catalisadores

Ao comparar os produtos formados pelas zeólitas tridimensionais ZSM-5 e BETA observa-se que há uma menor quantidade de produtos com mais de 8 carbonos formados pela zeólita BETA do que para a ZSM-5, este fato pode estar relacionado ao bloqueio dos microporos. A literatura aponta que na zeólita BETA apesar do maior acesso dos reagentes aos sítios ativos devido a sua abertura de canais (12MR), os produtos oligoméricos podem ter dificuldade de sair dos microporos bloqueando os canais e aumentando a desativação (Moon *et al.*, 2018). A dificuldade de saída de produtos oligoméricos pode explicar o maior rendimento de compostos de menor peso molecular. No entanto devido aos diferentes valores de conversão obtidos não se pode afirmar que essa seja a única razão para as diferenças entre o rendimento dessas zeólitas.

As zeólitas BETA (25) (3D, 12MR) e ZSM-12 (1D, 12MR) possuem, além da topologia, valores de SAR bastante diferentes. A principal semelhança entre elas é o tamanho da abertura dos canais. Apesar disso, nessa condição, apresentaram o mesmo valor de conversão e distribuição de produtos similar formando principalmente C_4^- , C_3^- e C_5^- . Este fato pode indicar que a baixa disponibilidade de sítios ácidos para a zeólita ZSM-12 não foi determinante para o rendimento aos produtos e que há influência direta da abertura dos canais 12 MR nos produtos formados. Apesar das semelhanças, para a zeólita unidimensional ZSM-12 uma maior quantidade de compostos C_8 é formada.

Em muitos casos a comparação dos rendimentos aos produtos entre catalisadores de diferentes topologias é de difícil avaliação pois além das características únicas de catalisador o rendimento pode ser influenciado pelo nível de conversão obtido.

3.2.4 Isoconversão

Como forma de eliminar a influência da conversão sobre o rendimento aos produtos as zeólitas comerciais ZSM-5 (SAR = 30, 80, 280), BETA (SAR = 25, 40), FER (SAR = 20, 55) e as zeólitas sintetizadas ZSM-22 (SAR = 100) e ZSM-12 (SAR = 200) foram avaliadas também em condições de isoconversão (10%). Essa condição foi escolhida pois nesse patamar é possível desprezar os efeitos dos diferentes níveis de

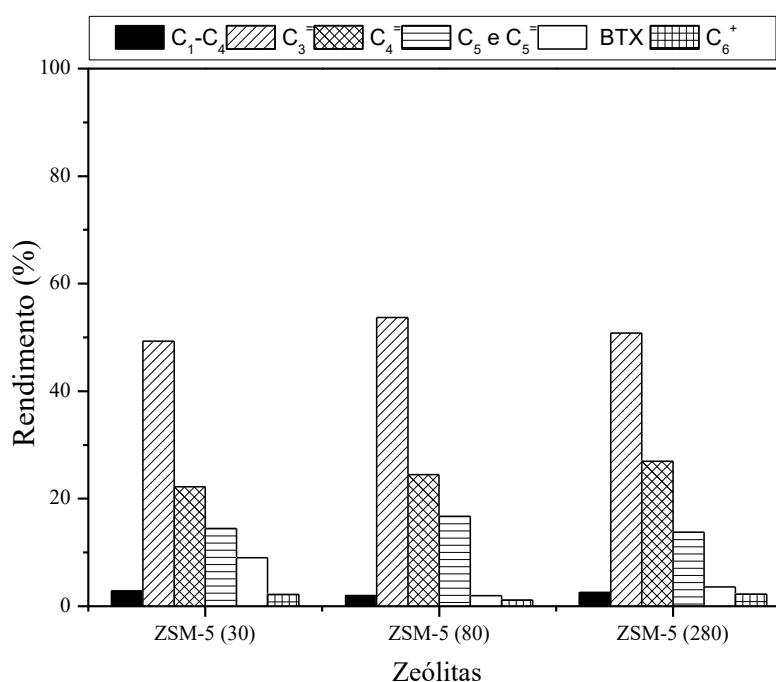
conversão e da deposição de coque, permitindo uma melhor comparação entre os diferentes materiais estudados.

As reações foram conduzidas a 500 °C por 265 minutos, com pressão parcial de eteno igual a 0,12 atm, o tempo de contato foi controlado variando a massa de catalisador de forma que a conversão de eteno fosse próxima a 10%.

3.2.4.1. Rendimento aos produtos

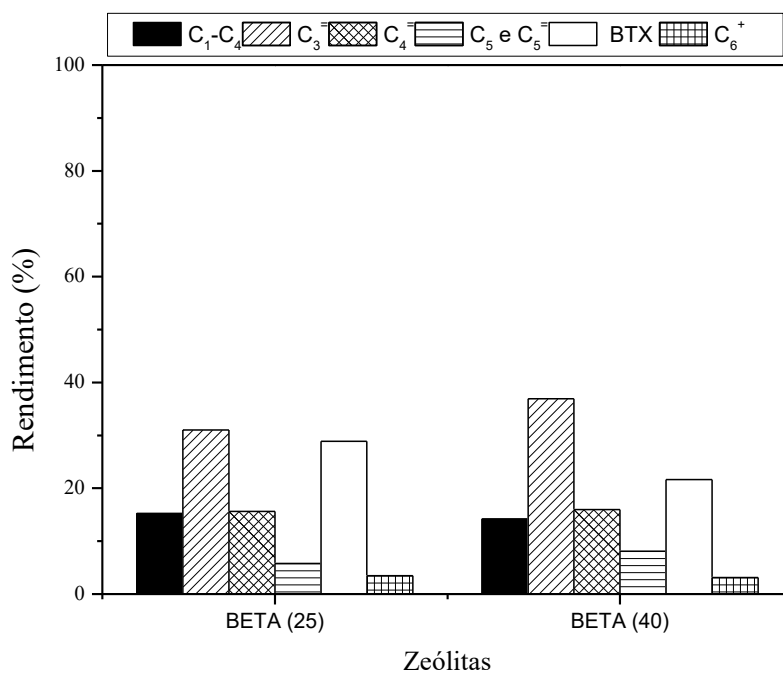
No que diz respeito ao rendimento aos produtos após 5 minutos de reação, foi possível verificar que os produtos variam de acordo com o catalisador utilizado (Figuras 71 a 74). As zeólitas ZSM-5, BETA e ZSM-12 produziram propeno como produto principal. Enquanto para as zeólitas FER e ZSM-22 os butenos foram os produtos principais. Estas informações indicam que a topologia das zeólitas é importante para a formação dos produtos.

Figura 71 – Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ °C}$, $\tau = 0,15\text{h}$) para as zeólitas ZSM-5



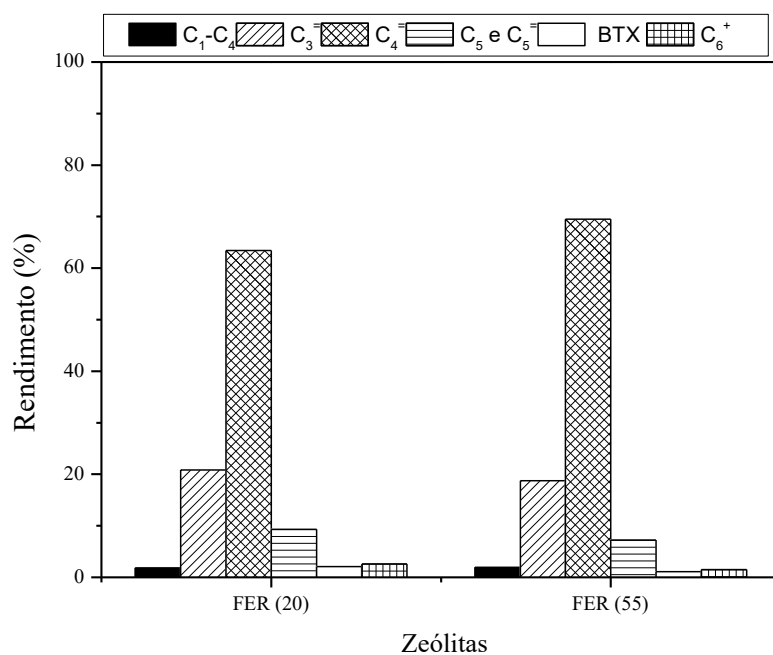
Fonte: O autor, 2024

Figura 72 – Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$) para as zeólitas BETA



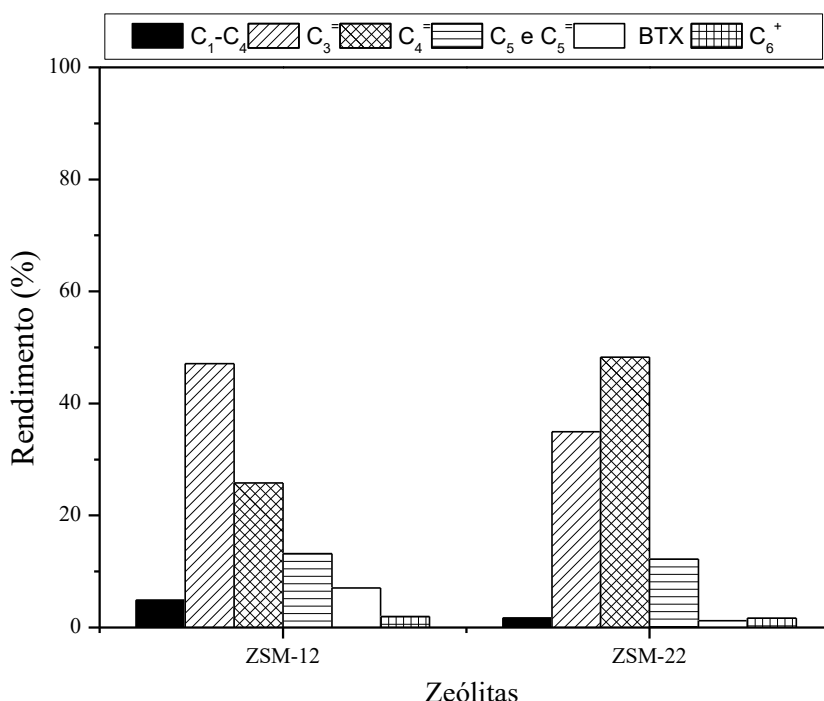
Fonte: O autor, 2024

Figura 73 – Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$) para as zeólitas FER



Fonte: O autor, 2024

Figura 74 – Rendimento aos produtos após 5 minutos de reação ($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$) para as zeólitas ZSM-22 e ZSM-12



Fonte: O autor, 2024

Para as zeólitas ZSM-5 (3D; 10MR), BETA (3D; 12MR) e ZSM-12 (1D;12MR) o propeno foi o principal produto formado. As três zeólitas apresentam canais de dimensões similares e mesmo no caso da zeólita na qual a circulação das moléculas é unidimensional, a dimensão dos poros permite a formação de produtos maiores, como butenos, pentenos e aromáticos (BTX).

Ao conduzir a reação com as zeólitas FER (2D; 10MR e 8MR) e ZSM-22 (1D; 10MR) o produto principal foi o buteno. A zeólita FER apresenta dois sistemas de canais, no entanto, a dimensão do canal $0,35 \times 0,48 \text{ nm}$ restringe a circulação do eteno (diâmetro cinético do eteno = $0,416 \text{ nm}$), de modo que a circulação das moléculas é unidimensional. Além dos butenos, são formados também propeno e pentenos, pequenas quantidades de BTX, parafinas e uma fração C_6^+ . A zeólita ZSM-22 apresentou o mesmo perfil de produtos que a zeólita FER.

A influência do SAR das zeólitas no rendimento aos produtos também foi avaliada. Para as zeólitas da série ZSM-5 os produtos formados bem como sua

distribuição são muito semelhantes, a exceção da zeólita ZSM-5 (30) que apresentou uma maior quantidade de BTX. Para as zeólitas BETA com SAR igual a 25 e 40, observa-se apenas uma diminuição da quantidade de BTX para a zeólita de maior SAR. As zeólitas FER com razões SAR igual a 20 e 55 mostravam a mesma distribuição dos produtos. Estas informações revelam que para essas zeólitas a relação SAR não influenciou de maneira relevante os produtos formados e o rendimento. Ao comparar os resultados obtidos observa-se uma influência significativa da topologia dos catalisadores no tipo de produto formado.

Ao desprezar o efeito da conversão é possível comparar o rendimento aos produtos dos diferentes materiais testados. Para as zeólitas tridimensionais ZSM-5 (10 MR) e BETA (12 MR) o principal produto formado é o propeno, porém em quantidades diferentes sendo 50% para a ZSM-5 e 30% para a BETA. Em seguida está o rendimento a buteno nas zeólitas ZSM-5 e a compostos aromáticos (BTX) quando a reação foi conduzida com a zeólita BETA, onde também foi observada a formação de parafinas.

Os poros grandes da zeólita BETA oferecem espaço suficiente para estados de transição volumosos das reações de transferência de hidrogênio, alquilação e aromatização de olefinas leves, favorecendo a formação de compostos aromáticos e parafinas. Por outro lado, a estrutura tridimensional com poros retos e senoidais da zeólita ZSM-5, juntamente com sua menor abertura de poros facilitando a formação de compostos lineares como as olefinas (Kulkarni *et al.*, 2016; Coelho *et al.*, 2013).

O rendimento a dímeros e trímeros de eteno foi semelhante para as zeólitas ZSM-5 e BETA. O desempenho desses mesmos catalisadores foi verificado por Wulfers; Lobo (2015) na reação de oligomerização de 1- buteno a seletividade para dímeros foi mais alta e para trímeros mais baixa quando a reação foi catalisada pela zeólita ZSM-5. Nesse caso concluiu-se que as zeólitas de poros grandes produzem oligômeros mais pesados, mas esse benefício foi atenuado pela desativação onde os poros da zeólita se enchiam facilmente com oligômeros de buteno.

Ao contrário das zeólitas tridimensionais, a zeólita FER foi responsável pela produção predominante de buteno, independentemente do SAR. Este comportamento também foi visto por Seo *et al.* (2016) na reação de isomerização de buteno, onde as zeólitas bidimensionais FER e HEU, formadas por canais 10 MR conectados com canais 8 MR, se mostraram mais seletivas à isobuteno quando comparadas às zeólita ZSM-5 (10 MR) e BETA (12MR) cujos principais produtos formados foram C_3 e C_5^- ,

indicando que a estrutura do material possui um papel importante na formação dos produtos.

A zeólita FER se mostrou ativa para a reação de oligomerização de propeno sob pressão atmosférica apesar da abertura de poros restrita, o que foi visto por Pereira *et al.* (2017). Os canais estreitos desta zeólita, limitam o craqueamento dos oligômeros C_6 formados, favorecendo a formação de compostos mais pesados. Nesta reação ao comparar os produtos formados pela zeólita FER e pela ZSM-5 observou-se que com a FER o C_6 foi convertido em C_3^- , mas ao utilizar a zeólita ZSM-5 o craqueamento formou olefinas de 2, 3 e 4 carbonos.

Um comportamento análogo foi verificado na reação de oligomerização de penteno realizada por Kulkarni *et al.* (2016) em fase líquida a 200°C, na qual, as zeólitas ZSM-5, BETA, FAU e MOR mostraram atividade para as reações de oligomerização e isomerização seguida do craqueamento dos dímeros formados. Nas mesmas condições a zeólita FER mostrou alta seletividade para dímeros com pouco craqueamento quando comparada aos demais materiais.

De um modo geral, a zeólita FER tem sido mencionada como mais seletiva a olefinas leves quando comparada às zeólitas tridimensionais como a ZSM-5, esse fato está diretamente associado aos seus canais unidimensionais e poros estreitos que limitam não só o tamanho dos oligômeros como também o craqueamento dos oligômeros formados.

Foi observado um comportamento semelhante para as zeólitas unidimensionais ZSM-22 (10MR) e ZSM-12 (12MR). Os principais produtos formados foram as olefinas C_3^- e C_4^- , porém, a zeólita ZSM-22 formou principalmente buteno, enquanto para a zeólita ZSM-12 a principal olefina formada foi o propeno, para este material constata-se também um maior rendimento a compostos aromáticos, o que pode estar relacionado ao seu maior sistema de canais.

Na conversão de metanol utilizando as zeólitas unidimensionais ZSM-22, ZSM-12 e EU-1, Catizzone *et al.* (2017) constataram um maior rendimento a compostos aromáticos para a zeólita ZSM-12 enquanto a zeólita ZSM-22 apresentou um maior rendimento a olefinas C_3^- e C_4^- . Foi verificado ainda que entre os materiais testados a zeólita ZSM-12 apresentou o maior rendimento a propeno (11%), seguido da zeólita EU-1 (10%) e ZSM-22 (2%).

Os principais produtos formados pela zeólita ZSM-22 foram buteno e propeno, os mesmos obtidos para a zeólita FER. O comportamento análogo desses catalisadores

pode estar associado tanto à dimensão dos canais, visto que as duas zeólitas possuem canais formados por anéis de 10 membros, como a estrutura unidimensional pois como mencionado anteriormente, embora possua estrutura bidimensional o comportamento da zeólita FER se assemelha ao de estrutura unidimensional. Os poros tubulares destas zeólitas impõem a formação preferencial de compostos lineares estreitos e oligômeros monoramificados. Na reação de oligomerização de propeno, nas condições tipicamente usadas em processos industriais com catalisadores tubulares de abertura 10 MR os principais produtos formados foram dímeros, trímeros e tetrâmeros (Martens *et al.*, 2005).

No estudo da conversão de eteno em propeno utilizando diferentes catalisadores, as zeólitas unidimensionais 10 MR apresentaram a maior seletividade a buteno e propeno (70% e 66%, respectivamente) quando comparadas as zeólitas tridimensionais cuja seletividade a propeno foi aproximadamente 28% e 33% para butenos. Esses resultados foram considerados indicativos da importância das restrições espaciais nos vazios intercristalinos para a formação de propeno e butenos, o que também é refletido na formação de outros produtos como as parafinas e aromáticos que são reduzidos em sistemas unidimensionais (Follmann; Ernst, 2016).

