Chabazitas hierárquicas por abordagem *top-down* utilizando solução de NH4HF2 e desempenho catalítico na reação MTO

José Henrique Marques1 e Leandro Martins1\*

1Instituto de Química, UNESP, Araraquara, São Paulo, Brasil.

\*leandro.martins@unesp.br

RESUMO – Zeólitas SSZ-13 hierárquicas foram preparadas pelo tratamento com NH4HF2 a partir de zeólitas com duas diferentes razões Si/Al, 13 e 36. O tratamento com NH4HF2 levou à um aumento na razão Si/Al: de 13 para 22 na BFT-10 e de 36 para 59 na BFT-40. Os catalisadores exibiram estrutura CHA e desempenho catalítico variável. BFT-10 teve seletividade e vida útil reduzidas, devido à diminuição do volume de microporos. BFT-40 mostrou melhoria de desempenho devido aos mesoporos criados, apesar da redução no volume de microporos. A distribuição de mesoporos influenciou acessibilidade e seletividade ao longo do tempo. Ficou evidente que o equilíbrio entre microporos, distribuição e volume de mesoporos é crucial para a reação MTO.

*Palavras-chave: SSZ-13,* *hierárquica, NH4HF2, MTO.*

ABSTRACT - Hierarchical SSZ-13 zeolites were prepared by treatment with NH4HF2 from zeolites with two different Si/Al ratios, 13 and 36. The NH4HF2 treatment led to an increase in the Si/Al ratio: from 13 to 22 in BFT-10 and from 36 to 59 in BFT-40. The catalysts exhibited CHA structure and varying catalytic performance. BFT-10 had reduced selectivity and lifespan due to the decrease in micropore volume. BFT-40 showed improved performance due to the created mesopores, despite the reduction in micropore volume. The distribution of mesopores influenced accessibility and selectivity over time. It became evident that the balance between micropores, distribution, and volume of mesopores is crucial for the MTO reaction.

*Keywords: SSZ-13,* *hierarchical, NH4HF2, MTO.*

## Introdução

Zeólitas que possuem grandes cavidades e abertura de poros pequenos como a CHA são desejáveis para a reação MTO. Durante a reação as cavidades aprisionam intermediários polimetilbenzeno e as pequenas aberturas de poros permitem apenas a passagem de compostos contendo entre 1 e 4 carbonos, essa restrição ocasiona uma alta seletividade a olefinas leves (1). Infelizmente, os microporos que permitem a alta seletividade também limitam a difusão de reagentes e produtos, levando à desativação do catalisador e consequentemente limitação da performance catalítica. Uma forma de contornar este problema é através da criação de sistemas de poros adicionais, como mesoporos e macroporos que facilitam a difusão de produtos e reagentes através do cristal de zeólita (2). Uma forma de criar esses sistemas de poros é pela remoção de átomos da estrutura pelo tratamento com solução de NH4HF2 (2–4). A influência da razão Si/Al inicial da zeólita na formação dos sistemas de poros adicionais e na reação MTO tem sido investigada.

## Experimental

Foram sintetizadas zeólitas SSZ-13 com razões Si/Al de 13 e 36 (5). As zeólitas foram nomeadas como Parent-10 e Parent-40 respectivamente. As zeólitas hierárquicas foram preparadas pelo tratamento com solução de NH4HF2 a 60 °C por 180 minutos. Ao final do tratamento, o material sólido foi lavado com água deionizada, centrifugado, seco e calcinado para sua forma ácida. As zeólitas hierárquicas foram denominadas BFT-10 e BFT-40. Os catalisadores ácidos foram submetidos à reação de MTO em um reator de leito fixo a 400 °C, WHSV de 2,36 gmetanol gcat.-1 h-1 e vazão de N2 de 10 mL min-1.

## Resultados e Discussão

Os materiais hierárquicos apresentaram aumento na razão Si/Al, passando de 13 na Parent-10 para 22 na BFT-10, e passando de 36 na Parent-40 para 59 na BFT-40. A razão Si/Al na superfície teve um aumento ainda mais intenso que no *bulk*. Todos os catalisadores apresentaram difração de raios X condizente com a estrutura CHA. O desempenho catalítico dos materiais tratados foi bastante diferente. Na BFT-10, o tratamento diminuiu a seletividade e a vida útil, passando de 51% e 104 min para 49% e 68 min. Em contraste, na BFT-40, o tratamento melhorou a seletividade e a vida útil, passando de 39% e 23 min para 45% e 80 min. A amostra BFT-10 desativou mais rapidamente do que Parent-10, isso pode ser devido à diminuição severa do volume do microporos após o tratamento. O volume do microporos caiu de 0,23 para 0,13 mL g-1, limitando o volume útil de microporos para a reação. Em contraste, a amostra BFT-40 apresentou um desempenho muito superior ao Parent-40, apesar de ter uma redução ainda maior no volume de microporos (de 0,22 para 0,08 mL g-1). Isso pode ser explicado pela melhor acessibilidade dos microporos remanescentes, que foi potencializada pela formação de mesoporos facilitando o transporte de reagentes e produtos. A distribuição BJH mostra diferenças consideráveis entre os mesoporos da BFT-10 e BFT-40. Os mesoporos BFT-40 estão centrados em diâmetros menores que os BFT-10 (7,5 contra 35 nm). Isso pode indicar que os mesoporos BFT-40 estão mais bem distribuídos pelo cristal de zeólita, levando a uma melhor acessibilidade de seus centros reativos internos. O tratamento com NH4HF2 não afetou a seletividade inicial de etileno e propileno das zeólitas, mas causou uma divergência em sua seletividade ao longo do tempo. O catalisador Parent-10 atingiu o pico de seletividade de 51% em 100 minutos e, em seguida, diminuiu gradualmente para 7,3% em 410 minutos. Em contraste, o catalisador BFT-10 teve um desempenho ruim, com sua seletividade caindo de 49% em 50 minutos para apenas 3% em 410 minutos. O catalisador Parent-40 atingiu um pico de seletividade de 39% em 30 minutos e, em seguida, diminuiu progressivamente para menos de 1% em 410 minutos. Por outro lado, o catalisador BFT-40 demonstrou um desempenho superior, com sua seletividade caindo de 45% em 60 minutos para 4,5% em 410 minutos.

## Conclusões

O tratamento com NH4F2 aparenta levar à uma remoção mais acentuada de alumínio em comparação ao silício. Os materiais tratados apresentaram mesoporos e diminuição considerável do volume de microporos. O diâmetro dos mesoporos gerados não foi o mesmo nas amostras BFT-10 e BFT-40, na amostra BFT-40 eles se encontram centrados em diâmetros menores. Fica evidente que o desempenho na reação MTO requer um equilíbrio entre os mesoporos criados, a distribuição desses mesoporos através de cristais de zeólita e o volume útil de microporos remanescente para a reação.

## Agradecimentos

Processo nº 2019/27018-3, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP). A CAPES, INFABIC e ao LEFE.

## Referências

1. Dusselier, M. & Davis, M. E. Chem. Rev. 118, 5265–5329 (2018).
2. Feng, A. et al. Microporous and Mesoporous Materials 280, 211–218 (2019).
3. Babić, V. et al. Advanced Materials Interfaces 8, (2021).
4. Feng, A. et al. Chemical Engineering Journal 390, 124529 (2020).
5. Mintova, S., Ristic, A., Rangus, M. & Novak Tusar, N. in "Verified syntheses of zeolitic materials", 3rd ed.; Synthesis Commission of the International Zeolite Association: S. l., 2016.