

## Como influenciar o coque bom e o coque ruim na reação MTO utilizando chabazita

Elen M. F. Pereira<sup>1</sup>, Iago W. Zapelini<sup>1</sup>, Eliane S. Silva<sup>2</sup>, Ernesto A. Urquieta-Gonzalez<sup>2</sup>, Leandro Martins<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 14800-060, Araraquara-SP, Brasil; <sup>2</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos-SP, Brasil.

elen.mf.pereira@unesp.br

### Resumo/Abstract

**RESUMO** - Embora a formação de coque em zeólitas seja geralmente considerada prejudicial por levar à desativação do catalisador, este estudo propõe uma abordagem inovadora: a coqueificação intencional e controlada como forma de aprimorar o desempenho catalítico na reação metanol-olefinas (MTO). Utilizando o catalisador SSZ-13, foi induzida a formação de uma pequena quantidade de coque. Essa modificação resultou em um aumento da atividade catalítica, maior seletividade para olefinas leves e prolongamento da vida útil do catalisador. Durante a reação MTO, formam-se hidrocarbonetos poliaromáticos (PAH) nos poros da zeólita, os quais desempenham papel fundamental no mecanismo da reação. Enquanto a polimerização excessiva desses compostos pode desativar o catalisador, espécies menores de PAH apresentam alta reatividade e contribuem positivamente para o processo. A coqueificação controlada promoveu a formação preferencial dessas espécies menores, regulando o crescimento dos PAHs e prevenindo a rápida desativação do catalisador. Além disso, a análise revelou a presença de pequenas quantidades de espécies oxigenadas durante a coqueificação. A espectroscopia UV-Vis operando confirmou o retardo no crescimento inicial dos HAPs, enquanto técnicas de cromatografia e espectrometria de massas indicaram que, com o tempo, a formação de coque seguiu de maneira controlada, acompanhando o aumento da atividade catalítica. Por fim, a introdução de CO<sub>2</sub> como agente oxidante suave mostrou-se eficaz para favorecer a formação de espécies oxigenadas e controlar ainda mais a coqueificação. Isso resultou em maior estabilidade e eficiência do catalisador ao longo do processo MTO.

**Palavras-chave:** CO<sub>2</sub>, coque, MTO.

**ABSTRACT** - Although coke formation in zeolites is considered detrimental due to catalyst deactivation, this study proposes an innovative approach: intentional and controlled coke to enhance catalytic performance in the methanol-to-olefins (MTO) reaction. Using the SSZ-13 catalyst, the formation of a small amount of coke was induced. This modification resulted in increased catalytic activity, improved selectivity toward light olefins, and extended the catalyst's lifetime. During the MTO reaction, polyaromatic hydrocarbons (PAHs) form within the zeolite pores, playing a crucial role in the reaction mechanism. While excessive polymerization of these compounds can deactivate the catalyst, smaller PAH species show high reactivity and contribute positively to the process. Controlled coke promoted the preferential formation of these smaller species, regulating PAH growth and preventing rapid catalyst deactivation. Additionally, analysis revealed the presence of insignificant amounts of oxygenated species during the coke process. Operating UV-Vis spectroscopy confirmed a delay in the first growth of PAHs, while chromatographic and mass spectrometric techniques showed that, over time, coke formation progressed in a controlled manner, correlating with increased catalytic activity. Finally, the introduction of CO<sub>2</sub> as a mild oxidizing agent proved effective in promoting the formation of oxygenated species and further regulating coke. This resulted in greater catalyst stability and efficiency throughout the MTO process.

**Keywords:** CO<sub>2</sub>, coke, MTO.

### Introdução

Componentes essenciais na indústria química moderna, a produção de olefinas, principalmente eteno e propeno, têm chamado atenção dos pesquisadores nos últimos anos. Isso se deve principalmente a grande demanda desses produtos no cenário global, cerca de 1,5 ×