O aumento da dimensionalidade e da abertura de poros resulta numa maior seletividade a aromáticos e parafinas, ao facilitar a ocorrência de reações como transferência de hidrogênio e desidrociclicização. O que pôde ser visto ao comparar a quantidade desses compostos entre as zeólitas unidimensionais ZSM-22 e ZSM-12 e tridimensionais ZSM-5 e BETA, na condição reacional estudada.

Ao examinar o desempenho das zeólitas de abertura de poros 12 MR, ou seja, a zeólita unidimensional ZSM-12 e a zeólita tridimensional BETA com SAR 25 e 40, observou-se uma distribuição de produtos similar, onde a principal diferença foi a maior formação de compostos aromáticos BTX e parafinas quando a reação foi conduzida na presença das zeólitas tridimensionais, o que aponta mais uma vez a importância da estrutura das zeólitas nos produtos formados.

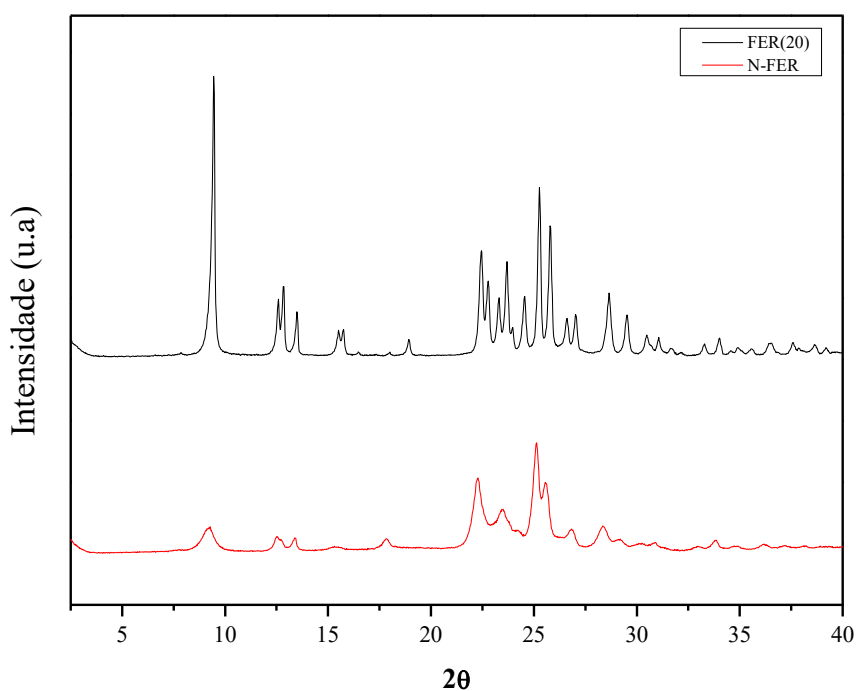
4. FERRIERITA NANOCRISTALINA (N-FER)

4.1. Caracterização físico-química dos catalisadores

4.1.1. Estrutura Cristalina

A estrutura cristalina das zeólitas foi analisada a partir da difratometria de raios X. Os difratogramas das zeólitas estão apresentados na Figura 75. Ao comparar os picos de difração da zeólita nanocrystalina (N-FER) com o da zeólita de referência (FER(20)) observa-se que foram obtidos picos característicos da ferrierita, porém para a N-FER nota-se a presença de picos alargados e menos intensos, que sugerem a presença de cristais menores.

Figura 75 – Difratogramas de raios X: FER (20) e N-FER



Fonte: O autor, 2024

4.1.2 Composição química global e da rede cristalina

A espectroscopia de emissão ótica por plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foi utilizada para determinar a composição química das zeólitas. Os valores de SAR obtidos estão apresentados na Tabela 7. Através da análise por MAS NMR de ^{27}Al foi avaliada a presença de espécies de alumínio extra rede (ALER), e a partir da presença dessas espécies associada ao valor de SAR global foi possível calcular o SAR da rede (Tabela 7).

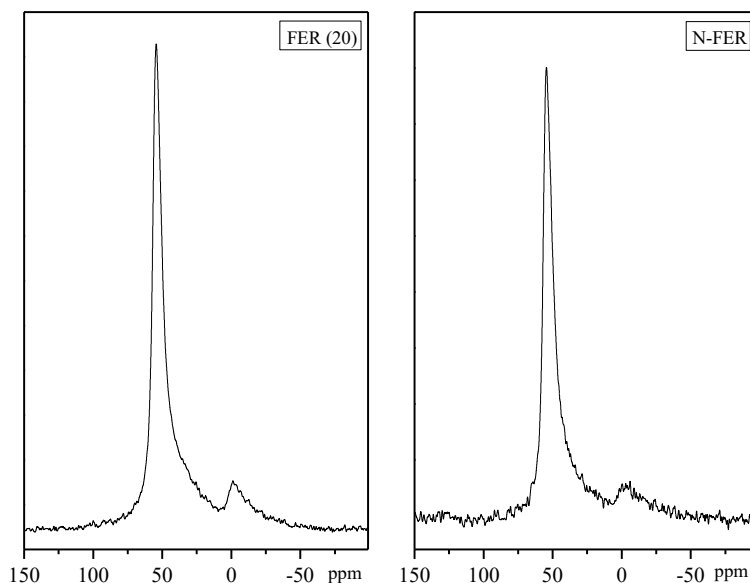
Tabela 7 - Composição química das zeólitas de referência e nanocristalina

Amostra	SAR nominal/gel	Si (%)	Al (%)	SAR	SAR rede
FER (20)	20	36,9	4,1	17	19
N-FER	30	42,2	3,3	24	26

Fonte: O autor, 2024

Os resultados das análises de MAS NMR de ^{27}Al mostraram que poucas alterações no ambiente químico do Al ocorreram com a introdução do surfactante no gel de síntese da forma nanocristalina, como pode ser visto na Figura 76. Além do Al em coordenação tetraédrica (50 ppm), os dois materiais apresentam Al em coordenação octaédrica caracterizado por um pico em torno de 0 ppm. A presença de espécies intermediárias, isto é alumínios penta coordenados (Al^{V}) ou tetraédricos distorcidos ($\text{Al}^{\text{IV}*}$), pode ser sugerida pela presença de um ombro observado entre 20 e 50 ppm.

Figura 76 – Espectros de MAS- NMR de ^{27}Al das zeólitas FER e NFER



Fonte: O autor, 2024

4.1.3. Análise textural

As propriedades texturais como área específica, volume de microporos e de mesoporos foram obtidas através da adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ e estão apresentadas na Tabela 8.

Ao comparar a zeólita N-FER com a zeólita de referência foi possível observar diferenças importantes nas propriedades texturais. Como esperado, a análise textural mostra um aumento significativo na área externa e no volume de mesoporos da N-FER em comparação com a FER (20). A avaliação da isoterma (Apêndice A) mostra um crescimento assintótico do volume de N_2 adsorvido quanto $p/p_0 \rightarrow 1$ o que sugere ser a zeólita formada por pequenos cristais (Guisnet e Ramoa Ribeiro, 2004) e que o elevado volume de mesoporos possa estar relacionado ao preenchimento do espaço entre os pequenos cristalitos com o adsorbato condensado.

Tabela 8- Caracterização textural das amostras estudadas

Amostra	Área específica ^(a) (m ² g ⁻¹)	Área externa (m ² g ⁻¹)	Área de microporos (m ² g ⁻¹)	Volume de microporos ^(b) (cm ³ g ⁻¹)	Volume mesoporos ^(c) (cm ³ g ⁻¹)
FER (20)	311	15	295	0,141	0,016
NFER	440	239	201	0,095	0,343

Legenda:(a) BET;(b) t-plot;(c) método BJH (17-400Å)

Fonte: O autor, 2024

4.1.4. Propriedades ácidas

4.1.4.1. Dessorção a temperatura programada de NH₃

A densidade de sítios ácidos, correspondente a amônia quimiossorvida, bem como as porcentagens relativas dos sítios ácidos fracos e fortes presentes na FER (20) e N-FER estão apresentadas na Tabela 9. Os perfis de dessorção de amônia obtidos para cada material podem ser visualizados nas Figuras 77 e 78.

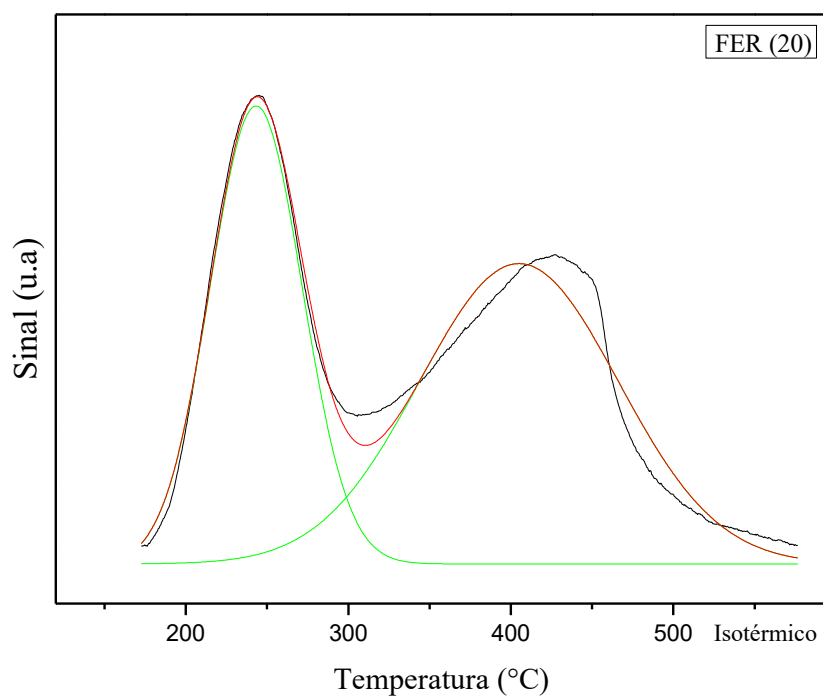
Observa-se que a quantidade de amônia adsorvida pela zeólita nanocristalina é inferior à adsorvida pela FER(20), o que pode estar refletindo o maior SAR da zeólita nanocristalina (menor teor de alumínio). No entanto, a zeólita nanocristalina apresenta um percentual levemente maior de sítios fortes.

Tabela 9 - Densidade total e distribuição de força ácida dos sítios presentes nas amostras FER e N-FER

Amostra	Densidade total de sítios ácidos (mmol NH ₃ g ⁻¹)	Sítios fracos		Sítios fortes	
		T (°C)	%	T (°C)	%
FER (20)	1142	243	41,3	405	58,7
N-FER	945	239	36,9	415	63,1

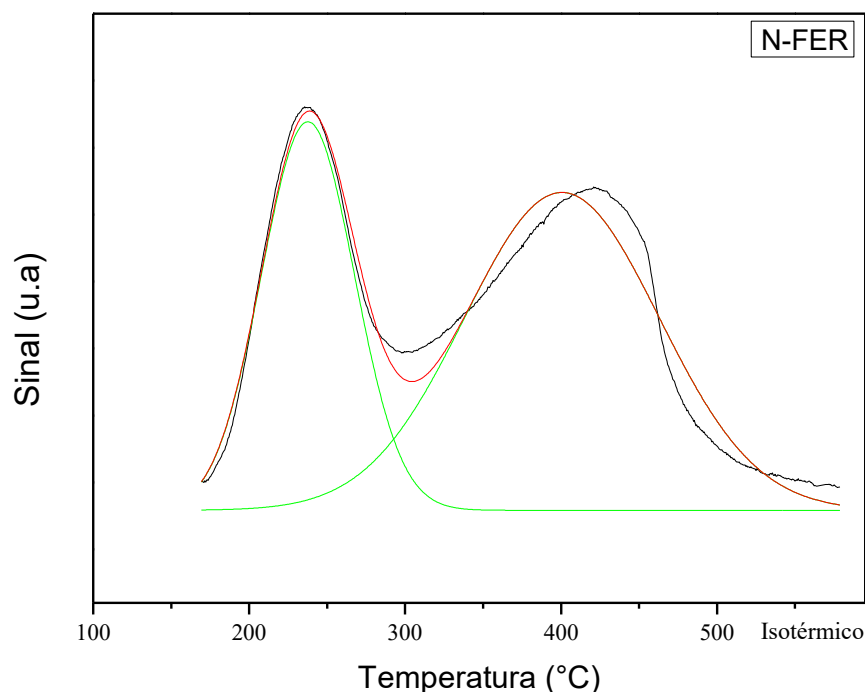
Fonte: O autor, 2024

Figura 77 – Dessorção de NH₃ – FER



Fonte: O autor, 2024

Figura 78 – Dessorção de NH_3 – N-FER



Fonte: O autor, 2024

4.1.4.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com adsorção de piridina

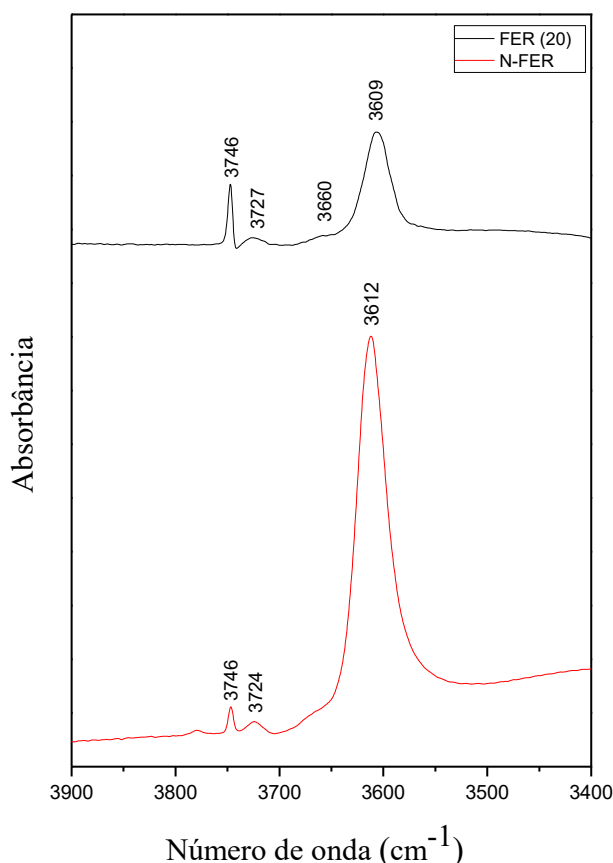
As propriedades ácidas das zeólitas, assim como a sua estrutura porosa, afetam diretamente o desempenho catalítico das zeólitas. Através da espectroscopia no infravermelho foi possível identificar o tipo de hidroxilas ácidas presentes no material ao comparar os espectros antes e depois da adsorção de piridina na região compreendida entre $3800\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$. A Figura 79 mostra os espectros obtidos.

Para as zeólitas FER (20) e N-FER foram observadas praticamente as mesmas bandas em cerca de 3610 cm^{-1} ; 3725 cm^{-1} e 3746 cm^{-1} . A banda em 3610 cm^{-1} está associada às hidroxilas ligadas em ponte do tipo $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$ relacionadas aos sítios ácidos de Brønsted, a banda em 3740 cm^{-1} corresponde às hidroxilas presentes nos

grupos silanol (Si-OH), enquanto a banda em 3725 cm^{-1} está possivelmente associada à presença de grupos silanol que formam os ninhos de hidroxilas (Sousa, 2013). Ambas as zeólitas apresentam, ainda, um ombro em 3660 cm^{-1} e está relacionado à presença de espécies de Al extra-rede (ALER).

Em relação à intensidade das bandas, verifica-se maior intensidade da banda localizada em 3610 cm^{-1} para a zeólita N-FER, sugerindo um incremento na quantidade de sítios ácidos de Brønsted com a redução do tamanho dos cristais. Considerando-se que as medidas por TPD de NH_3 indicaram uma menor densidade de sítios ácidos para a N-FER, a banda mais intensa observada para os sítios ácidos de Brønsted nesta zeólita pode estar relacionada com a maior acessibilidade a esses sítios em função do menor tamanho dos cristais.

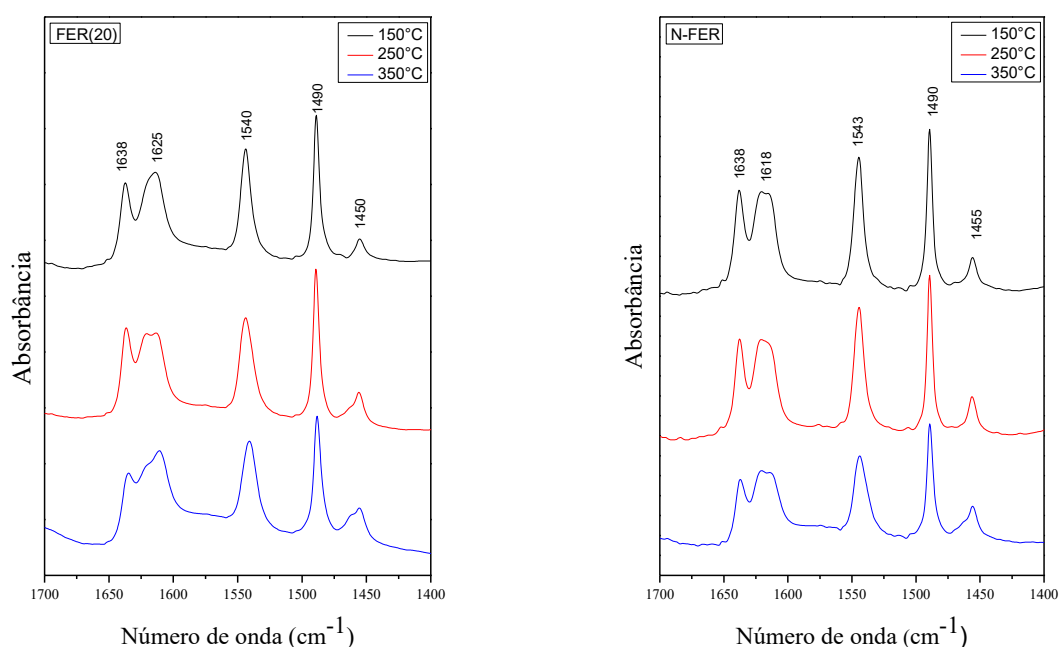
Figura 79 - Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina FER e N-FER



Fonte: O autor, 2024

Os espectros de infravermelho após a adsorção de piridina, na faixa de números de onda entre 1400 e 1700 cm^{-1} são observados na Figura 60, onde é possível identificar as bandas associadas aos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Em 1540 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} as bandas correspondem à piridina adsorvida em sítios ácidos de Brønsted (íons piridínio) e em 1450 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} à piridina adsorvida em sítios de Lewis. Por fim, em 1490 cm^{-1} identifica-se a banda referente à adsorção da piridina nos dois tipos de sítios.

