



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

OSÉAS SILVA SANTOS

**Conversão catalítica de metanol assistida por óxido nitroso (N_2O)
sobre catalisadores ácidos e básicos**

Salvador – Bahia

2019

OSÉAS SILVA SANTOS

**Conversão catalítica de metanol assistida por óxido nitroso (N₂O)
sobre catalisadores ácidos e básicos**

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito para a obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Profa. Dr^a Heloysa M. C. Andrade

Coorientador: Prof. Dr^o José Artur Santos Mascarenhas

Salvador – Bahia

2019

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA), com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

SANTOS, OSÉAS SILVA

Conversão catalítica de metanol assistida por óxido nitroso (N₂O) sobre catalisadores ácidos e básicos / OSÉAS SILVA SANTOS. -- SALVADOR, 2019. 144 f.:

il

Orientadora: HELOYSA M. C. ANDRADE.

Coorientador: ARTUR J S MASCARENHAS.

Tese (Doutorado - DOUTORADO EM QUÍMICA) -- Universidade Federal da Bahia, PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO EM QUÍMICA, 2019.

1. ÓXIDO NITROSO. 2. METANOL. 3. CONVERSÃO CATALÍTICA. 4. FORMALDEÍDO. 5. DIMETIL ÉTER. I. ANDRADE, HELOYSA M. C. II. MASCARENHAS, ARTUR J S. III. Título.

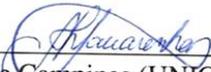
TERMO DE APROVAÇÃO

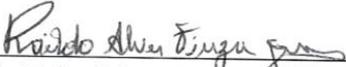
OSÉAS SILVA SANTOS

“CONVERSÃO CATALÍTICA DE METANOL ASSISTIDA POR ÓXIDO NITROSO
(N₂O) SOBRE CATALISADORES ÁCIDOS E BÁSICOS”

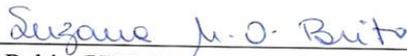
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof.^a. Dr.^a. Heloysa Martins Carvalho Andrade 
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas 
Doutorado em Química, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Ráildo Alves Fiuza Junior 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal da Bahia

Prof.^a. Dr.^a. Valéria Cristina Fernandes 
Doutorado em Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)
Universidade Federal da Bahia

Prof.^a. Dr.^a. Suzana Modesto de Oliveira Brito 
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Estadual de Feira de Santana

Prof.^a. Dr.^a. Carine Tondo Alves 
Doutorado em Engenharia Industrial, Universidade Federal da Bahia (UFBA)
Universidade Federal do Recôncavo da Bahia

Salvador, 28 de junho de 2019.

Aos

Meus pais, Vicente Vitorino e Ivonete Luiza que são minhas referências em todos os sentidos e que me ensinaram a encarar os desafios da vida de cabeça erguida.

Aos meus irmãos de sangue e aos que a vida me presenteou, pela força e amor.

AGRADECIMENTOS

À Deus, minha força maior e eterna que me iluminou e me guiou nesta etapa da minha vida.

À minha família de sangue que me apoiou e me mandou forças através de suas orações e energias positivas e que acreditaram onde eu poderia chegar, mesmo quando eu estava com dúvidas, amo vocês.

Aos meus parentes que sempre esperaram de mim o melhor e me apoiaram.

À minha família LABCAT que me acolheu desde o primeiro dia. Com vocês eu aprendi o lado humano da pesquisa e a definição de equipe.

Aos egressos como alunos do grupo LabCat, especialmente aos meus amigos irmãos, Robson Carlos, Gerônimo Lopes e Mauricio Brandão que foram e são parceiros de verdade.

À todos que ainda estão na batalha: Kelly Santos, Giulyane Felix, Darllen Guimarães, Viviane Papa, Tatiane Santos e Rodrigo Menezes, meu sincero obrigado pela parceria e que nossos momentos de tristezas, festas, alegrias, desabafos, sessões de terapias, churrascos, 'aliotrias', aniversários, viagens e congressos fortaleceram nossa união. Sucesso à todos e AMO VOCÊS.

À Rodrigo Camara pelos momentos de vivência extra-pesquisa e pela paciência com Giulyane, deixando-a boazinha e sociável. (risos).

À Felipe Nogueira que chegou nos últimos dois anos e arranjou lugar para sempre. Obrigado pela força e parceria em todos os momentos. Amo você!!

À meu pai, professor e coorientador, Artur Mascarenhas. Obrigado pelos momentos de ciência que me fizeram crescer profissionalmente, pelos momentos de 'aliotrias', mostrando que existe outra vida para além do laboratório, uma vida de afeto e cumplicidade e isso me tornou mais humano e sensível.

À mãe, professora e orientadora Heloysa Andrade, que é a responsável por todos esses momentos já mencionados, porque foi o "sim" que ela me deu que me proporcionou tudo isso. Falo que não cheguei "verde" no LabCat, mas que cheguei semente para ainda germinar. Aprendi demais com os "calos" em suas mãos e sentirei

falta do “Oséas, confessorário”. Sigo sabendo que ainda tenho muito que aprender, mas feliz pela base científica e humana que fiz sob sua orientação.