108 t e 8 × 10<sup>7</sup> t anuais [1] e seu principal processo de produção: o craqueamento térmico ou a vapor [2]. Esses processos possuem limitações em relação ao aumento da seletividade por propeno, sendo a razão propeno/eteno limitada a menos de 0,6 [3,2] consequentemente, processos mais seletivos a propeno são desejáveis de forma a satisfazer o crescimento acelerado da demanda global [4]. Além da limitação do aumento da seletividade

por propeno, estes processos se utilizam de enormes quantidades de energia, produzindo grandes quantidades de gases de efeito estufa [2,8]. Outro fator é o caráter limitado das fontes petroquímicas [9]. Dessa forma, a conversão catalítica do metanol a olefinas tem ocupado um lugar importante no cenário de busca por alternativas eficientes, já que pode ser obtido a partir de fontes renováveis de carbono, como a biomassa e o CO<sub>2</sub>, além de ser obtido também de fontes não renováveis como o gás natural e o carvão, desempenhando um papel fundamental na diminuição das emissões de gases estufas [2,7]. No entanto, assim como em diversos processos que envolvem um catalisador zeolítico, essa reação também está limitada ao processo de desativação do material pela formação de coque, ainda que seu desempenho catalítico seja consequência direta da formação desses compostos orgânicos no interior do poro das zeólitas. A origem dessas espécies consideradas desativantes pode se dar por meio de duas rotas: (1) reações de condensação e rearranjo de alcenos, dienos e espécies aromáticas de caráter naftalênicos que se encontram adsorvidos nos sítios *BAS* (sítios ácidos de Bronsted) e (2) formação de *PAHs* (hidrocarbonetos poliaromáticos) por transferência de hidrogênio [10,11]. Para reações MTO, que ocorrem em topologias do tipo CHA, essas espécies em sua maioria resultam da alquilação e ciclização contínuas de cicloalcanos ou aromáticos com as olefinas, dando origem as espécies de estruturas reticuladas, responsáveis por entupir os poros e como consequência direta a de atividade catalítica. Os principais avanços discutidos até agora para tentar contornar essa problemática engloba principalmente, modificações na estrutura do catalisador, como impregnação de metais, substituições isomórficas e alterações no diâmetro médio de poros [8,9]. Além de estudos na variação das condições de reação, como variação das proporções de metanol, adição de vapor de água ao sistema [12,13]. Entretanto, há uma escassez de estudos sistemáticos acerca do papel do gás de arraste na condução da reação, bem como da influência de espécies orgânicas confinadas nos poros do catalisador. Diante da identificação dessa lacuna, foram conduzidas investigações sob diferentes atmosferas reacionais e com catalisadores previamente coqueificados, com o intuito de elucidar de que maneira fatores extrínsecos ao mecanismo intrínseco da reação impactam a formação de olefinas leves.

## Experimental

### Impregnação dos materiais

A zeólita SSZ-13 (*ACS Materials*), de razão Si/Al = 12,5, passou por troca iônica com solução aquosa de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich) 0,1 mol.L<sup>-1</sup> por 1h, para garantir que possíveis contaminantes da síntese fossem eliminados. Esse processo foi repetido três vezes seguido de lavagem com água deionizada e secagem a 80 °C por 24 h. Com o material seco, um processo de calcinação a 500 °C por 2 h foi realizado para que a forma ácida do material, H-SSZ-13, fosse obtida. 300mg do material H-SSZ-13 foi usado para o processo de impregnação com as espécies orgânicas e a obtenção dos catalisadores pré-coqueados. Para as amostras HSSZ-13\_T, 7 µL de tolueno foi misturado ao sólido ácido, alocado em um reator inox, e submetido a um tratamento térmico a 150 °C durante 24 h. Para as amostras HSSZ-13\_N 1,5 mg de naftaleno foram misturados ao sólido ácido, alocado em um reator de inox e submetido a um tratamento térmico a 400 °C. A diferença de temperatura entre os protocolos de impregnação se deu devido à relação observada entre o tamanho de poro da zeólita e o tamanho do diâmetro cinético das espécies orgânicas, Anexo

C2. A SSZ-13 de topologia CHA apresenta um tamanho de poro de 0,38 nm, enquanto o tolueno apresenta um diâmetro cinético de 0,58 nm e o naftaleno 0,63 nm. O texto deve ser detalhado o suficiente para permitir a reprodução de resultados.