Figura 80 - Análise por espectrometria no infravermelho com adsorção de piridina – FER(20) e N-FER



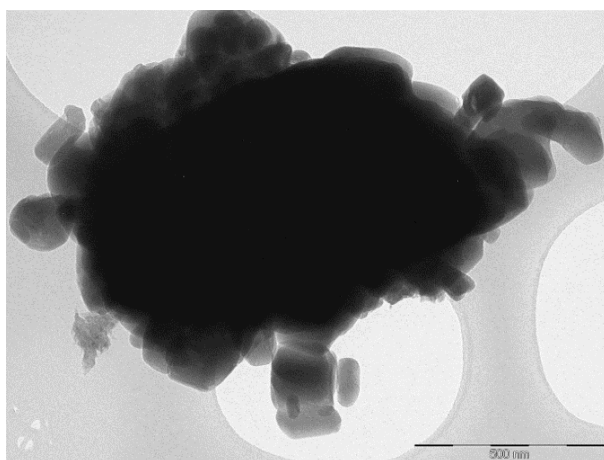
Fonte: O autor, 2024

Para ambas as zeólitas verifica-se que, com o aumento da temperatura, há uma redução leve na intensidade da banda localizada em 1540 cm^{-1} , relativa aos sítios ácidos de Brønsted, indicando que ambas apresentam um número importante de sítios de Brønsted capazes de reter a piridina a temperaturas superiores a 350 °C. Para os sítios de Lewis (banda a 1450 cm^{-1}), a tendência parece ser inversa. Este fato sugere uma ligeira redução na relação B/L para as duas zeólitas.

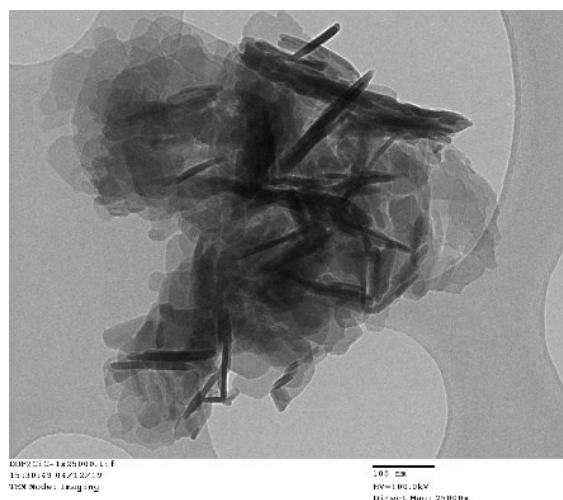
4.1.5. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para estudar a morfologia das zeólitas e para calcular o tamanho dos cristais e pode ser vista na Figura 81.

Figura 81 - Microscopia eletrônica de transmissão da zeólitas FER e N-FER



(a) FER (20)



(b) N-FER

Fonte: O autor, 2024

As micrografias de transmissão mostram que os cristais obtidos na zeólita N-FER são menores que os da zeólita FER(20). Ao calcular o tamanho de partículas através do programa TpsDig2 o tamanho médio dos cristais para a zeólita N-FER foi de 20 nm, enquanto o tamanho médio para a zeólita FER (20) foi igual a 120 nm, mostrando que a síntese com adição de surfactantes foi eficiente para produzir catalisadores com cristais nanométricos.

4.2. Avaliação catalítica

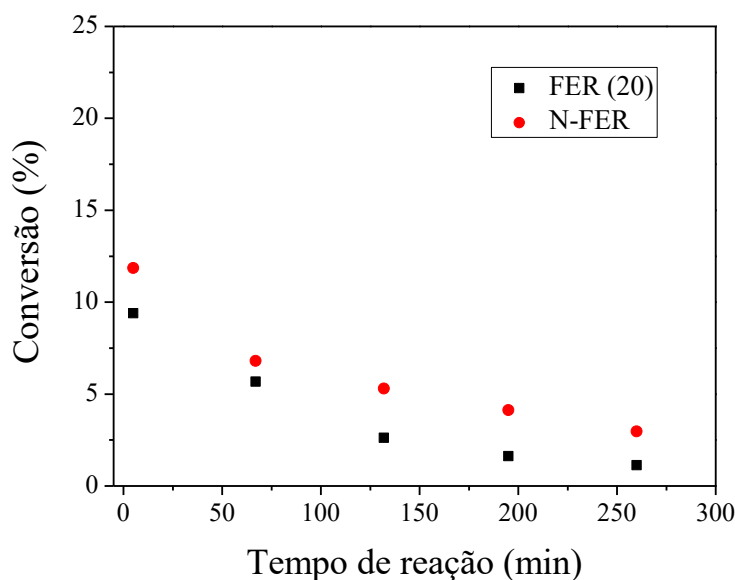
O desempenho da zeólita N-FER foi avaliado tendo a zeólita FER (20) como referência em condições previamente estabelecidas, aqui denominadas Condição 1 ($T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{eteno}} = 0,12\text{ atm}$. $\tau = 0,15\text{ h}$), Condição 2 ($T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{eteno}}=0,35\text{ atm}$. $\tau=0,2\text{ h}$) e Condição 3 ($T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{eteno}}=0,38\text{ atm}$. $\tau=0,082\text{ h}$) utilizadas na etapa anterior do presente trabalho quando foram comparadas as zeólitas com diferentes topologias. As duas zeólitas foram também avaliadas em isoconversão ($\pm 10\%$), na Condição 1, como forma de desprezar a influência da conversão sobre o rendimento aos produtos.

4.2.1. Condição 1

4.2.1.1. Conversão

A Figura 82 apresenta a conversão ao longo de 265 min de reação para as zeólitas FER (20) e N-FER. Nessa condição observa-se que os dois materiais apresentam conversões similares ao longo de toda a reação, sendo as conversões iniciais inferiores a 15 %. Nota-se também que ambas as zeólitas apresentam desativação, mostrando um comportamento similar para cristais nanométricos e micrométricos.

Figura 82 – Conversão durante 265 min de reação FER (20) e N- FER (pEteno = 0,12 atm; T = 500 °C, τ =0,15h)



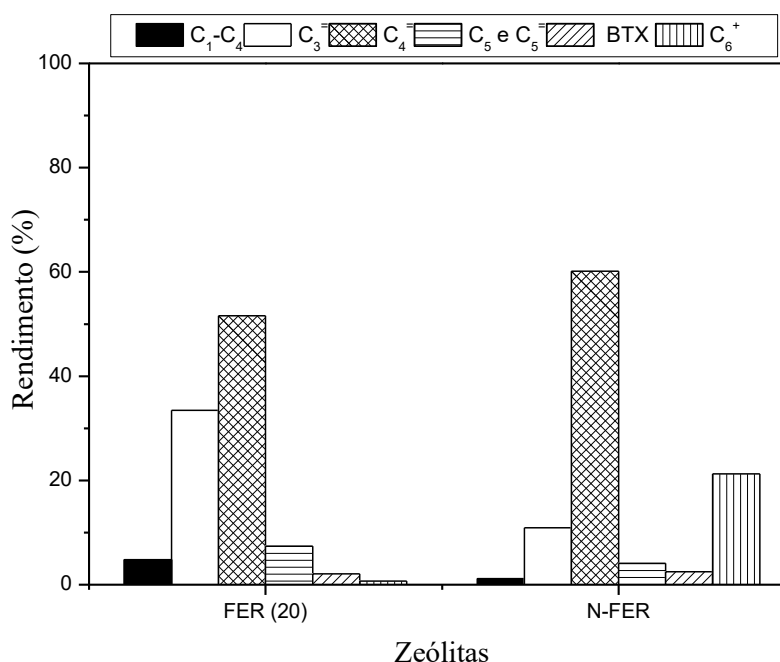
Fonte: O autor, 2024

4.2.1.2. Rendimento aos produtos

A Figura 83 apresenta o rendimento aos produtos para as zeólitas estudadas após 5 min de reação. Observa-se que embora apresentem conversões semelhantes, algumas diferenças são notadas na distribuição de produtos, particularmente com relação ao propeno e aos C_6^+ .

A zeólita N-FER tem rendimento a butenos igual a 61%, superior ao apresentado pela zeólita FER (20) que possui 51%. O rendimento a compostos com 6 ou mais carbonos também é superior para a zeólita N-FER. Para a zeólita FER(20) observa-se um rendimento considerável a propeno, o que não é visto para a zeólita nanocristalina. Duas rotas reacionais, favorecidas pela maior densidade de sítios ácidos da FER(20), poderiam explicar estes resultados: (i) o favorecimento à reação do eteno com as espécies de carbeno intermediárias, que não sofre restrições estéricas, e formaria diretamente o propeno; (ii) o craqueamento dos oligômeros C_6^+ (Figura 4).

Figura 83 - Rendimento aos produtos após 5 min de reação FER (20) e N-FER (pEteno = 0,12 atm; T = 500 °C, τ =0,15h)



Fonte: O autor, 2024

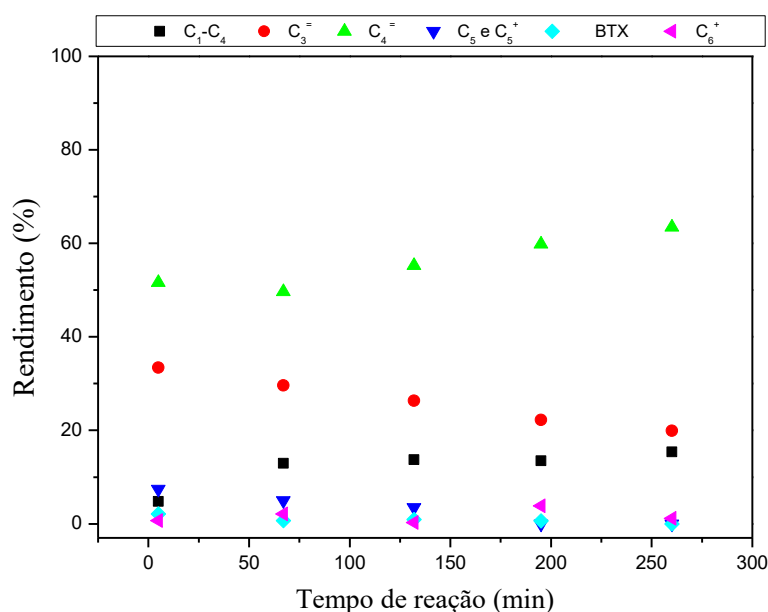
Embora seja pequeno nos dois catalisadores, o rendimento a parafinas é maior na zeólita FER(20), o que possivelmente ocorre devido às diferenças nas propriedades dos catalisadores que influenciam na ocorrência das reações paralelas que dão origem a esses compostos. Nas reações de conversão de eteno, as parafinas são geralmente formadas pelas reações de transferência de hidrogênio juntamente com os compostos aromáticos e pelas reações de hidrogenação de olefinas, que utilizam o hidrogênio liberado no meio reacional pelas reações de desidrociclicização. De acordo com Lin *et al.* (2014), uma evidência do tipo de reação que forma aromáticos é a proporção molar parafinas/aromáticos igual a 3 quando o mecanismo de formação é a transferência de hidrogênio. Para a zeólita N-FER observa-se uma relação muito próxima a esse valor indicando que esse pode ser o mecanismo predominante. Para a zeólita FER(20) é possível que parte da formação também ocorra por meio da hidrogenação de olefinas o que explicaria a quantidade superior de parafinas formadas

Apesar da diferença no rendimento a parafinas, o rendimento aos compostos aromáticos é baixo para os dois catalisadores o que pode ser um efeito de seus canais

unidimensionais e de poros estreitos, que dificultam a formação de produtos mais volumosos e formam preferencialmente oligômeros.

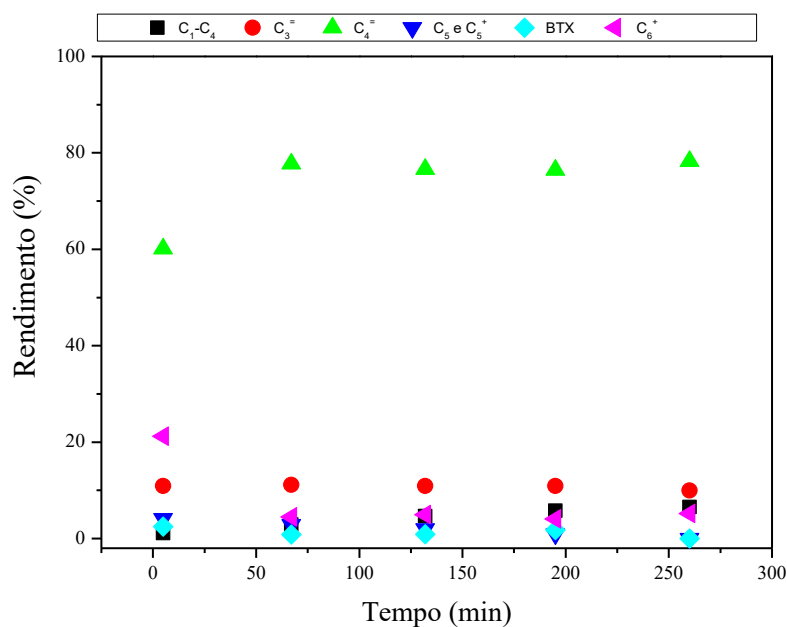
A avaliação do rendimento ao longo do tempo reacional é apresentada nas Figuras 84 e 85. Ao longo do tempo reacional a zeólita FER(20) possui um leve descréscimo na formação de propeno, ao mesmo tempo em que há aumento na formação de butenos. Os resultados observados são influenciados tanto pelas propriedades ácidas como texturais. A zeólita N-FER apresenta maiores valores de S_{externa} e V_{meso} , o que justificaria a formação mais importante dos produtos mais volumosos (C_6^+) no início da reação. Para este catalisador a formação destes compostos decresce rapidamente com o tempo, provavelmente devido à formação de coque. Assim, com o bloqueio e/ou recobrimento dos sítios ácidos pelo coque, a formação de butenos é predominante.

Figura 84 - Rendimento aos produtos durante 265 min de reação FER(20) (pEteno = 0,12 atm; T = 500 °C, τ = 0,15h)



Fonte: O autor, 2024

Figura 85 - Rendimento aos produtos durante 265 min de reação N-FER($p_{\text{Eteno}} = 0,12 \text{ atm}$; $T = 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau = 0,15\text{h}$)



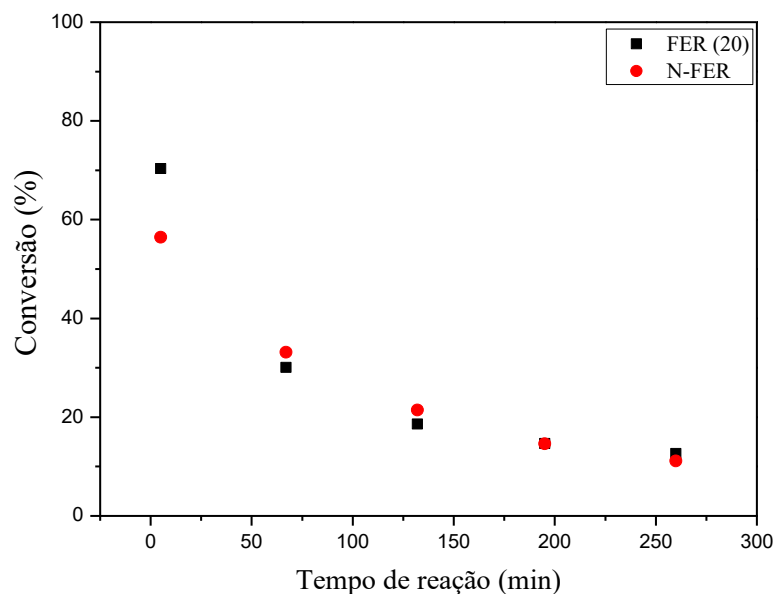
Fonte: O autor, 2024

4.2.2. Condição 2

4.2.2.1. Conversão

Na reação conduzida na Condição 2 ($p_{\text{eteno}} = 0,35$, a $T = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\tau = 0,20 \text{ h}$) observou-se maior variação na conversão para os catalisadores testados (Figura 86). As zeólitas FER e N-FER apresentam conversão inicial elevada (60-70%) e uma desativação pronunciada ao longo do tempo reacional.

Figura 86 – Conversão durante 265 min de reação FER (20) e N- FER ($p_{\text{eteno}} = 0,35$, a $T = 400$ °C e $\tau = 0,20$ h)



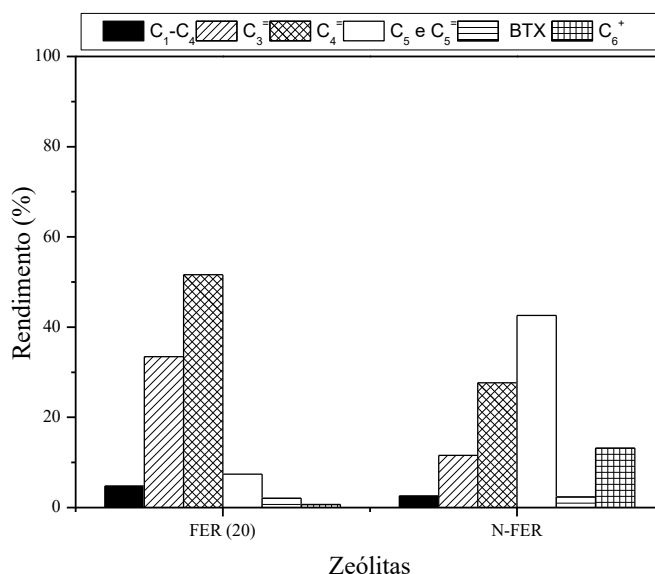
Fonte: O autor, 2024

4.2.2.2. Rendimento aos produtos

No que diz respeito aos produtos formados para a zeólita FER foram formadas olefinas de 3, 4 e 5 carbonos em proporções semelhantes,, enquanto a N-FER forma principalmente olefinas C_4^- (Figura 87). A formação majoritária de olefinas já era esperada para os dois catalisadores pois os poros estreitos da zeólita FER limitam as reações de transferência de hidrogênio e consequentemente a formação de parafinas e aromáticos (Kulkarni *et al.*, 2016).