Não poderia deixar de agradecer/ enaltecer a política pública responsável por hoje eu ser DOUTOR EM QUÍMICA que foi o Programa de Reestruturação e Expansão das Universidades Federais (REUNI), implantado no governo LULA (2003-2011) sob a coordenação do então ministro da Educação Fernando Haddad. Sobretudo, O REUNI teve o objetivo de atender o interior do país e com certeza, meus pais não teriam condições financeiras de me manter na capital para estudar. Seguirei na LUTA pela EDUCAÇÃO GRATUITA e de QUALIDADE!!

Às melhores, Dona Nice e Cris pelas risadas nos corredores e pelas comidas no IQ.

Ao CIENAM pela infraestrutura do LABMULTI.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia – FAPESB, pelo apoio financeiro durante o meu doutoramento.

À todos que contribuíram direta ou indiretamente para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

RESUMO

O óxido nitroso (N₂O), um poluente que contribui para o efeito estufa e à depleção da camada de ozônio, é um dos principais protagonistas, juntamente com o metanol, neste estudo. Neste sentido, este trabalho foi desenvolvido para valorizar o óxido nitroso como agente oxidante em reações básicas e ácidas usando o metanol para obtenção de formaldeído e dimetil éter, respectivamente. Na catálise básica os catalisadores de óxidos de cobalto derivados de hidróxidos duplos lamelares foram usados como catalisadores para a conversão de metanol em formaldeído na presença de óxido nitroso. Os catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas. Os resultados de teste apresentaram 100% de conversão de metanol e 91% de rendimento ao formaldeído que foram obtidos simultaneamente com 100% de conversão de N₂O a 440 °C sobre um catalisador de óxido misto de Co, Mg e Al. Maiores rendimentos de hidrogênio e menores rendimentos de CO e CO₂ foram obtidos do que quando o ar foi usado como agente oxidante, sob as mesmas condições. Em outro momento, como forma de estudo complementar, estes mesmos catalisadores óxidos foram preparados inserindo cério pelo método da coprecipitação. Neste estudo, óxidos dopados com cobalto e cério foram caracterizados e testados na oxidação catalítica seletiva de metanol assistida por N₂O. Obteve-se 100% de conversão do metanol, 100% de conversão de N₂O e 91 % de rendimento em formaldeído sobre o catalisador CoMgAl. Os catalisadores contendo cério foram mais ativos na conversão de N₂O em temperaturas mais baixas (350 – 400 °C), mas apresentaram menores rendimentos em formaldeído, devido ao aumento da formação de produtos de oxidação (CO e CO₂). Em geral, na reação básica com os óxidos derivados de HDLs sugerem que a reação ocorre com uma combinação de redox e sítios catalíticos básicos. Em contrapartida, na catálise ácida foram usados catalisadores ácidos H-ZSM-5 e Co-ZMS-5 para a reação de desidratação do metanol a dimetil éter (DME) assistida por N₂O. Durante este estudo, obteve-se alta conversão de metanol (78 %) e rendimento e seletividade a DME de 70 e 90 %, respectivamente, a 300 °C. Durante o teste de estabilidade o catalisador Co-ZSM-5 se mostrou estável termicamente e cataliticamente na reação N₂O/CH₃OH (1:3) com baixa geração de polioximetileno dimetil éteres (POMEs) (< 10 %). O N₂O atua na remoção dos depósitos de carbono evitando o coqueamento intensivo do catalisador ácido. Por outro lado, a formação de espécies de oxigênio superficiais devidos a decomposição N₂O gerou um maior número de sítios básicos (ou densidade de carga) moderados, contribuindo para a formação seletiva do DME. O N₂O pode ser empregado como agente oxidante em processos industriais de importância econômica, tais como assistir na reação de oxidação seletiva de metanol a formaldeído ou na reação de desidratação do metanol a dimetil éter.

Palavras-chaves: Óxido nitroso; Metanol; Oxidação; desidratação; Formaldeído; Dimetil Éter.