### Caracterização dos materiais

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

Os materiais também foram caracterizados por análise termogravimétrica. As análises foram realizadas utilizando um Analisador Termogravimétrico (TGA, Q600 SDT, TA Instruments)

### Teste Catalítico

#### Reações com N<sub>2</sub>

A atividade catalítica dos catalisadores H-SSZ-13, HSSZ-13\_T e HSSZ-13\_N foram testadas para a reação MTO. A reação foi realizada utilizando 200 mg da amostra suportada em um reator de vidro de leito fixo colocado dentro de uma caixa quente a 180 °C para garantir uma reação de fase de vapor em modo de fluxo contínuo à pressão atmosférica. Os testes foram realizados a 400 °C durante 6 h usando um fluxo volumétrico de metanol de 0,01 mL min<sup>-1</sup>. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC-2014.

#### Reações com CO<sub>2</sub>/Ar sintético

A atividade catalítica dos catalisadores H-SSZ-13, foram testadas para a reação MTO, com CO<sub>2</sub>/Ar sintético como gases auxiliares. A reação foi realizada utilizando 200 mg da amostra suportada em um reator de vidro de leito fixo colocado dentro de uma caixa quente a 180 °C para garantir uma reação de fase de vapor em modo de fluxo contínuo à pressão atmosférica. Os testes foram realizados a 400 °C durante 6 h usando um fluxo volumétrico de metanol de 0,01 mL min<sup>-1</sup>. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás Shimadzu modelo GC-2014.

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

A natureza das espécies da aromáticas formadas ao longo da reação foi acompanhada por Espectroscopia de Refletância Difusa na Região do Ultravioleta-Visível *in situ* em um equipamento Evolution 300 UV-Vis Spectrophotometer da Thermo Scientific com acessórios Harrick-Praying Mantis e câmara de reação de alta temperatura (HVC- DRP- 5). Todos os espectros foram tratados utilizando a função *Kubelka-Munk*, Eq. 1[14], sendo R a razão entre a intensidade da radiação refletida pela amostra e a intensidade de radiação refletida pela referência obtida diretamente pelo espectrofotômetro.

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

### Caracterização dos catalisadores após reação

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

Os catalisadores após a reação foram caracterizados por análise termogravimétrica (TGA), utilizando um equipamento SDT Q600 V20.9.

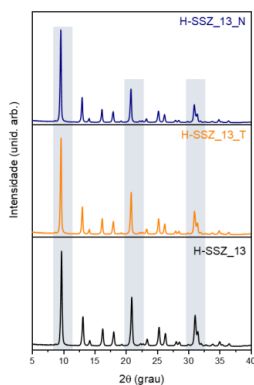
A liberação dos componentes carbonáceos ocluídos nos poros do catalisador ocorreu pela dissolução da zeólita à temperatura ambiente com 1 mL de H<sub>2</sub>O e 1 mL de HF por 15 min, tempo esse suficiente para destruir a estrutura zeolítica, mas não atacar os

compostos carbonáceos [15,16] seguida de neutralização com aproximadamente 1,9 g de bicarbonato de sódio. Posteriormente, o coque foi extraído utilizando um funil de separação contendo 20 mL de diclorometano e 20 mL de H<sub>2</sub>O e, em seguida, analisado em um *Agilent GC-MS*, Cromatógrafo a Gás Modelo 7890 e Espectrômetro de Massa, em seguida, analisado em um *Agilent GC-MS*, Cromatógrafo a Gás Modelo 7890 e Espectrômetro de Massa Modelo 5977, operado no modo EI na faixa de varredura de 70 eV de m/z 33-400. As temperaturas do injetor GC e da fonte MS foram 310 e 280 °C, respectivamente. Os compostos foram analisados em uma coluna capilar *HP-5MS* (Comprimento = 30 m, ID = 0,25 mm, df = 0,25 µm). A temperatura do forno GC foi programada de 80 °C (etapa isotérmica de 3 min) a 270 °C na taxa de aumento de 5 °C.min<sup>-1</sup> e, finalmente, a 300 °C na taxa de aquecimento de 30 °C.min<sup>-1</sup>, com uma etapa isotérmica final a 300 °C por 3 min [17]. Os compostos foram identificados usando a biblioteca *NIST*