As variações no rendimento aos produtos nessa condição podem estar associadas não só às diferenças nas propriedades dos catalisadores como também aos distintos patamares de conversão, de modo que se torna mais difícil uma avaliação detalhada dos produtos formados com cada catalisador

Figura 87 - Rendimento aos produtos após 5 min de reação FER (20) e N-FER (pEteno = 0,35, a $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\tau=0,20\text{ h}$)

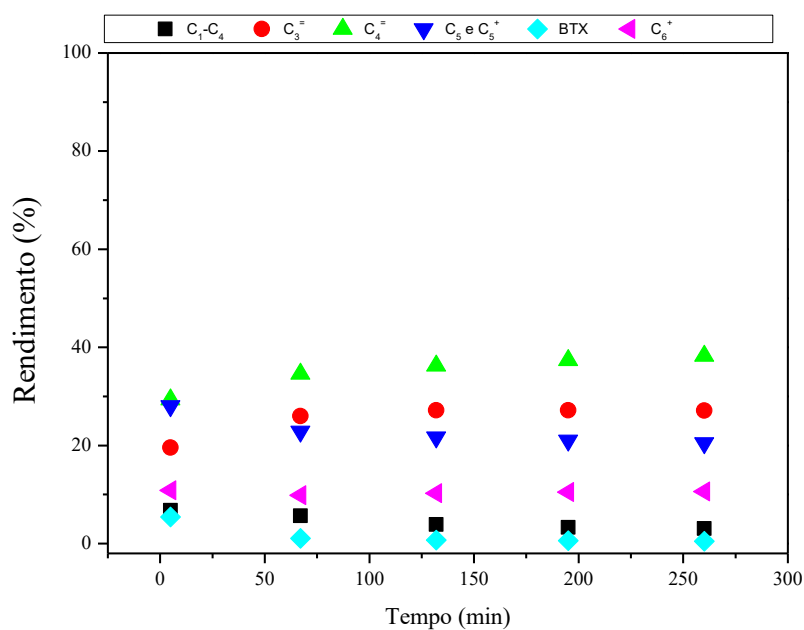


Fonte: O autor, 2024

Ao observar o rendimento aos produtos ao longo do tempo reacional (Figura 88 e Figura 89) percebe-se que para o rendimento a propeno é maior para a FER(20) e que para as duas zeólitas o rendimento à olefinas C_4^- aumenta com o tempo de reação enquanto a de compostos C_5 e C_5^- diminui. Essa variação é mais pronunciada para a zeólita nanocristalina e tais diferenças apontam para a influência da estrutura porosa no rendimento aos produtos, podendo alterar a acessibilidade aos sítios protônicos e a transferência de massa tanto de reagentes como de produtos e assim modificar os caminhos reacionais (Onyestyák, 2007).

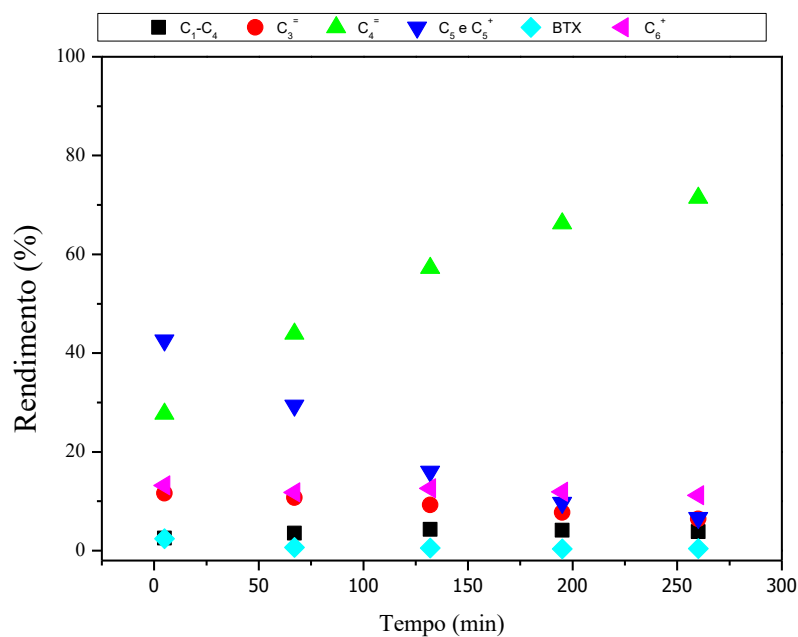
De acordo com a literatura, na zeólita FER microporosa uma importante fração de sítios ácidos de Brønsted não está acessível aos reagentes (Margarit *et al.*, 2018) Em um estudo realizado por Margarit *et al.*, (2018) foi constatado através da análise de FTIR que há um aumento de 15% na acessibilidade da piridina aos sítios na zeólita nanocristalina quando comparada a zeólita microcristalina. No presente trabalho foi visto que apesar da redução na acidez total medida pela concentração de NH_3 , há um aumento na concentração dos sítios ácidos de Brønsted para a zeólita nanocristalina. Além disso, constatou-se que embora a zeólita N-FER apresente maior área externa, não houve favorecimento aos oligômeros maiores (C_6^+), sendo o maior rendimento obtido para compostos C_4^- . Esse comportamento aponta para a existência de outros fatores influenciando a distribuição dos produtos, como, por exemplo, a formação de coque recobrindo os sítios superficiais.

Figura 88 - Rendimento aos produtos durante 265 min de reação FER (20) (pEteno = 0,35, a $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\tau=0,20\text{ h}$)



Fonte: O autor, 2024

Figura 89 – Rendimento aos produtos durante 265 min de reação N-FER (pEteno = 0,35, a $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\tau=0,20\text{ h}$)



Fonte: O autor, 202

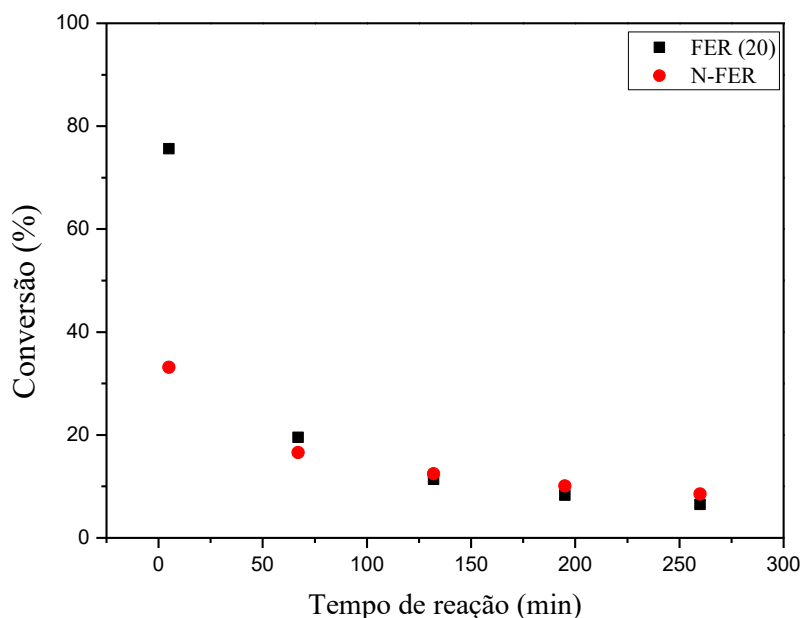
4.2.3. Condição 3

Na Condição 3 a reação foi conduzida a 300°C, pressão parcial igual a 0,78 atm e tempo de contato 0,082 h, durante 265 minutos (Wang *et al.*, 2017). Nessa condição, ao utilizar a zeólita ZSM-5 foi possível verificar a formação de produtos de maior peso molecular a partir do eteno. O desempenho catalítico das zeólitas FER (20) e N-FER foi avaliado através da conversão, da estabilidade e do rendimento aos produtos.

4.2.3.1. Conversão

A Figura 90 apresenta a conversão ao longo do tempo reacional (265 min). A zeólita FER (20) tem conversão mais alta no início da reação (5 min), mas a partir de 65 min os valores de conversão dos dois catalisadores se tornam semelhantes. A maior conversão inicial da zeólita FER pode ser justificada pela sua maior densidade de sítios ácidos (1142 mmol.g⁻¹) quando comparada à N-FER (945 mmol.g⁻¹). Ainda que a zeólita FER(20) apresente uma conversão inicial superior à da zeólita N-FER sua desativação é rápida, chegando a 20 % de conversão já na segunda hora de reação e em seguida a 10 %, a zeólita N-FER, por sua vez, se mantém em 10 % ao longo de todo o tempo reacional.

Figura 90– Conversão durante 265 min de reação FER (20) e N- FER (pEteno = 0,78, a T =300°C e τ =0,082 h)



Fonte: O autor, 2024

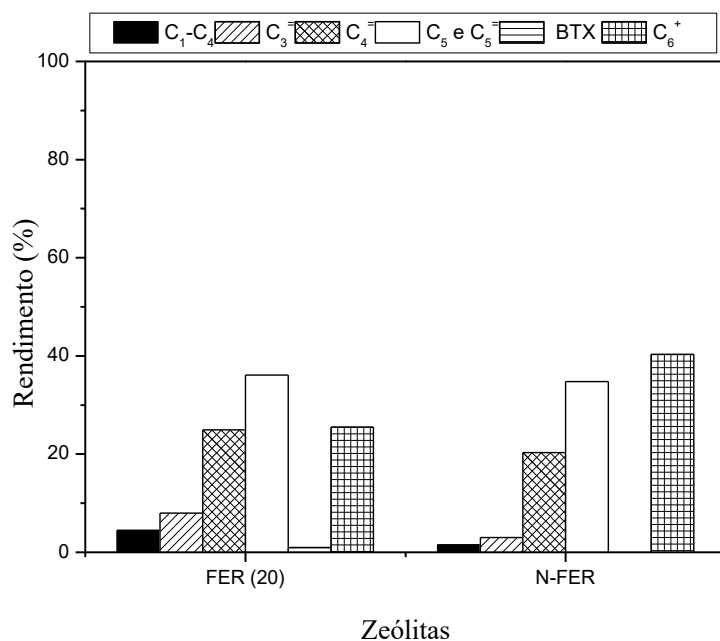
4.2.3.2. Rendimento aos produtos

Ao avaliar o rendimento aos produtos (Figura 91) percebe-se que a zeólita nanocristalina privilegia a produção de compostos C_6^+ , enquanto para a FER (20) os principais produtos formados são compostos com 5 carbonos

Para essa condição reacional devido à diferença significativa dos valores de conversão torna-se difícil realizar uma avaliação do comportamento dos catalisadores para os primeiros 5 minutos de reação. Apesar disso, é possível notar que há uma maior formação de compostos com maior peso molecular (C_6^+) para os dois catalisadores testados, o que indica a importância das condições reacionais para os produtos formados

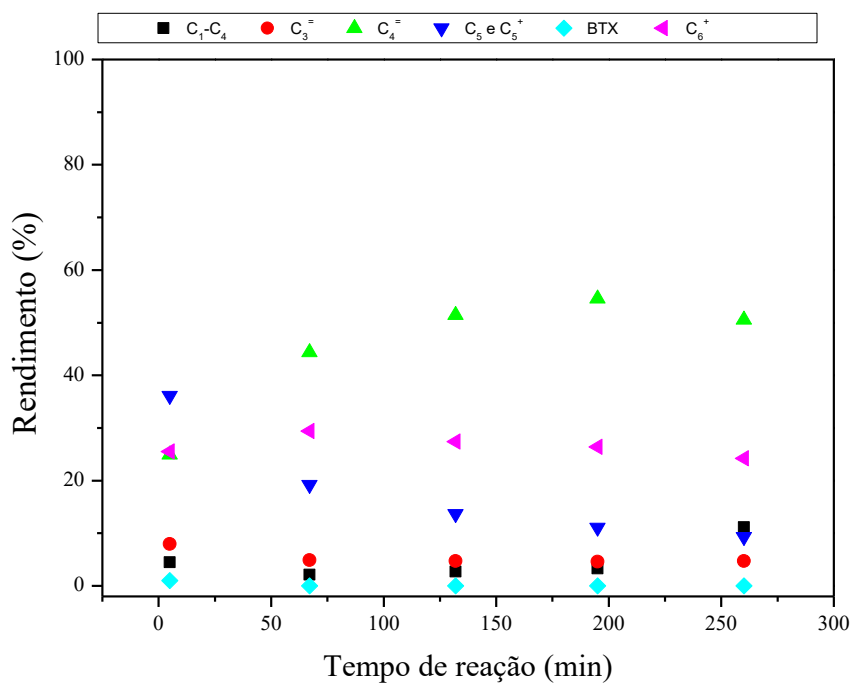
Foi possível observar ainda um aumento do rendimento a buteno com o aumento do tempo reacional, (Figuras 92 e 93) para as duas zeólitas estudadas, o que também foi observado na condição 2

Figura 91 – Rendimento aos produtos em 5 min de reação FER (20) e N-FER (pEteno = 0,78, a $T=300^{\circ}\text{C}$ e $t=0,082\text{ h}$)



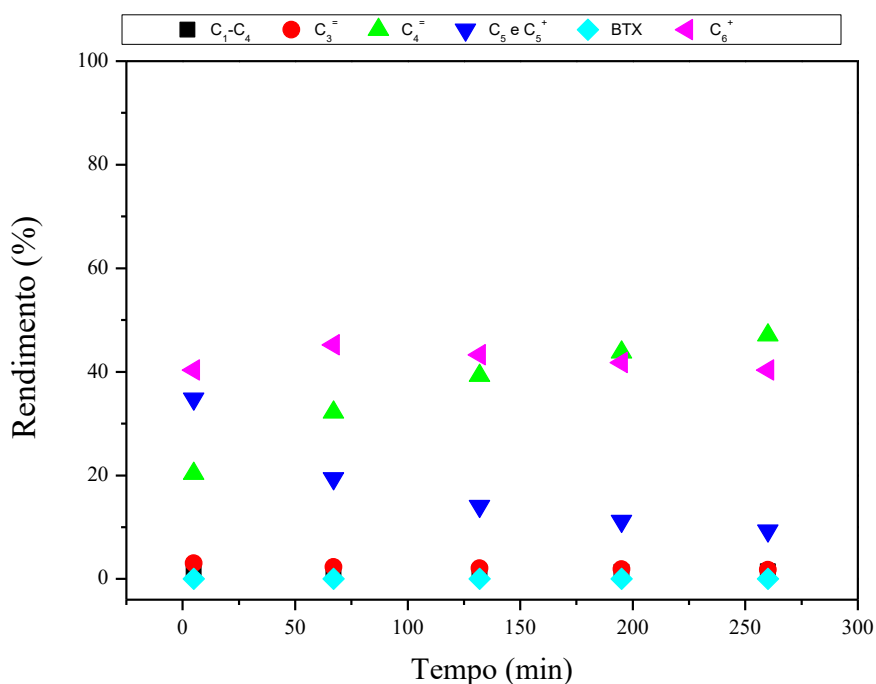
Fonte: O autor, 2024

Figura 92 - Rendimento aos produtos durante 265 min de reação FER (20) (pEteno = 0,78, a $T=300^{\circ}\text{C}$ e $\tau=0,082\text{ h}$)



Fonte: O autor, 202

Figura 93 - Rendimento aos produtos durante 265 min de reação N-FER (pEteno = 0,78, a T = 300°C e τ = 0,082 h)



Fonte: O autor, 2024

A observação do rendimento aos produtos ao longo do tempo de reação (Figuras 92 e 93) aponta algumas diferenças entre os catalisadores. Para a zeólita FER, o principal produto formado é o C₄⁼ reforçando a tendência já verificada na literatura de formação de dímeros com o uso desse catalisador (Kulkarni *et al.*, 2016), porém ao utilizar a sua forma nanocristalina observa-se um aumento significativo na quantidade de produtos com mais de 6 carbonos (C₆⁺), indicando que o uso desse material permite a formação de olefinas maiores.

De um modo geral a formação de compostos C₆ está associada a dois mecanismos, no primeiro deles as espécies carbeno reagem com o eteno formando propeno, em seguida é possível que ocorra a dimerização do propeno formado originando olefinas C₆. O outro mecanismo reacional possível é a formação de compostos com seis ou mais carbonos ocorrendo através da reação entre eteno e buteno.

A formação de compostos com maior peso molecular pode estar associada às diferenças nas propriedades texturais observadas no material. A zeólita N-FER apresenta uma área externa de 239 m² g⁻¹ enquanto a da FER (20) é igual a 15 m² g⁻¹. Para a zeólita nanocristalina também há um aumento considerável no volume de mesoporos, quando

comparado a zeólita de referência, atingindo o valor de $0,343 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Essas alterações podem facilitar o acesso dos reagentes aos sítios ácidos ativos do catalisador permitindo a ocorrência de reações consecutivas à dimerização. Um comportamento semelhante foi verificado na literatura, onde o uso da zeólita nanocristalina favoreceu à formação de trímeros na reação de oligomerização de penteno, sendo possível formar produtos na faixa de diesel (Margarit *et al.*, 2018). Porém, como mencionado anteriormente, não é possível afirmar que as diferenças no rendimento são causadas exclusivamente pelas propriedades dos catalisadores, visto que há uma diferença considerável na conversão, especialmente nos primeiros 5 minutos de reação.

O efeito da desativação no rendimento aos produtos foi reportado na literatura para diferentes reações que utilizaram a zeólita FER como catalisador. Na reação de isomerização de buteno, a zeólita ZSM-35, de estrutura semelhante a FER, não se mostrou seletiva para isobuteno até que parte dos seus sítios ácidos ativos estivessem envenenados devido a deposição de coque (Byggningsbacka; Kumar; Lindfors, 1998). Essa tendência também foi observada por Van Doke *et al.*, (2002) onde foram avaliadas a conversão de buteno e a seletividade a isobuteno em função do tempo de reação e da quantidade de carbono depositada no catalisador. Neste caso após 1h de reação a conversão era de 81%, com 2,5 % em massa de carbono deposita, porém o rendimento a isobuteno era baixo (16%), após 300h de reação, a conversão de buteno chega a 25% e o rendimento a isobuteno a 87%. Segundo os autores, a deposição de compostos carbonáceos faz com que ocorra uma redução no volume de microporos e da área externa, mas ainda assim permite a acessibilidade de moléculas de reagente permitindo a ocorrência das reações.