## Resultados e Discussão

### Caracterização dos materiais

Os difratogramas de raios X da zeólita H-SSZ-13, HSSZ-13\_T e HSSZ-13\_N foram obtidos com duas finalidades. A primeira, para confirmar que o processo de impregnação não causou nenhuma amorfização no material. A segunda, para que pelo refinamento de Rietveld, os parâmetros de cela pudessem sustentar nossa hipótese de que os aromáticos estejam dentro dos poros do material. Isso porque, o catalisador H-SSZ-13, de topologia CHA, tem se tornado o principal arquétipo para as reações *MTO*. A explicação para esse grande interesse se dá devido a sua estrutura. Formada por uma cavidade CHA de 1,1 x 0,67 nm e poros de entrada de 8 membros com 0,38 nm, [18], possui uma relação poro/cavidade ótima. Essas cavidades são responsáveis pela difusão e estabilização dos intermediários orgânicos e os poros, pela liberação dos produtos de interesse. Esses materiais apresentam sua cristalização configurada pelo grupo espacial trigonal R-3m [18]. As dimensões típicas das células unitárias são a=b=13,6750 Å e c=14,7670 Å [18] e quando submetidos a reação *MTO*, sofrem alterações, principalmente nos picos em destaque na Figura 1.



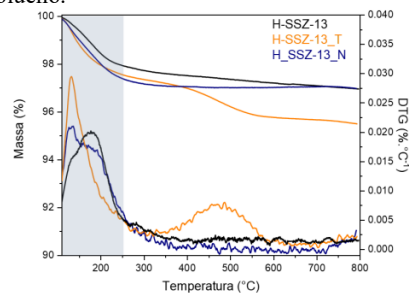
**Figura 1.** Difratogramas de raios X das zeólitas H-SSZ-13; H-SSZ-13\_T e H-SSZ-13\_N após o processo de impregnação.

Em condições reais de trabalho, como no estudo de Wragg *et al.* [19,20], o catalisador apresenta uma expansão significativa e assimétrica, principalmente ao longo do eixo c. Essas alterações observadas são consequência direta da formação desses intermediários orgânicos no interior da cavidade CHA. Assim, é possível observar que a metodologia utilizada para o processo de

impregnação não causou alteração no padrão de difração em relação ao material puro, H-SSZ-13, já que os difratogramas obtidos apresentam uma linha de base *flat*, sem perda de intensidade dos picos. Contudo, como o processo de impregnação foi realizado com pequenas quantidades de aromáticos para garantir que os poros do material ficassem disponíveis de modo que a reação ocorresse de forma eficiente e problemas difusionais fossem evitados, o refinamento de Rietveld não mostrou mudanças significativas para os parâmetros de cela. Motivo pelo qual foi empregado então o cálculo da microdeformação pela equação de Williamson-Hall. Essa metodologia de cálculo permite extrair a microdeformação ( $\epsilon$ ) através do coeficiente angular do gráfico  $\beta \cos(\theta)/\lambda$  vs  $\sin(\theta)$  no qual  $\beta$  = largura a meia altura do pico escolhido do difratograma em radianos [21].

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

É bem conhecido que a acidez protônica das zeólitas (*BAS*) está associada aos átomos de alumínio da estrutura -SiOAl-(H<sup>+</sup>)OSi-. Catalisadores com uma razão Si/Al menor, como é o caso desse trabalho, apresentam uma quantidade maior de átomos de alumínio em sua estrutura, de modo que o número de prótons compensadores de carga também estão presentes em maior quantidade, fazendo com que haja uma maior hidrofilicidade no material [22]. Contudo, esse microambiente intrínseco das zeólitas não apresentam alteração em seu caráter hidrofílico/hidrofóbico apenas em função das propriedades das estruturas, podem ser modulados também com a presença de moléculas “convidadas” [23], como é o caso da inserção dos aromáticos na cavidade CHA. Com base nessas observações e os resultados apresentados pela curva *DTG* na Figura 2, podemos dizer, assim como para os resultados observados no cálculo da microdeformação, que o processo de impregnação realmente foi efetivo. Isso porque, a região em destaque que faz referência à água persistente, ou seja, a água presente nos microporos que é eliminada em temperatura maior do que 100 °C, teve um deslocamento para temperaturas menores, indicando assim que um ambiente mais hidrofóbico foi criado. Outro indício utilizado para mostrar a efetividade do procedimento de impregnação é o pico presente entre 400-500 °C, uma vez que sabemos que materiais ocluídos no interior da cavidade CHA se decompõem em uma faixa de temperatura semelhante a essa. No entanto, quando fazemos essa análise para a amostra H-SSZ-13\_N não é possível observar o mesmo comportamento, muito provavelmente isso se deve a inserção de uma quantidade de material orgânico menor em relação a amostra contendo tolueno.



**Figura 2.** Curvas TGA e DTG das amostras após o procedimento de impregnação dos aromáticos.

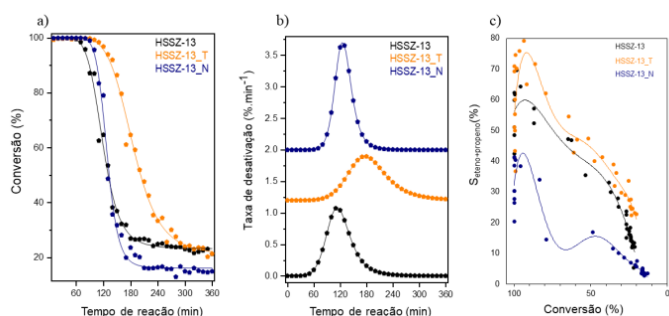
#### Testes Catalíticos

A atividade catalítica das amostras H-SSZ-13, H-SSZ-13\_T e H-SSZ-13\_N na reação *MTO* são apresentadas na Tabela 1 e na Figura 3. O tempo atribuído ao início da desativação dos materiais foi determinado quando a conversão atingiu o valor de 95% para todas as amostras, assim como o valor máximo da seletividade a olefinas foi determinada em isoconversão.

**Tabela 1.** Desempenho catalítico das amostras impregnadas na conversão de metanol em olefinas durante 6 h de reação

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

\*Conversão em 95%

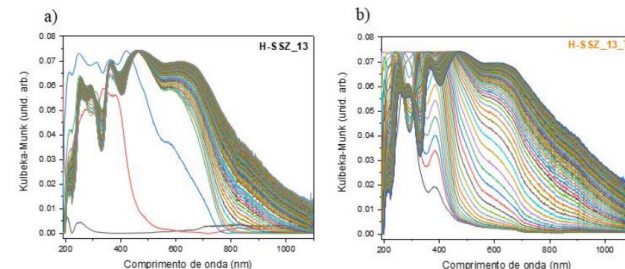


**Figura 3.** a) Conversão de metanol durante 6 h de reação b) Taxa de desativação para as amostras H-SSZ-13; H-SSZ-13\_T e H-SSZ-13\_N calculado a partir de 95% de conversão c) Seletividade máxima a olefinas leves calculado em isoconversão.

De forma comparativa, as amostras apresentam conversão inicial de 100%, independente da presença ou não do aromático na cavidade zeolítica. Isso porque provavelmente os poros do material não estão obstruídos. Do contrário, deveríamos observar uma queda na conversão das amostras contendo o aromático devido a uma restrição difusional do metanol conseguir acessar os sítios ativos. Indica também que, a formação das espécies do *HP* parece não sofrer alterações significativas nos primeiros minutos, apesar de apresentar diferença significativa na seletividade as olefinas, Figura 3c, principalmente em relação a amostra H-SSZ-13\_T. Essa diferença por sua vez pode estar associada com a facilidade com que o processo de alquilação pelo metanol e craqueamento ocorre em uma espécie já ramificada, como é o caso do tolueno. Uma vez que, o carbono da metila de um anel aromático ramificado atua como um grupo doador de elétrons para o anel benzênico, de modo que sua densidade eletrônica é ainda mais aumentada, deixando-o mais suscetível ao mecanismo de alquilação. Contudo, é quando atingimos o início da desativação (conversão de 95%) para as amostras que a influência do composto orgânico na cavidade zeolítica nos dá indícios de ser realmente efetivo para a reação. Isso pois, os perfis da taxa de desativação dos materiais são distintos, Figura 3b. Enquanto para a amostra H-SSZ-13 é possível observar um pico com características gaussianas, para a amostra H-SSZ-