Para a conversão de eteno utilizando a zeólita FER pode-se inferir uma tendência semelhante na qual apesar das modificações texturais provocadas pela desativação os sítios ativos permanecem acessíveis ao eteno e as reações de dimerização continuam ocorrendo, ao passo que as reações subsequentes são suprimidas levando a um aumento do rendimento a buteno apesar da desativação e queda na conversão.

CONCLUSÃO

Com relação à primeira etapa da tese, voltada para a comparação do desempenho de zeólitas com diferentes características físico-químicas, os resultados mostraram que foi possível sintetizar as zeólitas ZSM-22, ZSM-12 e N-FER com sucesso. A difratometria de raios X apresentou apenas a fase cristalina esperada para cada um dos materiais. Para a zeólita ZSM-22 obteve-se um SAR global inferior ao SAR do gel, indicando que a incorporação do silício foi menor, já para a zeólita ZSM-12 o SAR obtido foi maior em relação ao SAR do gel apontando para uma incorporação parcial do alumínio. Ao comparar as zeólitas com às sintetizadas na literatura de referência poucas diferenças foram vistas nas propriedades texturais.

Com relação a avaliação catalítica foi possível observar que na condição 1, que favorece produtos de menor peso molecular, as zeólitas de circulação tridimensional (ZSM-5 e BETA) apresentaram maior rendimento a propeno, com uma quantidade significativa de compostos aromáticos, especialmente para a zeólita BETA devido ao maior espaço disponível no interior da estrutura porosa. Observa-se ainda que, para esta condição, a formação dos produtos ocorreu de acordo com a rota reacional na qual ocorrem reações de oligomerização, craqueamento, ciclização e transferência de hidrogênio. Tais reações são favorecidas por uma maior densidade de sítios ácidos e pelo aumento da conversão. As zeólitas FER, ZSM-22 e ZSM-12, de circulação unidimensional, se mostraram altamente seletivas à formação de dímeros sendo que o buteno foi principal produto formado. Para esses catalisadores nota-se a influência da acidez e do diâmetro médio dos poros, sendo este último mais relevante para as zeólitas ZSM-22 e ZSM-12.

Na condição 2, os maiores tempo de contato e pressão parcial de eteno praticados favoreceram fortemente a conversão de eteno. Para as zeólitas ZSM-5(80) e, principalmente, ZSM-5(30) os maiores rendimentos observados corresponderam aos aromáticos (BTX) e parafinas, enquanto para a zeólita ZSM-5 (280) os principais produtos formados foram olefinas, resultado da menor acidez já que um dos efeitos da diminuição da acidez é a supressão das reações secundárias envolvidas na transformação de eteno. As parafinas foram os principais produtos formados pela zeólita BETA, associadas a um baixo rendimento a aromáticos. A alto rendimento a parafinas foi relacionado à atividade dos catalisadores para as reações de transferência de hidrogênio, que também formariam aromáticos de maior peso

molecular que não seriam capazes de sair do interior da estrutura porosa do catalisador. De forma semelhante ao observado na condição 1 a formação de produtos nas zeólitas FER foi associada à acidez, mas essa condição tornou evidente o seu caráter pseudo- unidimensional, evidenciado ao comparar o rendimento das zeólitas FER (20) e ZSM-5 (30) onde apesar de maior densidade de sítios ácidos da FER (20) o maior rendimento foi a produtos de oligomerização. As zeólitas ZSM-22 e ZSM-12 formaram principalmente olefinas leves.

Na condição 3, caracterizada pelo emprego de maior pressão parcial de eteno e menor tempo espacial, destaca-se o fato da estabilização da conversão e da formação dos produtos de oligomerização só ocorrer após 65 min de reação, enquanto para as demais condições a estabilização foi vista após 5 min de reação. Para a maior parte dos catalisadores testados percebe-se a formação predominante de compostos com 6 ou mais carbonos (C_6^+), sendo a maior parte desses grupos formados por compostos aromáticos. No caso das zeólitas ZSM-5, os resultados mostram a importância da acidez no rendimento aos produtos, pois as zeólitas com maior densidade de sítios ácidos (SAR 30 e 80) produziram principalmente C_{10}^+ , C_9 e BTX, enquanto a ZSM-5 (280) formou as famílias C_4^- e C_5 e C_5^- . Para as zeólitas BETA os principais produtos formados foram olefinas de 4 e 5 carbonos, juntamente com compostos C_8 , o que é justificado pela sua acidez e pela maior abertura de poros facilitando a formação de compostos de maior peso molecular. A FER formou principalmente os compostos C_4^- , como já era esperado devido a sua estrutura pseudo- unidimensional. As zeólitas ZSM-22 e ZSM-12 apresentaram maior rendimento a olefinas C_4^- e C_3^- ; apesar das diferenças em relação à acidez total, as semelhanças na conversão e rendimentos para estas zeólitas salientam o papel da topologia na reação de oligomerização,

A comparação dos rendimentos aos produtos entre catalisadores de diferentes topologias é de difícil avaliação, pois além das características únicas de cada catalisador, o rendimento pode ser influenciado pelo nível de conversão obtido, por esse motivo os catalisadores foram também avaliados em níveis de isoconversão (10%) na condição 1. Nessa condição foi possível verificar que o propeno foi o principal produto formado pelas zeólitas ZSM-5, BETA e ZSM-12, enquanto o buteno foi formado pelas zeólitas FER e ZSM-22. Ao comparar os resultados obtidos observa-se a importância da topologia dos catalisadores no tipo de produto formado e que entre o mesmo material a influência do SAR não se mostrou significativa no rendimento aos produtos. As diferenças entre os produtos formados pelas zeólitas BETA e ZSM-5, ambas tridimensionais, estão diretamente relacionadas com sua topologia e tamanho de poros. Os poros grandes da zeólita BETA oferecem espaço para

estados de transição volumosos enquanto a estrutura tridimensional com poros retos e senoidais da zeólita ZSM-5 somada aos seus poros médios favorece a formação de compostos lineares. A formação de buteno nas zeólitas FER foi associada aos seus canais pseudo-unidimensionais e poros estreitos que limitam o tamanho e o craqueamento dos oligômeros formados, a mesma tendência foi observada para a zeólita ZSM-22. O comportamento equivalente desses catalisadores está correlacionado à estrutura unidimensional e a dimensão dos canais.

Os resultados obtidos mostraram que as condições reacionais influenciaram tanto a conversão como o rendimento aos produtos na reação de oligomerização do eteno, onde foi possível observar comportamentos diferentes para um mesmo material ao modificar as condições de reação. Em cada uma delas foi possível observar a influência das propriedades ácidas e texturais dos catalisadores na sua atividade, a influência das propriedades ácidas foram especialmente avaliadas em catalisadores da mesma série onde ocorria a variação apenas do SAR. Ao comparar o desempenho das zeólitas de diferentes topologias, foi visto que uma gama de propriedades pode afetar a conversão e o rendimento aos produtos, sendo o tamanho dos poros e o tipo de canais os principais deles.

Foi possível confirmar que o mecanismo reacional para oligomerização de eteno envolve além da dimerização, reações sucessivas de oligomerização, craqueamento, ciclização e transferência de hidrogênio, sendo todas favorecidas por uma maior densidade de sítios ácidos.

Na segunda parte da tese, na qual foi investigado o efeito do tamanho dos cristais sobre a oligomerização do eteno catalisada pela zeólita FER, foi possível sintetizar a zeólita N-FER com sucesso utilizando um surfactante (brometo de hexadecil metilpiperidina) com o objetivo de favorecer a nucleação e formação de cristais menores, o que reduz os caminhos difusionais e aumenta a acessibilidade aos sítios ácidos do catalisador. O material formado apresentou um aumento significativo na área externa e no volume de mesoporos e o tamanho médio de cristais foi igual a 20 nm. Nos testes catalíticos realizados verificou-se que as diferenças nas propriedades texturais e ácidas provocaram alterações tanto na conversão como no rendimento aos produtos para as condições estudadas.

Na condição 1, a zeólita N-FER apresentou rendimento a buteno semelhante ao obtido ao utilizar a zeólita de referência (FER(20)), porém o rendimento a compostos C_6^+ foi superior. Na condição 2 foram verificadas diferenças importantes nos produtos formados, mas devido aos distintos patamares de conversão estes não puderam ser totalmente avaliados. No entanto,

as diferenças apontaram para a influência do tamanho dos cristais que faz com que as N-FER tenha maior área externa. Na condição 3 foi possível verificar a formação de produtos de maior peso molecular a partir do eteno, o que foi atribuído à condição reacional empregada e à presença de sítios ativos na superfície externa. Para a zeólita nanocristalina houve a formação de compostos C_6^+ , enquanto para a FER (20) os principais produtos formados foram compostos com 5 carbonos.

De maneira geral, o presente trabalho contribuiu para ampliar a visão em relação ao emprego de zeólitas com diferentes topologias na oligomerização do eteno em diversas condições reacionais. As informações disponibilizadas envolvem aspectos importantes acerca da conversão do eteno em hidrocarbonetos superiores, etapa fundamental para a produção de frações de combustíveis líquidos a partir de fontes renováveis, como é o caso do etanol ou ainda das olefinas leves obtidas via síntese de Fischer-Tropsch empregando gás de síntese originado da reforma do biogás.

SUGESTÕES

Visando dar continuidade ao trabalho sugere-se:

- Geração de mesoporosidade pós-síntese nos catalisadores estudados, especialmente para as zeólitas ZSM-5 e FER;
- Síntese e avaliação do desempenho de zeólitas ZSM-5 com estrutura nanocristalina;
- Avaliar o desempenho dos catalisadores empregando-se correntes olefinicas de menor valor (butenos e hexenos);
- Realização de testes catalíticos em condições de oligomerização semelhantes às industriais em pressões diferentes da atmosférica.

REFERÊNCIAS

- ANDREI, R.D *et al.* Heterogeneous oligomerization of ethylene over highly active and stable Ni-*Al*SBA-15 mesoporous catalysts. *Journal of Catalysis*, v.323, p.76–84, 2015
- BAERLOCHER, C. H.; MEIERS, W. M.; OLSON, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*. 6. ed. The Netherlands: Elsevier, 2007
- BALAT, M; BALAT.H. Recent trends in global production and utilization of bio-ethanol fuel. *Applied Energy*. v 86, p. 2273–2282, 2009.
- BARROS, Z. S., *Transformação do metanol em olefinas leves catalisadas por zeólitas HZSM-5*. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2007.
- BASTIANI, R *et al.* Application of ferrierite zeolite in high-olefin catalytic cracking *Fuel* v.107, p.680–687, 2013.
- BELINCANTA, J.; ALCHORNE, J. A; SILVA, M. TEIXEIRA DA. The brazilian experience with etanol fuel: aspects of production, use, quality and distribution logistics. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. v.33, p.1091-1102, 2016.
- BELLUSI, G. *et al.* Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphtha over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 164 p. 127-134, 2012.
- BELLUSI, G. *et al.* Oligomerization of olefins from Light Cracking Naphtha over zeolite-based catalyst for the production of high quality diesel fuel. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 164 p. 127-134, 2012.
- BERDIELL, C. *et al.* Tracking Structural Deactivation of H-Ferrierite Zeolite Catalyst During MTH with XRD. *Topics in Catalysis*, v.66, p.1418–1426, 2023.
- BORADE B; ADNOT, A.; KALIAGUINE, S. Acid sites in *Al*-ZSM-22 and *Fe*-ZSM-22. *Zeolites*, v.11, p.710-719, 1991
- BRYLEWSKA, K. *et al.* Modification of ferrierite through post-synthesis treatments. Acidic and catalytic Properties. *Journal of Molecular Structure*, v. 1126, p. 147-153, 2016
- BYGGNINGSBACKA, R; KUMAR, N; LINDFORS, L. E. Comparative Study of the Catalytic Properties of ZSM-22 and ZSM-35/ Ferrierite Zeolites in the Skeletal Isomerization of 1-Butene. *Journal of Catalysis*, v.178, p.611–620, 1998.
- CATIZZONE, E. *et al.* Methanol conversion over ZSM-12, ZSM-22 and EU-1 zeolites: from DME to hydrocarbons production. *Catalysis Today*, v. 304, p. 39-50, 2018.

CHOI, M. *et al.* Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. *Nature*, v.461, p.246–249, 2009.

CHU, Y. *et al.* Influence of Acid Strength and Confinement Effect on the Ethylene Dimerization Reaction over Solid Acid Catalysts: A Theoretical Calculation Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, v.16, p.12687–12695, 2012

COELHO, A. *et al.* 1-Butene oligomerization over ZSM-5 zeolite: Part 1 – Effect of reaction conditions. *Fuel*, v. 111, p. 449-460, 2013.

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chemical Reviews*, v .95, p. 559-614, 1995.

CORMA, A.; IBORRA, S. Oligomerization of Alkenes. In: DEROUANE, E.G; (Org.).Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Microporous and Mesoporous Solid Catalysts. John Wiley & Sons, Ltd 2006. p. 125-140

CORMA, A; MARTÍNEZ, C.; DOSKOCIL, E. Designing MFI-based catalysts with improved catalyst life for $C_3^=$ and $C_5^=$ oligomerization to high-quality liquid fuels. *Journal of Catalysis*, v. 300, p. 183-196, 2013.

CORTEZ, Luiz Augusto. *Pró álcool 40 anos - Universidades e Empresas: 40 anos de ciência e tecnologia*. São Paulo: Blucher, 2018.

CUNDY. C.S; COX. P.A The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials* v.82, p.1–78, 2005

DAI, W. *et al.* Verifying the mechanism of the ethene-to-propene conversion on zeolite H-SSZ-13. *Journal of Catalysis*, v. 314, p. 210-220, 2014

DATEMA.K. P *et al.* In-situ ^{13}C magic-angle-spinning NMR measurements of the conversion of ethene to aliphatic hydrocarbons over structurally different zeolites. *Catalysis Letters*, v.11, p. 267-276, 1991

DEROUANE, E.; VENDRINE, J. On the role of shape selectivity in the catalytic conversion of alcohols and simple hydrocarbons molecules on zeolite ZSM-5. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 8, p. 479-483, 1980

DIAZ, M. *et al.* Operating conditions to maximize clean liquid fuels yield by oligomerization of 1-butene on HZSM-5 zeolite catalysts, *Energy* v.207, p.1-10, 2020

DIAZ, M. *et al.* Coke deactivation and regeneration of HZSM-5 zeolite catalysts in theoligomerization of 1-butene. *Applied Catalysis B: Environmental* v.291, p.1-10, 2021

DÍAZ-REY, R.M. *et al.* Efficient Oligomerization of Pentene into Liquid Fuels on Nanocrystalline Beta Zeolites. *ACS Catalysis*, v. 7, p. 6170-6178, 2017.

DIONISIOU, N.S; MATSI. T, Natural and surfactantmodified zeolite for the removal of pollutants (mainly inorganic) from natural waters and wastewaters. In. PRASAD, M.N.V KAIMIN, S., *Environmental Materials and Waste*, Academic Press, p.591-606, 2016

DYBALLA, M. *et al.* Post-synthetic improvement of H-ZSM-22 zeolites for the methanol to-olefin conversion. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 233, p. 26-30, 2016.

EAGAN, N. M. *et al.* Chemistries and processes for the conversion of ethanol into middle-distillate fuels. *Nature Reviews Chemistry*, v.3, p.223–249, 2019.

FERNANDES, D. S., *Influência das condições operacionais na conversão de eteno em propeno e aromáticos catalisada por HZSM-5*. 2016 Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2016

FERNANDES, D.S; VELOSO, C.O; HENRIQUES, C.A Ethylene Conversion into Propylene and Aromatics on HZSM-5: Insights on Reaction Routes and Water Influence. *Catalysis Letters*, v.150, p.738-732, 2020

FINIELS, A.; FAJULA, F.; HULEA V. Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization – a review. *Catalysis Science & Technology*. v. 4, p. 2412-2426, 2014.

FOLLMANN, S.; ERNST S. Prevention of zeolite deactivation by coking. *New Journal of Chemistry A*, v. 40, p. 4414–4419, 2016.

FORTUNE BUSINESS INSIGHTS. *The global ethanol market size was valued at \$87.71 billion in 2022 & is projected to grow from \$92.48 billion in 2023 to \$135.07 billion by 2030*. Disponível em: <https://www.fortunebusinessinsights.com/industry-reports/ethanol-market-101567>. Acesso em 17 fev. 2023

GAO.Y. *et al.* Recent Advances in Intensified Ethylene Production: A Review. *ACS Catalysis*, v. 9, p.8592–8621,2019

GIANNETTO, P. G. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. Editorial Innovación Tecnológica. Caracas: [s.n.], 1990.

GLOBAL DATA. Global Ethylene Industry Outlook to 2026. Sector Research, Londres, 2022.

GOH. B.H.H *et al.* Recent advancements in catalytic conversion pathways for synthetic jet fuel produced from bioresources. *Energy Conversion and Management*, v.251, p.1-21, 2022.

GOMES, L. G., SZKLO, A. S., MACHADO, G. V. *Proc. Rio Oil & Gas Conference*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2006.

GOPAL, S. YOO, K.; SMIRNIOTIS, P.G Synthesis of Al-rich ZSM-12 using TEAOH as template. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.49, p. 149-156, 2001

GPCA. *Ethylene: A litmus test for the chemical industry*, Executive Summary, Dubai, [s.n.]: 2019.

GRAND VIEW RESEARCH. Ethanol Market Size, Share & Trends Analysis Report By Source (Second Generation, Grain-based), By Purity (Denatured, Undenatured), By Application (Beverages, Fuel & Fuel Additives), And Segment Forecasts, 2020 – 2027, São

Francisco, CA, USA, 2023. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/ethanol-market>. Acesso em 17 fev.2023

GRAND. J.; AWAVA.H.; MINTOVA.S. Mechanism of zeolites crystal growth: new findings and open questions. *Crystal Engineering Communication*, v.18, p. 650-664, 2016.