13\_T observamos um pico com uma largura maior, deslocado para tempos de reação maiores e uma taxa de desativação menor, justificando assim a observação de início de desativação após 123 min. A amostra H-SSZ-13\_N apresenta um pico mais estreito em relação a H-SSZ-13, com um deslocamento para tempos de reação levemente maiores, justificando assim a observação de início de desativação após 99 min. No entanto, é o material que apresenta a maior taxa de desativação entre as amostras, o que pode estar diretamente associado com o fato de espécies naftalênicas serem altamente reativas e evoluírem para as espécies *PAHs* desativantes rapidamente. Apesar de sofrerem mudanças nos parâmetros de controle e eficiência da reação, os catalisadores não apresentaram diferença significativa na quantidade de coque presente nos materiais após 6 h de reação, Tabela 1. Esse resultado nos indica que a inserção dos aromáticos nos catalisadores não causam alterações quantitativas e sim qualitativas. Assim, as amostras H-SSZ-13 e H-SSZ-13\_T foram escolhidas para serem acompanhadas por análise de UV-Vis *in situ* e para a análise dos compostos que são formados nos poros dos materiais ao longo da reação afim de comprovar se realmente há uma mudança qualitativa nas espécies do *HP*.

Essa afirmação se torna particularmente verdadeira quando analisamos os resultados de UV-Vis, Figura 4, especialmente na faixa espectral acima de 600 nm. Faixa associada a compostos aromáticos grandes, ou seja, as espécies que são responsáveis por entupir os poros do catalisador e não permitir que moléculas de metanol continuem se difundindo no interior dos poros e a produção de olefinas seja mantida.[17].

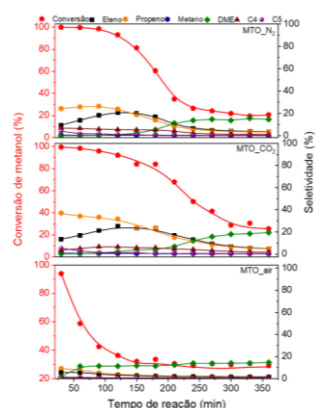


**Figura 4.** Espectros UV-Vis *in situ* durante 3 h de reação para as amostras impregnadas a) H-SSZ-13 e b) H-SSZ-13\_T.

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

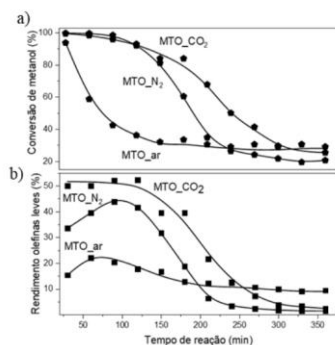
Entendendo que alterações no catalisador são responsáveis por mudanças positivas nos resultados catalíticos, o passo seguinte foi realizar a reação em diferentes atmosferas. A Figura 5 mostra que as curvas de conversão e seletividade para o material submetido aos diferentes gases mantém a formação dos principais produtos.





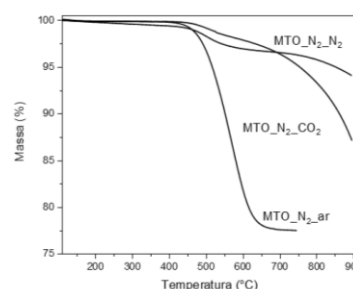
**Figura 5.** Conversão de metanol e seletividade a produtos utilizando N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e ar como gases auxiliares.

Ao realizar uma comparação entre as curvas de conversão e seletividade a olefinas leves, Figura 6, é possível notar que a primeira mudança foi no perfil da curva de conversão. A troca do N<sub>2</sub> pelo CO<sub>2</sub>, levou a uma desativação menos acentuada, Figura 8a. A segunda mudança, mostra que o rendimento de olefinas leves depende do gás utilizado, Figura 8b. Na presença de N<sub>2</sub> a curva de rendimento passa por um máximo de cerca de 40 %, cujo máximo é alcançado com 100 min de reação, seguido de uma queda até atingir 5 % em 360 min de reação. Quando o CO<sub>2</sub> é utilizado, o rendimento é cerca de 50 % já no começo da reação, permanecendo neste patamar até aproximadamente 150 min, seguido de sua queda após 160 min até atingir 5 % em 360 min de reação.



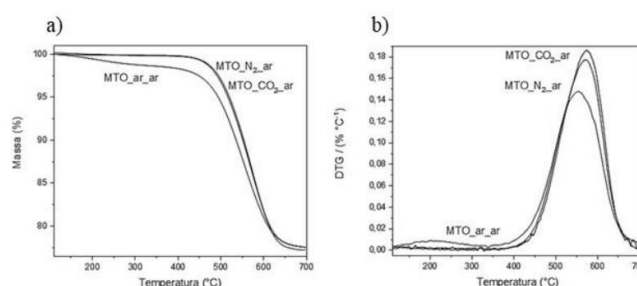
**Figura 6.** a) Comparação entre as curvas de conversão e b) Rendimento a olefinas leves, utilizando N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e ar sintético como gases auxiliares.

O catalisador após a reação na presença de N<sub>2</sub> foi submetido a análise termogravimétrica em atmosferas referentes aos gases utilizados. Essa análise foi realizada com o interesse de avaliar qual a influência desses gases na decomposição do reservatório. A Figura 7 mostra que em atmosfera de ar, há maior perda de massa em temperaturas menores em comparação com as demais atmosferas, o que está associada à capacidade oxidativa dos gases. A curva TGA utilizando CO<sub>2</sub> é bastante diferente em comparação com o N<sub>2</sub>, indicando que o CO<sub>2</sub> não se comporta como um gás completamente inerte. Sua capacidade oxidativa não se encontra no mesmo patamar que a do ar, contudo, se torna um pouco mais oxidante que o N<sub>2</sub>.



**Figura 7.** Curvas TGA dos catalisadores utilizados a 400 °C na reação MTO em diferentes atmosferas.

A Figura 8 por sua vez, mostra que ao submeter as amostras a uma atmosfera de reação de N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> não é notada diferenças significativas nas curvas TGA, o que não se mantém quando realizamos a mesma análise para a amostra em que o processo reacional é utilizado atmosfera de ar sintético. Contudo, ao analisar as curvas DTG, nota-se um leve deslocamento para a esquerda, assim como uma diminuição na intensidade do pico, mas não uma diferença significativa na quantidade de coque, como mostra a tabela 2.

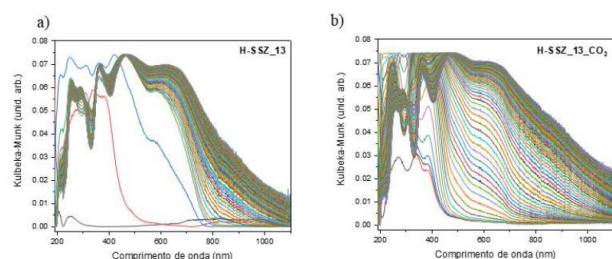


**Figura 8.** Curvas TGA e DTG conduzidas sob atmosfera de ar para o catalisador utilizando N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> ou ar sintético na reação.

**Tabela 2.** Posição máxima das curvas DTG para os diferentes tipos de gases e a quantidade em % massa de coque nos catalisadores.

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

Esse resultado sugere em um primeiro momento, assim como ocorre com a amostra impregnada com o aromático, que a alteração da atmosfera reacional não causa alteração quantitativa e sim qualitativa nas espécies do HP. Por isso, essas amostras também foram submetidas a análise de UV-Vis *in situ* para a análise dos compostos que são formados ao longo da reação. A figura 9 mostra que o comportamento de evolução para a reação utilizando N<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> seguiu o mesmo padrão da amostra H-SSZ-13\_T. Esse resultado sugere que assim como acontece para a amostra impregnada, a atmosfera de CO<sub>2</sub> é responsável por aumentar as espécies oxigenadas