GRECCO, S.; RANGEL. M; GONZALEZ E. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. *Química Nova*. v. 36, p. 131-142, 2013

GUINET, M. *et al.* Acid properties of dealuminated beta zeolites studied by IR spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions.*, 1997, v.93, p.1661-1665, 1997

GUINET, M.; RÂMOA- RIBEIRO, F. *Zeólitos, um nanomundo ao serviço da catálise*. Lisboa: Edição da Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

HAN. J. TAO.L, WANG.M. Well-to-wake analysis of ethanol-to-jet and sugar-to-jet pathway. *Biotechnol Biofuels*.v.10, p.21- 36, 2017.

HENRY, M. *et al.* Low temperature conversion of linear C4 olefins with acid ZSM-5 zeolites of homogeneous composition. *Applied Catalysis A: General*, v. 413–414, p. 62-77, 2012.

HOANG. T; NGHIEM. N Recent Developments and Current Status of Commercial Production of Fuel Ethanol. *Fermentation* v.7, p.314-328, 2021.

INGRAM, C.W. LANCASHIRE, R.J. On the formation of C3 hydrocarbons during the conversion of ethanol using HZSM-5 catalyst. *Catalysis Letters*, v. 31, p. 395-403, 1995.

IWAMOTO, M. One Step Formation of Propene from Ethene or Ethanol through Metathesis on Nickel Ion-loaded Silica, *Molecules*, v. 16, p. 7844-7863, 2011.

JAMIL, A.K *et al.* Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.53, p.19498–19505, 2014

JAN. O. e RESENDE. F.L.P. Liquid hydrocarbon production via ethylene oligomerization over Ni-H β . *Fuel Processing Technology*. v.179 p.269–276, 2018.

JIN. F.; YAN.Y. e WU.G. *Ethylene oligomerization over H- and Ni-form aluminosilicate composite with ZSM-5 and MCM-41 structure*: Effect of acidity strength, nickel site and porosity. [S.l.: s.n.], 2019.

JO, C. *et al.* Capping with Multivalent Surfactants for Zeolite Nanocrystal Synthesis *Angewandte Chemie International Edition*. v. 52, p. 10014 –10017, 2013.

KAMIMURA, Y.; ITABASHI, K.; OKUBO, T. Seed-assisted, OSDA-free synthesis of MTW-type zeolite and “Green MTW” from sodium aluminosilicate gel systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 147, p. 149-156, 2012.

KIM, Y.T *et al.* Low-temperature oligomerization of 1-butene with H-ferrierite. *Journal of Catalysis*, v.323, p. 33- 44, 2015.

KLERCK, A. *et al.* Properties of Synthetic Fuels from H-ZSM-5 Oligomerization of Fischer–Tropsch Type Feed Materials. *Energy & Fuels*, v.21, p. 3084– 3089, 2007

KRIVÁN, E.; TOMASEK, S.; HANCSÓK, J. Application Possibilities of Zeolite Catalysts in Oligomerization of Light Olefins. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, v. 58(2), p. 149–156, 2014.

KULKARNI.A. *et al.* Selectivity for dimers in pentene oligomerization over acid zeolites. *Catalysis Communications*, v. 75, p. 98–102, 2016.

LALLEMAND, M. *et al.* NiMCM-36 and NiMCM-22 catalysts for the ethylene oligomerization: Effect of zeolite texture and nickel cations/acid sites ratio. *Applied Catalysis A: General*, v. 338, p. 37–43, 2008.

LEHMANN *et al.* Preparation of Ni-MCM-41 by equilibrium adsorption — Catalytic evaluation for the direct conversion of ethene to propene. *Catalysis Communications*, v.12, p.368–374, 2011.

LI, X. *et al.* Propene oligomerization to high-quality liquid fuels over Ni/HZSM-5. *Fuel*, v. 144, p. 9–14, 2015.

LIN, L *et al.* Acid strength controlled reaction pathways for the catalytic cracking of 1-butene to propene over ZSM-5 v. 309, p. 136-145, 2014.

LIU.Y. Catalytic Ethylene Oligomerization over Ni/Al-HMS: A Key Step in Conversion of Bio-Ethanol to Higher Olefins. *Catalysts*, v.8, p.537-551, 2018

LOPEZ. J.S *et al.* Oligomerization of ethanol-derived propene and isobutene mixtures to transportation fuels: catalyst and process considerations. *Catalysis Science & Technology*, v.9, p.1117-1131, 2022.

LUZ, A.B. *Zeólitas: propriedades e usos industriais*. CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1996.

MADEIRA, F. *et al.* Ethanol transformation over HFAU, HBEA and HMFI zeolites presenting similar Brønsted acidity. *Applied Catalysis A: General*, v.367, p. 39- 46, 2009.

MARGARIT *et al.* Direct Synthesis of Nano-Ferrierite along the 10-Ring-Channel Direction Boosts Their Catalytic Behavior. *Angewandte Chemie Internacional*, v. 57 p. 3459–3463, 2018.

MARTENS, J.A. *et al.* Tailored Catalytic Propene Trimerization over Acidic Zeolites with Tubular Pores. *Angewandte Chemie Internacional*, v. 44 p. 4376–4379, 2005

MARTÍNEZ C.; DOSKOCIL, E.J.; CORMA, A. Improved THETA-1 for Light Olefins Oligomerization to Diesel: Influence of Textural and Acidic Properties. *Topics in Catalysis*, v. 57, p. 668–682, 2014.

MILLER, S.J. Olefin Oligomerization Over High Silica Zeolites. *Studies in Surface Science and catalysis*, v. 38p. 187–197, 1988

MINTOVA. S; GRAND.J; VALTECH. V. Nanosized zeolites: Quo Vadis? *Comptes Rendus Chimie*, v.19, p.182-191, 2016.

MONCADA. J.A *et al.* Exploring the emergence of a biojet fuel supply chain in Brazil: An agent-based modeling approach. *GCB Bioenergy*: v.11, p.773-790, 2019

MOON.S.; CHAE.H. J; PARK.M. B Oligomerization of light olefins over ZSM-5 and beta zeolite catalysts by modifying textural properties. *Applied Catalysis A General*, v.553, p.15–23, 2018.

MURATA, K.; INABA, M; TAKAHARA, I. Effects of surface modification of H-ZSM-5 catalysts on direct transformation of ethanol into lower olefins. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, v. 51 (4), p. 234-239, 2008.

NICHOLAS. C. P. *et al.* Applications of Light Olefin Oligomerization to the Production of Fuels and Chemicals. *Applied Catalysis A: General*, v. 543, p. 82–97, 2017.

NICHOLAS. C. P.; LAIPERT, L; PRABHAKA, S., Oligomerization of Light Olefins to Gasoline: An Advanced NMR Characterization of Liquid Products. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, p. 9140–9146, 2016

OIKAWA H. *et al.* Highly selective conversion of ethene to propene over SAPO-34 as a solid acid catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 312, p. 181–185, 2006.

OLIVEIRA.C.CN *et al.* Bio-ethylene from sugarcane as a competitiveness strategy for the Brazilian chemical industry *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, v.14, p.286–300, 2020.

ONYESTYA 'K, G. Comparison of butene skeletal isomerization selectivity over a pair of commercial H-ferrierites. *Microporous and Mesoporous Materials* v.104, p. 192–198, 2007

PEREGO, C.; CARATI, A. Zeolites and zeolite-like materials in industrial catalysis. Novara: Transworld Research Network, 2008. Separata de: CEJKA, J.; PÉREZ-PARIENTE, J.; ROTH, W.J. *Zeolites: From Model Materials to Industrial Catalysts*, Kerala: Transworld Research Network, 2008. p.357 -389

PEREIRA, M.M. *et al.* Propylene conversion in Ferrierite: Effect of mesoporous formation, *Applied Catalysis A: General*, v. 548, p. 89-95, 2017.

PEREIRA. L.G; MACLEAN. H.L; SAVILLE.B.A. Financial analyses of potential biojet fuel production technologies. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, v.11, p.665–681, 2017.

POLATO, C. M. S. *Isomerização de n-butenos sobre zeólitas de poros médios*. (Mestrado em Engenharia Química), 2000 Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

PRECEDENCE RESEARCH *Ethanol Market To Attain Revenue USD 162.12 Bn By 2032, Otawaa, ON, Canadá, 2023*. Disponível em: <https://www.precedenceresearch.com/press-release/ethanol-market>. Acesso em 17 fev.2023

QUANN. R. J. *et al.* Chemistry of Olefin Oligomerization over ZSM-5 Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 27, p. 565–570, 1988

RAKOCZY, R.A. Synthesis of large crystals of all-silica zeolite ferrierite *Microporous and Mesoporous Materials* v. 104 p.179–184, 2007.

RAVI, M; SUSHKEVICH, V.L; VAN BOKHOVEN J.A. Towards a better understanding of Lewis acidic aluminium in zeolites. *Nature Materials*. v.19, p.1047-1056, 2020

SANHOOB *et al.* Role of crystal growth modifiers in the synthesis of ZSM-12 zeolite. *Advanced Powder Technology*, v.26, p.188-192, 2015

SCALDAFERI, C. A; PASA.V. M. D. Production of jet fuel and green diesel range biohydrocarbons by hydroprocessing of soybean oil over niobium phosphate catalyst. *Fuel*, v.245, p.458–466, 2019

SCHERZER, J. Octane enhancing zeolite FCC catalyst: scientific and technical aspects. *Catalysis Review. Science and Engineering*. v.31, p. 215- 354, 1989.

SEO, G. *et al.* Skeletal isomerization of 1-butene over ferrierite and ZSM-5 zeolites: influence of zeolite acidity *Catalysis Letters*, v.36, p. 249-253, 1996

SEUFITELLI.V. S; RESENDE. F. L. P. Study of the catalytic reactions of ethylene oligomerization in subcritical and supercritical media over a NiBEA catalyst. *Applied Catalysis A General*, v.576, p.96–107, 2019.

SOUSA, Z. S. B. *Conversão do etanol em produtos de interesse para a indústria petroquímica*. 2013 (Doutorado em Engenharia Química), Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

STROHM, B. *Ethanol*: Encyclopedia of Toxicology: 3.rd. , v. 2, p. 488–491, 2014.

TABAK, S. A; KRAMBECK, F. J.; GARWOOD, W. E. Conversion of Propylene and Butylene over ZSM-5 Catalyst, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, v. 32, p. 1526-1531, 1996.

TAGO. T; MASUDA, T. Zeolite Nanocrystals – Synthesis and Applications In: MASUDA Y. *Nanocrystals*, Japan, p.191-206, 2010

TAKAHASHI A. *et al.* Difference between the mechanisms of propylene production from methanol and ethanol over ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 467, p. 380-385, 2013.

TAOUFIK M. *et al.* Direct Transformation of Ethylene into Propylene Catalyzed by a Tungsten Hydride Supported on Alumina: Trifunctional Single-Site Catalysis, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 46, p. 7202-7205, 2007.

VALTCHEV. V; TOSHEVA. L Porous Nanosized Particles: Preparation, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, v.113, p.6734-6760, 2013.

VAN DONK, S. Butene skeletal isomerization over H-ferrierite: a TEOM and in situ IR study on the role of carbonaceous deposits and the location of Brønsted acid sites. *Applied Catalysis A: General*. v.237, p.149–159, 2002

VEIGA, P. M. *Uso de zeólitas ácidas na conversão de glicóis em produto de interesse comercial*. 2016 Tese (Doutorado em Engenharia Química), Instituto de Química, Programa

de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro 2016

VIANA. F.L.E Indústria Petroquímica. *Caderno Setorial ETENE-BNB*, v.186. p.1-13, Fortaleza, 2021

VIDAL. M. Produção e mercado de etanol. *Caderno Setorial ETENE-BNB*, v.159. p.1-11, Fortaleza, 2021.

VLASENKO, N.V *et al.* Insight into the active site nature of zeolite H-BEA for liquid phase etherification of isobutylene with ethanol. *RSC Advances.*, v.9, p.35957–35968 | 2019

WANG *et al.* Effects of acidity and topology of zeolites on the n-alkane conversion at low reaction temperatures, *Microporous and Mesoporous Materials* v.292, p.1-10, 2019

WANG, X. *et al.* Oligomerization of Biomass-Derived Light Olefins to Liquid Fuel: Effect of Alkali Treatment on the HZSM-5 Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.56, p. 12046- 12066, 2017

WANG, Y. *et al.* Seed-directed and organotemplate-free synthesis of TON zeolite. *Catalysis Today*, v.226, p. 103- 108, 2014

WULFERS, M. J.; LOBO, R. F. Assessment of mass transfer limitations in oligomerization of butane at high pressure on H-beta. *Applied Catalysis A: General*, v.505, p. 394- 401, 2015

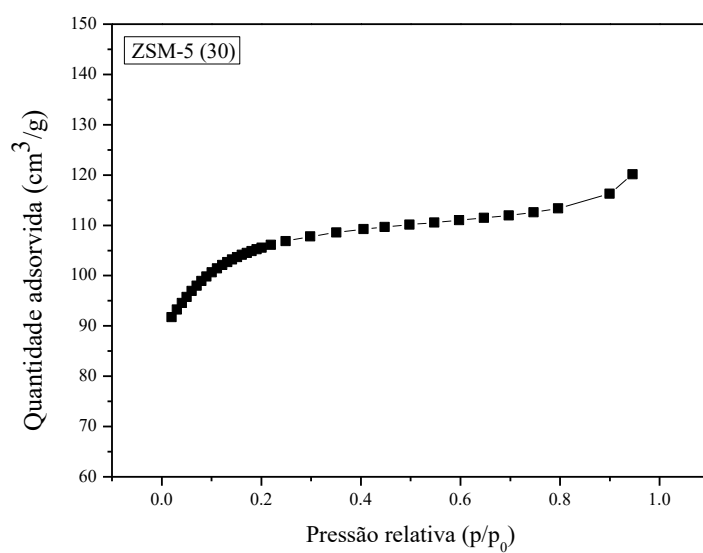
YOON, J. W *et al.* Trimerization of isobutene over a zeolite beta catalyst, *Journal of Catalysis*, v.245, p. 253- 256, 2007

YOON, J. W *et al.* Trimerization of isobutene over zeolite catalysts: Remarkable performance over a ferrierite zeolite. *Catalysis Communications*, v.8, p. 967- 970, 2007.

ZHANG. J. Catalytic Oligomerization of ethylene over nano-sized HZSM-5. *Journal of the Energy Institute*, v.93, p. 2550-2557, 2020.

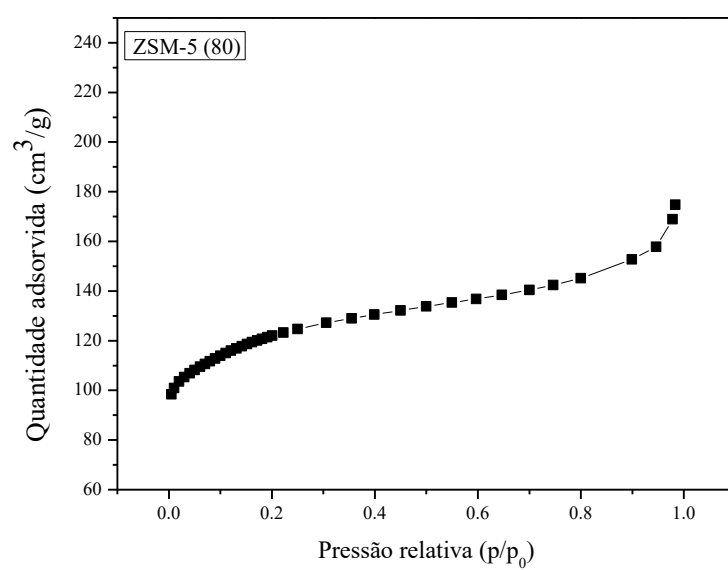
APÊNDICE A: Isotermas de adsorção

Figura 94 – Isoterma de adsorção para a zeólita ZSM-5 (30)



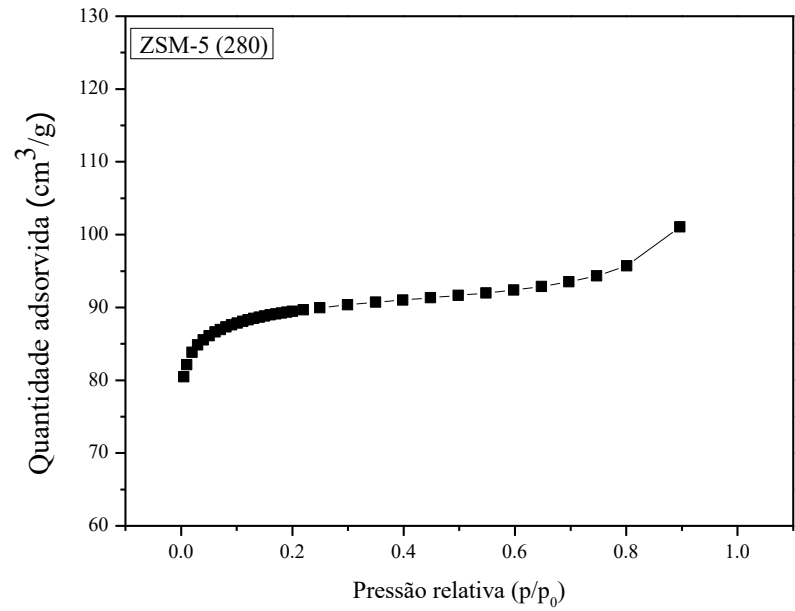
Fonte: O autor, 2024

Figura 95 – Isoterma de adsorção para a zeólita ZSM-5 (80)



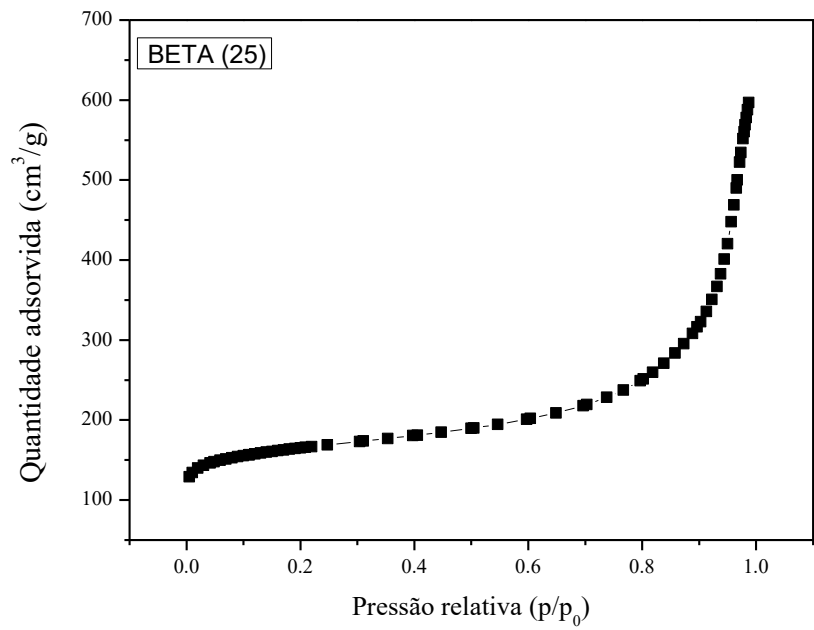
Fonte: O autor, 2024

Figura 96 – Isoterma de adsorção para a zeólita ZSM-5 (280)



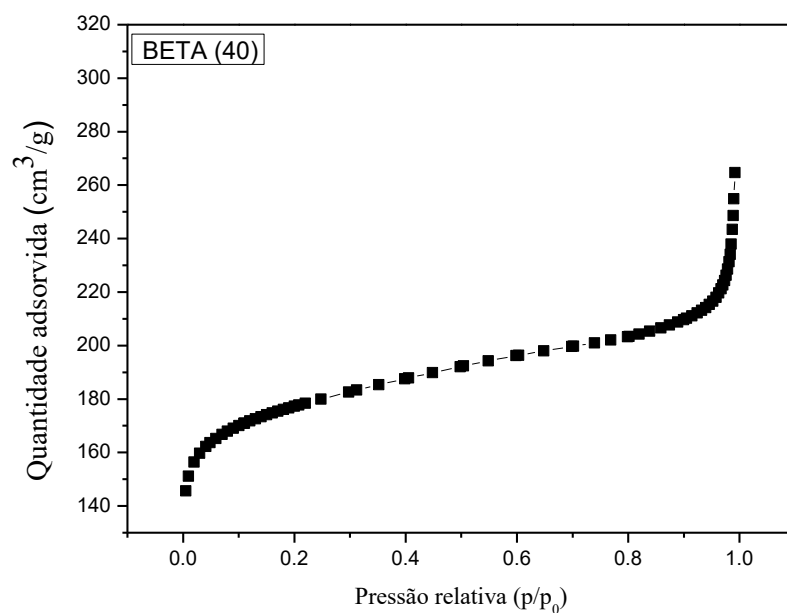
Fonte: O autor, 2024

Figura 97 – Isoterma de adsorção para a zeólita BETA (25)



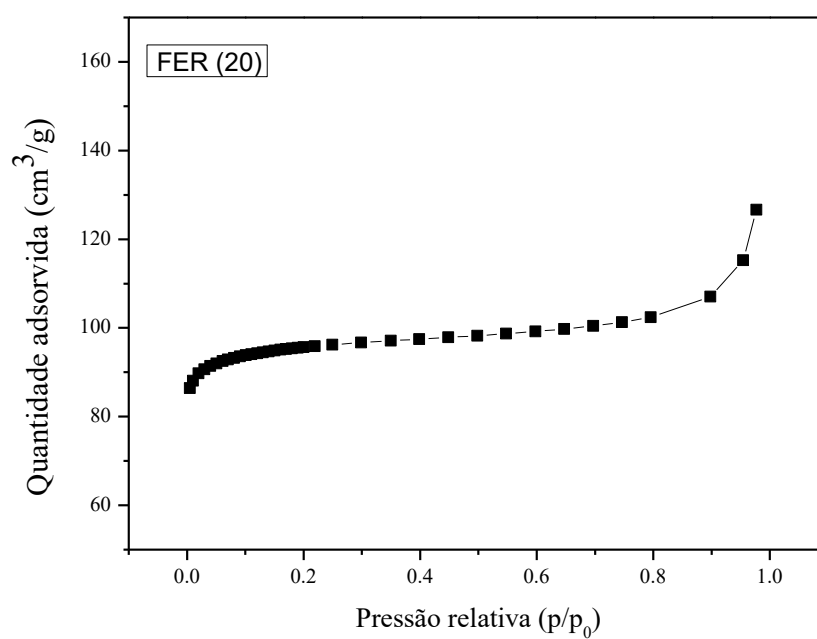
Fonte: O autor, 2024

Figura 98 – Isoterma de adsorção para a zeólita BETA (40)



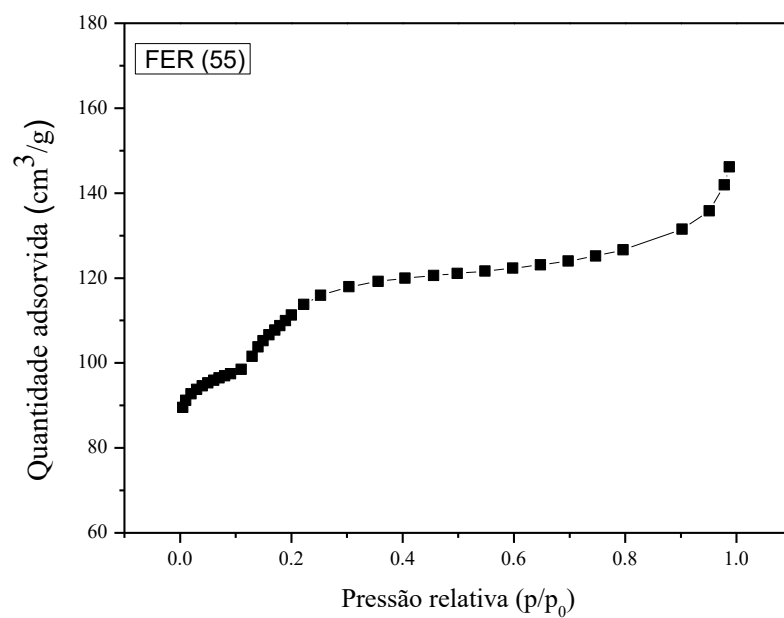
Fonte: O autor, 2024

Figura 99 – Isoterma de adsorção para a zeólita FER (20)



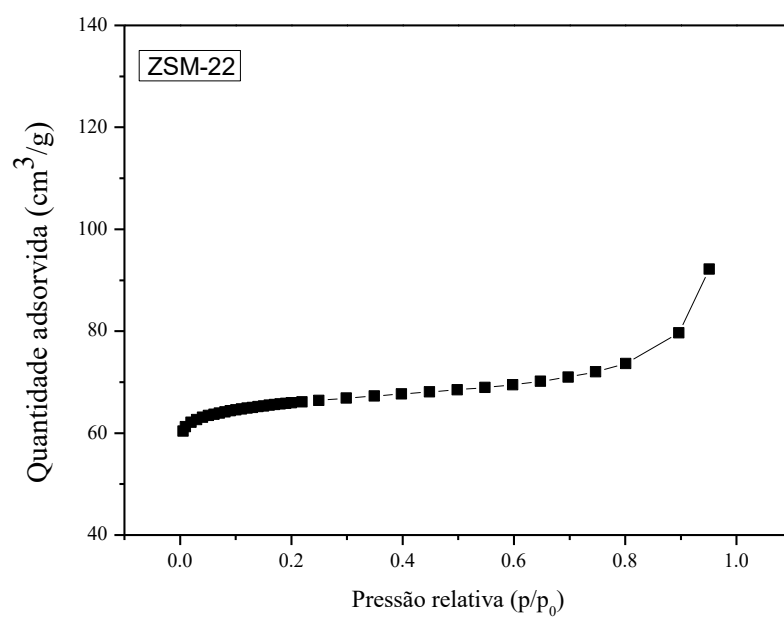
Fonte: O autor, 2024

Figura 100 – Isoterma de adsorção para a zeólita FER (55)



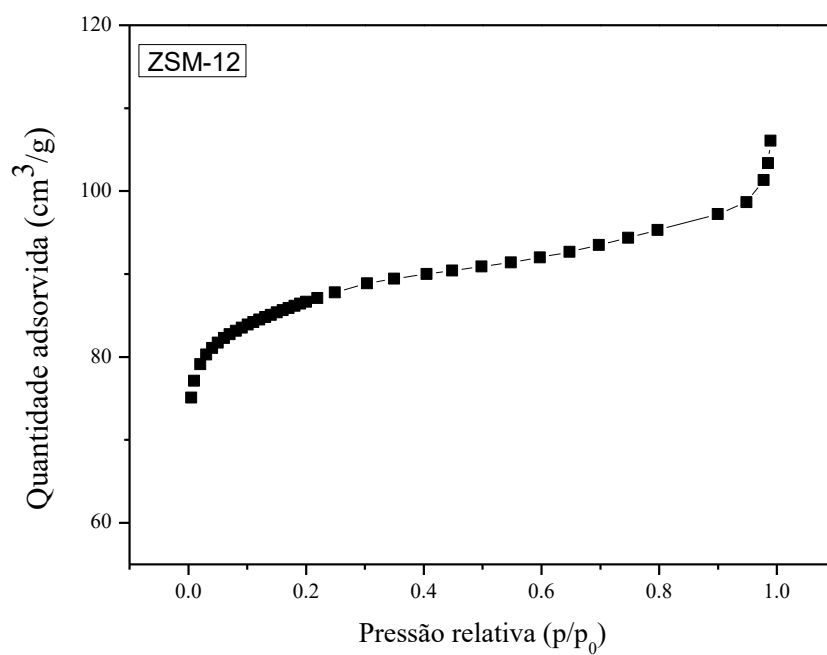
Fonte: O autor, 2024

Figura 101 – Isoterma de adsorção para a zeólita ZSM-22



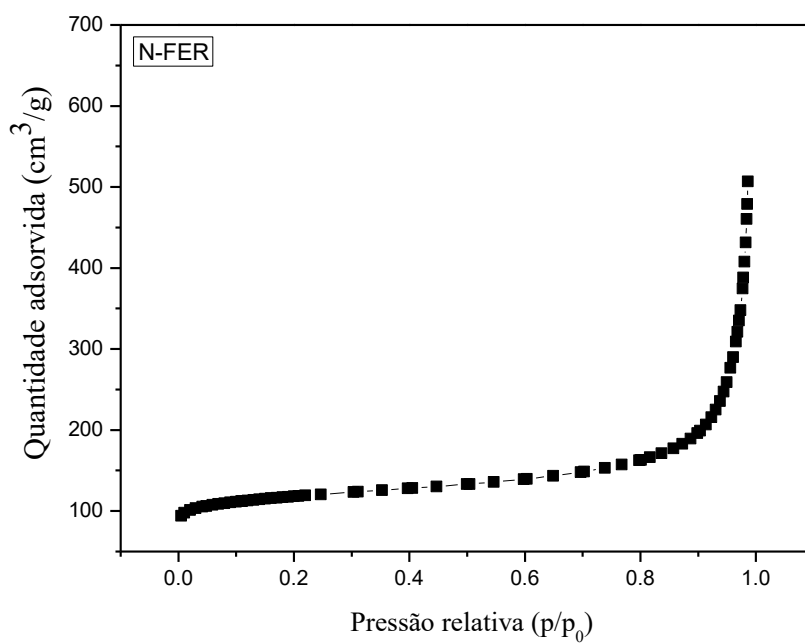
Fonte: O autor, 2024

Figura 102 – Isoterma de adsorção para a zeólita ZSM-12



Fonte: O autor, 2024

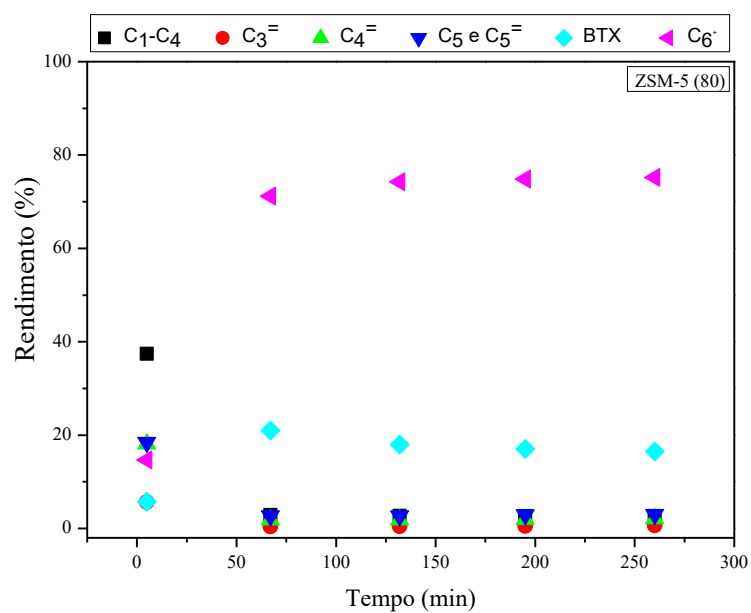
Figura 103 – Isoterma de adsorção para a zeólita N-FER



Fonte: O autor, 2024

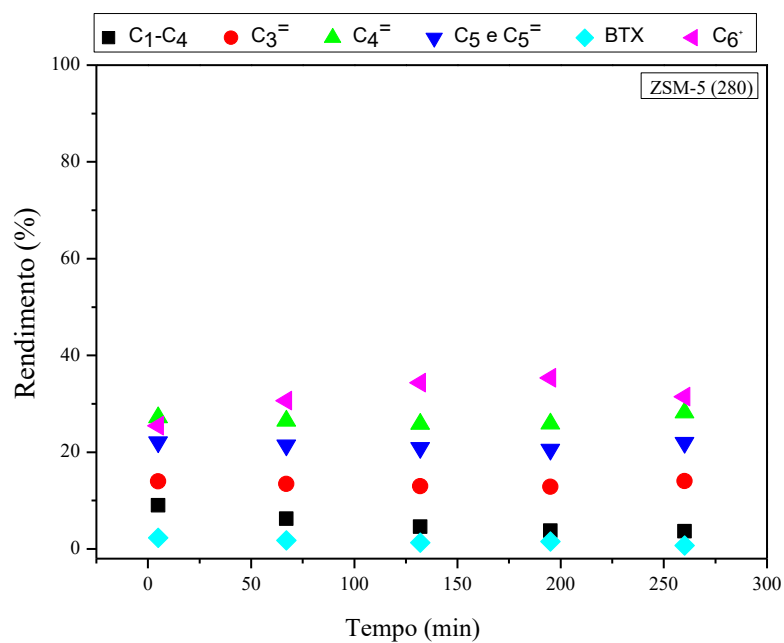
APÊNDICE B: Rendimento aos produtos – Condição 3