**Figura 9.** Espectros UV-Vis in situ durante 3 h de reação para as amostras a) H-SSZ-13 e b) H-SSZ-13\_CO2.

## Conclusões

A impregnação de espécies aromáticas nos poros da zeólita, mais especificamente o tolueno, foi responsável por aumentar a seletividade as olefinas leves e aumentar o tempo de vida do catalisador. Apesar disso, é possível notar que a quantidade de coque observado nas amostras não apresenta diferenças significativas, indicando que provavelmente as alterações que ocorrem estão associadas ao tipo de espécie que é formada no HP. Essa hipótese ganha força ao analisar os resultados de GC-MS de espécies ocluídas nos poros do catalisador. A quantidade de espécies oxigenadas identificadas foi maior para a amostra H-SSZ-13\_T do que para a amostra H-SSZ-13. A alteração da atmosfera de reação parece seguir o mesmo mecanismo da amostra impregnada, uma vez que os resultados das análises do UV-Vis in situ mostram que para a atmosfera de N<sub>2</sub> a evolução para espécies maiores e responsáveis pelo entupimento do poro e consequente desativação se dá logo nos primeiros minutos da reação, enquanto para a atmosfera de CO<sub>2</sub> essa evolução é retardada.

## Agradecimentos

CAPES, FAPESP #18/01258-5, CNPq.

## Referências

- 1 I. Amghizar, L.A. Vandewalle, K.M. Van Geem, G.B. Marin, *Eng.* 2017, 3, 171-178.
- 2 S.M. Sadrameli, *Fuel.* 2016, 173, 285-297.
- 3 S. Suganuma, N. Katada, *Fuel Process. Technol.* 2020, 208, 106518.
- 4 V. Blay, B. Louis, R. Miravalles, T. Yokoi, K.A. Peccatiello, M. Clough, B. Yilmaz, *ACS Catal.* 2017, 7, 6542-6566.
- 5 S. Standl, O. Hinrichsen, *Catalysts.* 2018, 8, 626.
- 6 Y. Xiang, J. Zhou, B. Lin, X. Xue, X. Tian, Z. Luo, *Appl. Energy.* 2015, 157, 499-507.
- 7 P.A. Reyniers, L.A. Vandewalle, S. Saerens, P. de Smedt, G.B. Marin, K.M. Van Geem, *Appl. Therm. Eng.* 2017, 115, 477-490.
- 8 T. Sano, *J. JAPAN Pet. Inst.* 2017, 60, 263-276.
- 9 T. Zhao, F. Li, H. Yu, S. Ding, Z. Li, X. Huang, X. Li, X. Wei, Z. Wang, H. Lin, *Appl. Catal. A: Gen.* 2019, 575, 101-11010.
- 10 M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A: Gen.* 2001, 212, 83-96.
- 11 M. Guisnet, F.R. Ribeiro, *Deactivation and Regeneration of Zeolite Catalysts*, Imperial College Press, London, 2011.
- 12 L. Zeng, F. Liu, T. Zhao, J. Cao, *ACS OMEGA.* 2021, 6, 19067-19075.
- 13 R. Feng, X. Yan, X. Hu, Y. Zhang, J. Wu, Z. Yan, *Appl. Catal. A: Gen.* 2020, 592.
- 14 J., Torrent; V. Barrón. *Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides. Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Cordoba, p. 1438-1446, 2002.
- 15 M. Bjorgen, U. Olsbye, S. Kolboe, *J. of Catal.* 2003, 215, 30-44.
- 16 B. R. Florindo, G. L. Catuzo, L. Martins, *J. of the Brazilian Chem.Soc.* 2021, 32, 1051-1059.
- 17 G. L. Catuzo, L. G. Possato, M. E. Sad, C. Padró, L. Martins, *ChemCatChem*, 2021, 13, 26001-26012.

- 18 S. Mintova, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, 3<sup>rd</sup> edition.
- 19 D. S. Wragg, R. E. Johnsen, M. Balasundaram, P. Norby, H. Fjellvag, A. Gronvold, T. Fuglerud, J. Hafizovic, O. B. Vistad, D. Akporiaye, *J. of Catal.* 2009, 268, 290-296.
- 20 D. S. Wragg, R. E. Johnsen, P. Norby, H. Fjellvag, *Microp. Mesop. Mat.* 2010, 134, 210-215.
- 21 A. M. L. Medeiros, Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Ceará, 2007.
- 22 L. H. Pazin, I. W. Zapelini, S. H. Santagneli, M. E. Sad, C. Padró, L. Martins *Applied Catalysis A: Gen.* 2024, 678, 119706.
- 23 C. Wang, M. Zheng, M. Hu, W. Cai, Y. Chu, Q. Wang, J. Xu, F. Deng, *J. Am. Chem. Soc.* 2024, 146, 8688-8696.