Figura 104 – Rendimeentto aos produtos para ZSM-5 (80) na condição 3



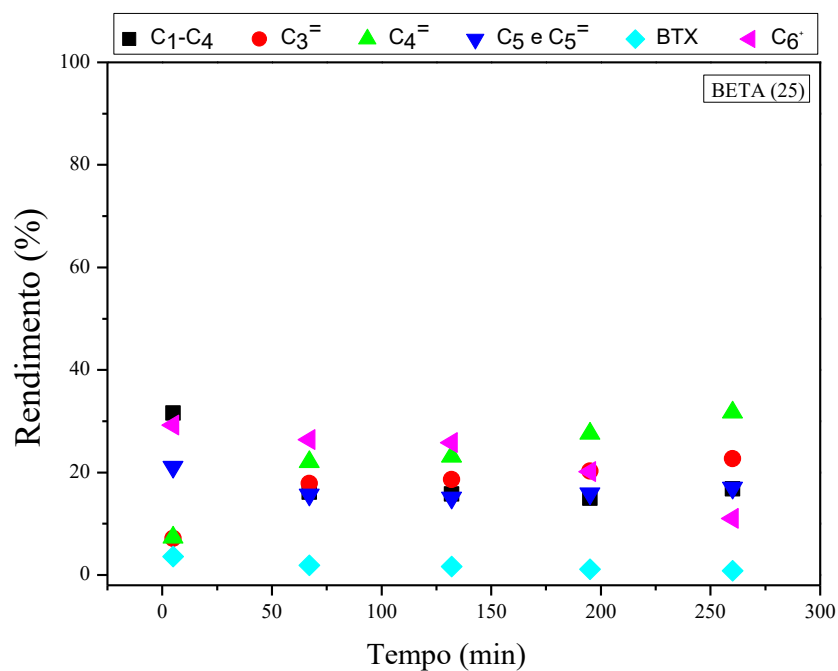
Fonte: O autor, 2024

Figura 105 – Rendimeentto aos produtos para ZSM-5 (280) na condição 3



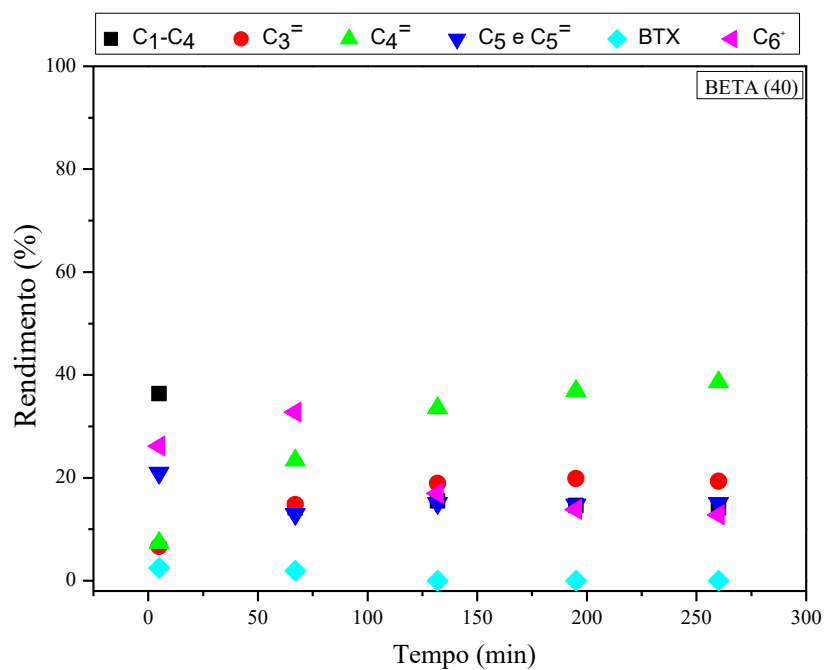
Fonte: O autor, 2024

Figura 106 – Rendimento aos produtos para BETA (25) na condição 3



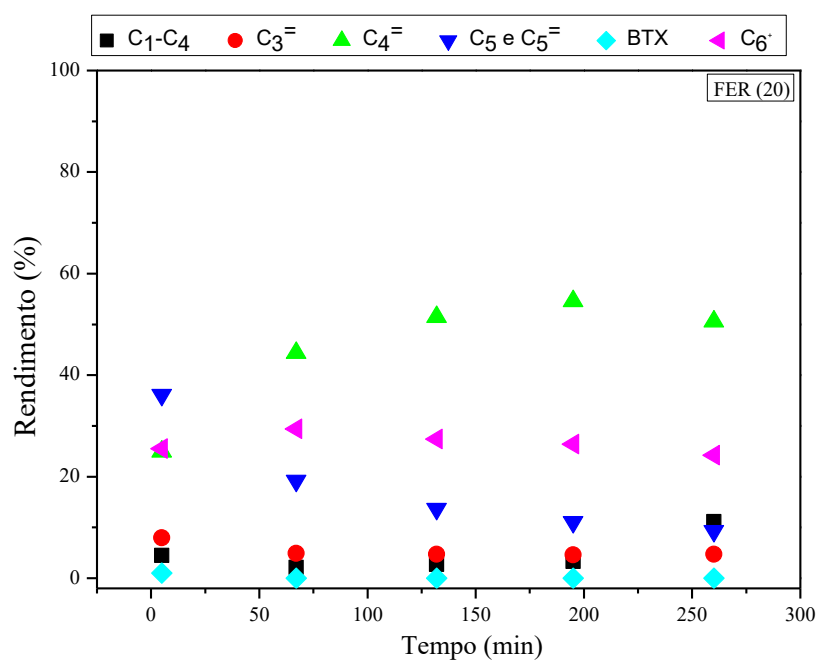
Fonte: O autor, 2024

Figura 107 – Rendimento aos produtos para BETA (40) na condição 3



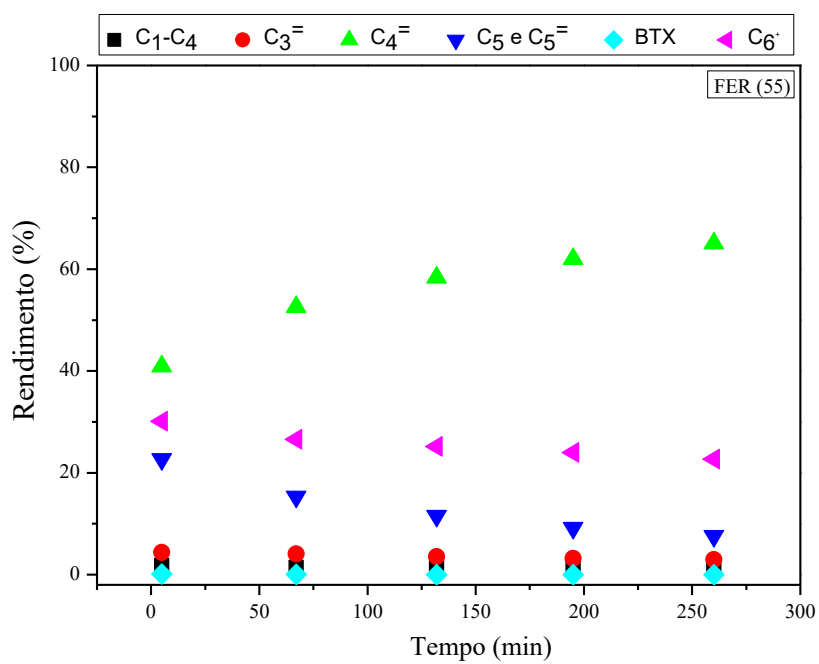
Fonte: O autor, 2024

Figura 108 – Rendimento aos produtos para FER (20) na condição 3



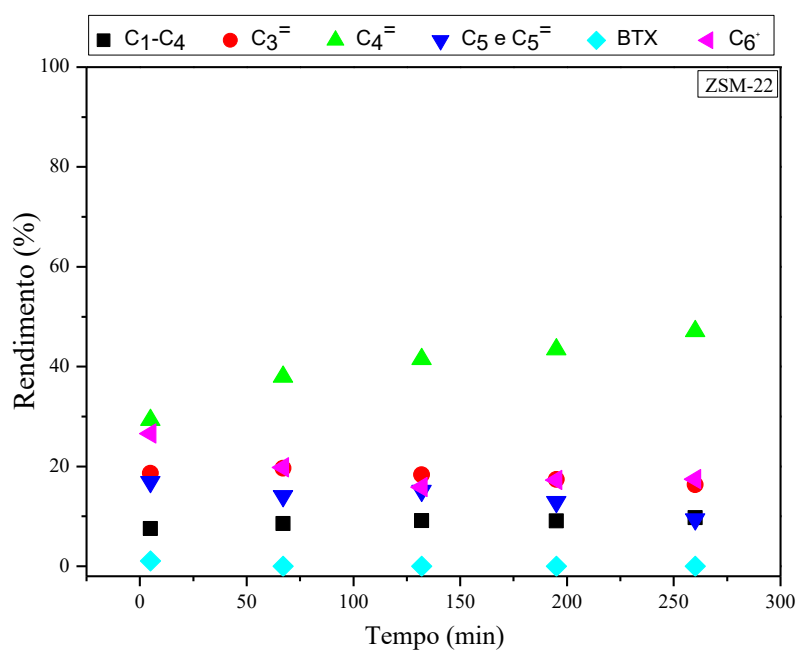
Fonte: O autor, 2024

Figura 109 – Rendimento aos produtos para FER (55) na condição 3



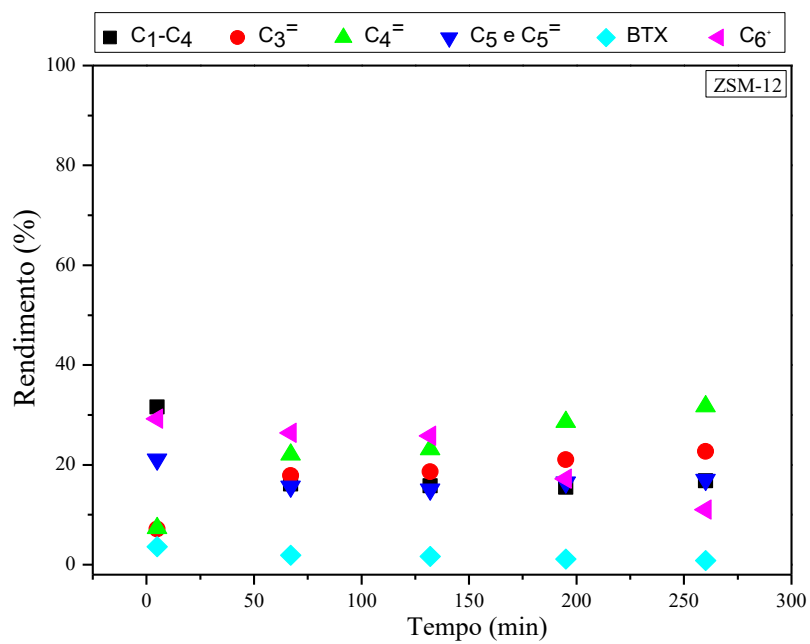
Fonte: O autor, 2024

Figura 110 – Rendimento aos produtos para ZSM-22 na condição 3



Fonte: O autor, 2024

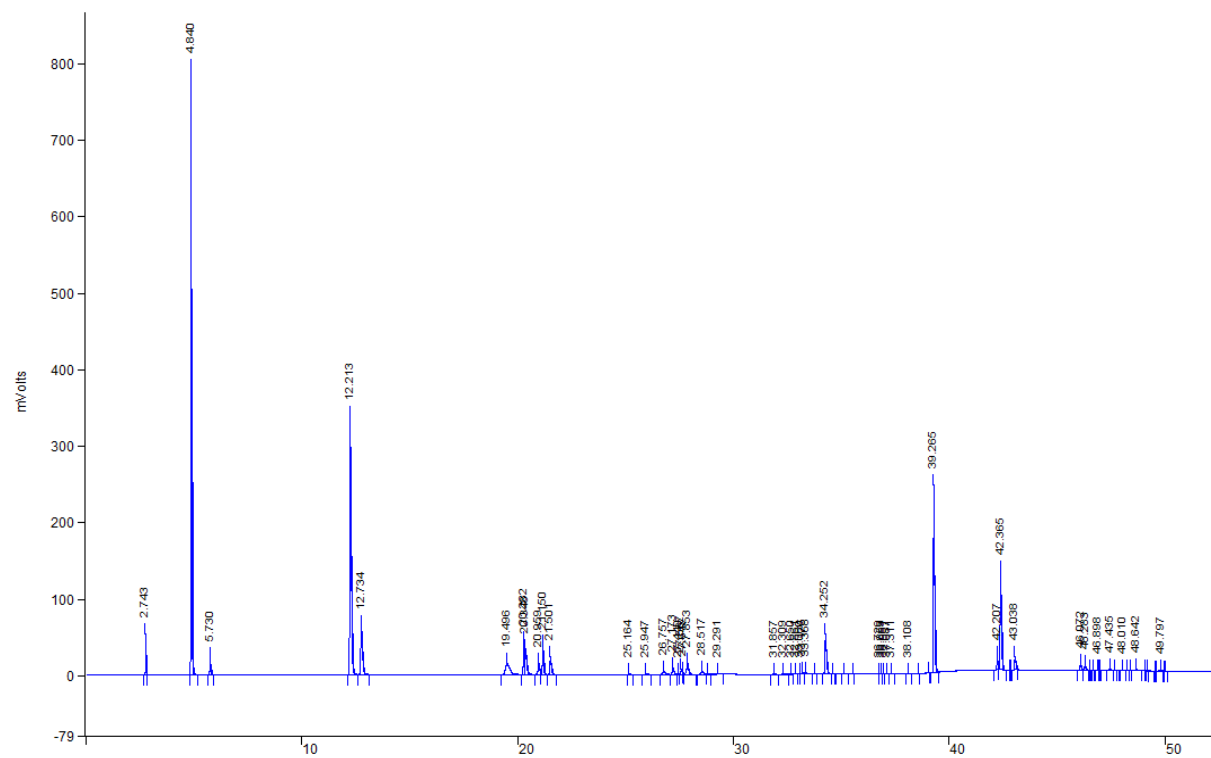
Figura 111 – Rendimento aos produtos para ZSM-12 na condição 3



Fonte: O autor, 2024

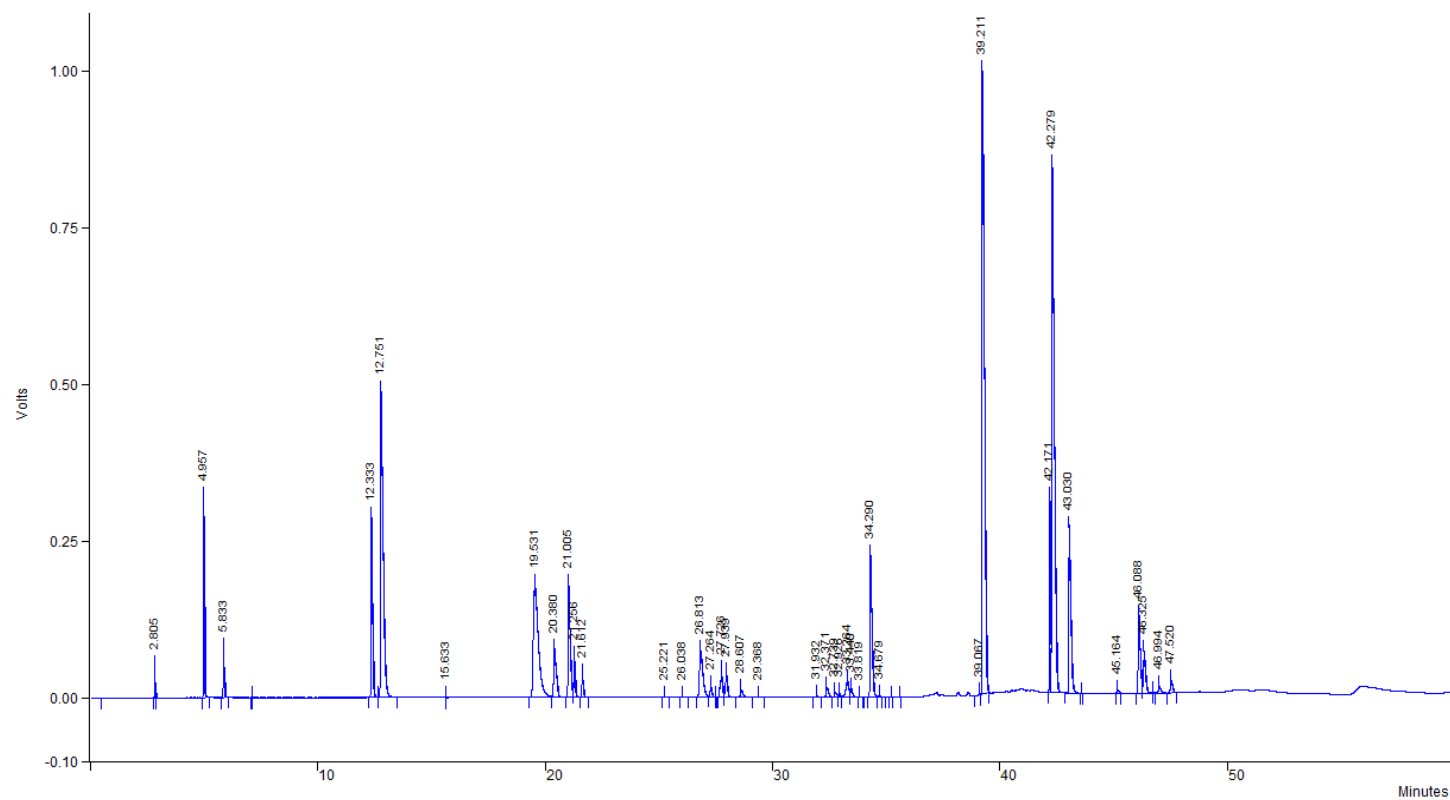
APÊNDICE C – Cromatogramas típicos das reações

Figura 112 – Cromatograma típico da reação na condição 1



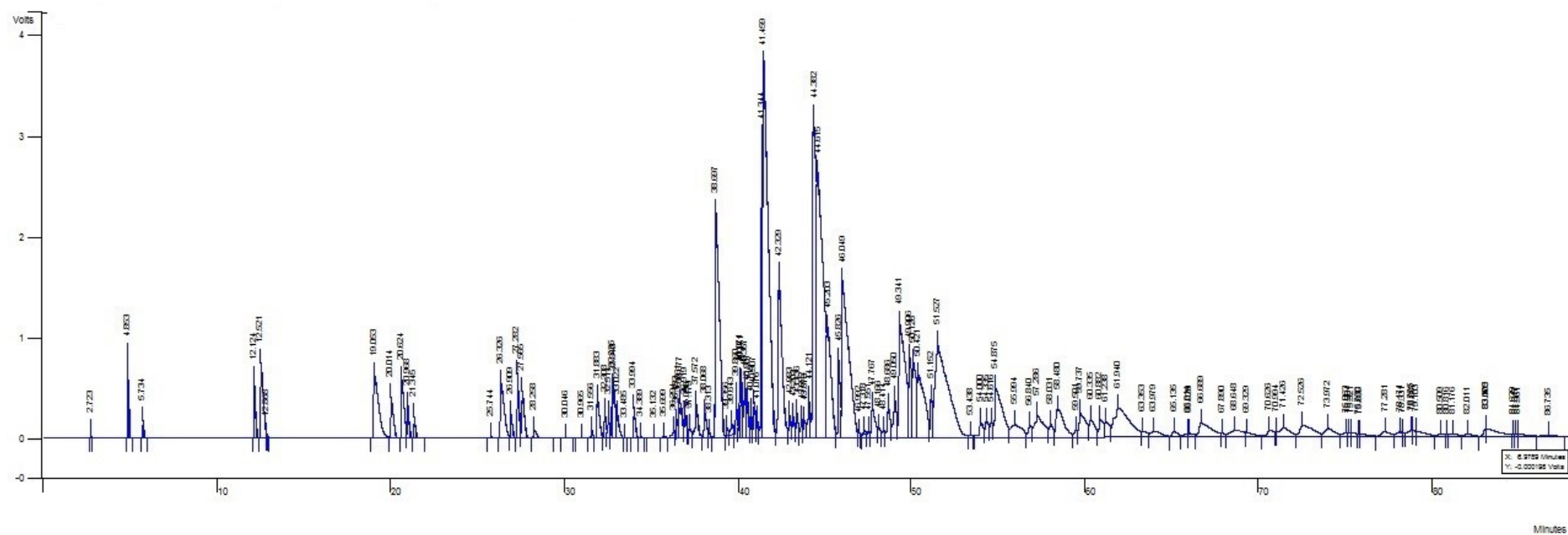
Fonte: O autor, 2024

Figura 113 – Cromatograma típico da reação na condição 2



Fonte: O autor, 2024

Figura 114 – Cromatograma típico da reação na condição 2



APÊNDICE D - Produções científicas associadas a tese

2023 - Oligomerização de eteno utilizando zeólitas de diferentes topologias (5° ERCAT – Encontro Regional de Catálise);

2021 - Propylene and aromatics from ethylene conversion over ZSM-5: Effect of zeolite composition. *Catalysis Today* (2021) 381:108-117
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.08.014>

2021 - Síntese e uso da zeólita nanoferrierita na reação de oligomerização de eteno (21° CBCat - Congresso Brasileiro de Catálise);

2021 - Síntese da zeólita nano-ferrierita utilizando surfactantes para reações de oligomerização de olefinas (4° ERCAT- Encontro Regional de Catálise).