ABSTRACT

Nitrous oxide (N₂O), a pollutant that contributes to the greenhouse effect and depletion of the ozone layer, is one of the main protagonists, along with methanol, in this study. In this sense, this work was developed to evaluate nitrous oxide as an oxidizing agent in basic and acidic reactions using methanol to obtain formaldehyde and dimethyl ether, respectively. In the basic catalysis cobalt oxides derived from lamellar double hydroxides were used as catalysts for the conversion of methanol to formaldehyde in the presence of nitrous oxide. The catalysts were characterized by various techniques. The test results showed 100% methanol conversion and 91% yield to formaldehyde were simultaneously obtained with 100% N₂O conversion at 440 °C over a Co,Mg,Al-mixed oxide catalyst. Higher hydrogen yields and lower CO and CO₂ yields were obtained than when air was used as oxidizing agent, under the same conditions. At another time, as a complementary study, these same oxides catalysts were prepared by inserting cerium by the co-precipitation method. In this study, cobalt and cerium doped oxides were characterized and tested in the selective catalytic oxidation of methanol assisted by N₂O. It was obtained 100% methanol conversion, 100% N₂O conversion and 91% formaldehyde yield were obtained on the CoMgAl catalyst. The catalysts containing cerium were more active in the conversion of N₂O at lower temperatures (350 - 400 °C), but presented lower formaldehyde yields, due to the increase of oxidation products (CO and CO₂) formation. In general, the basic reaction with oxides derived from HDLs suggests that the reaction occurs on a combination of redox and basic catalytic sites. On the other hand, acidic catalysts were used for H-ZSM-5 and Co-ZMS-5 acid catalysts for the dehydration reaction of methanol to N₂O-assisted dimethyl ether (DME). During this study, high conversion of methanol (78 %) and yield and selectivity to DME of 70 and 90 %, respectively, were obtained at 300 °C. During the stability test the Co-ZSM-5 catalyst was shown to be thermally stable and catalytically in the N₂O/CH₃OH reaction (1:3) with low generation of polyoxymethylene dimethyl ethers (POMEs) (<10%). In conclusion N₂O acts in the removal of the carbon deposits avoiding the intensive coking of the acid catalyst. On the other hand, the formation of surface oxygen species due to N₂O decomposition generated a higher number of moderate (or density) sites, contributing to the selective formation of DME. N₂O can be used as an oxidizing agent in industrial processes of economic importance, such as assisting in the reaction of selective oxidation of methanol to formaldehyde or in the dehydration reaction of methanol to dimethyl ether.

Keywords: Nitrous oxide; Methanol; Oxidation; dehydration; Formaldehyde; Dimethyl ether.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Formas de ressonância para o óxido nitroso e distância de ligação.	24
1.2	Diagrama de OM para N ₂ O.	25
1.3	Diagrama de OM das espécies diatômicas N ₂ e O ₂ .	25
1.4	Uma parte da célula unitária tipo espinélio AB ₂ O ₄ mostrando os ambientes de coordenação dos A-Sítios e (tetraédrico) e B-Sítios dos cátions.	35
1.5	Representação gráfica dos tipos de catalisadores empregados na oxidação de Benzeno a fenol.	38
1.6	Representação em gráfico dos artigos publicados na literatura para oxidação do metano com N ₂ O como oxidante.	39
1.7	Rotas para produção de DME a partir de matérias-primas.	54
1.8	Representação gráfica por ano de publicação via <i>Web Of Science</i> . Busca por: Título: Hydrotalcite.	59
1.9	Representação da estrutura LDH.	60
1.10	Unidade de construção do ZSM-5. Em a) Unidade pentasil; b) canais retilíneos de 10 membros da cadeia pentasil e; c) rede do zeólito ZSM-5.	66
2.1	Esquema detalhado do teste catalítico.	73
2.2	Padrões de difração de raios-X em pó de amostras de LDH sintetizadas.	74
2.3	a) Curvas termogravimétricas e (b) Curvas termogravimétricas derivadas de amostras de HDL sintetizadas (m = 10 mg; fluxo de ar = 50 mL/min; taxa de aquecimento = 10 °C min ⁻¹).	76
2.4	Isotermas de adsorção de N ₂ dos óxidos mistos.	79
2.5	(a) perfis de TPD-CO ₂ e (b) TPD-NH ₃ dos catalisadores derivados de LDH.	80
2.6	Caracterização por difração de raios-x dos catalisadores derivados de HDL.	81
2.7	Caracterização por TPR-H ₂ dos catalisadores derivados de HDL.	82

2.8	Caracterização por refletância difusa na região de UV-Vis dos catalisadores derivados de HDL	83
2.9	Micrografias SEM dos óxidos derivados de hidrotalcitas: MgAl (a); CoAl (b); CoMgAl-1 (c); e CoMgAl-2 (d), com ampliação de 1.500X. Barra branca corresponde a 30 μm .	84
2.10	Oxidação seletiva de CH_3OH assistido por N_2O sobre os catalisadores derivados de precursores de LDH: (a) conversão de CH_3OH ; (b) conversão de N_2O ; e (c) Rendimento para CH_2O (massa do catalisador = 200 mg; fluxo de gás = 50 mL min^{-1} ; razão molar CH_3O).	85
2.11	Conversão e seletividade em função do tempo na oxidação de CH_3OH assistido por N_2O no catalisador CoMgAl-2 (Massa de catalisador = 200 mg; fluxo de gás = 50 mL min^{-1} ; Temperatura = 440 $^\circ\text{C}$).	86
2.12	Efeito da proporção molar de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{N}_2\text{O}$ durante a oxidação seletiva de metanol assistida por óxido nitroso para o catalisador CoMgAl-2 (Massa do catalisador = 200 mg; fluxo de gás = 50 mL min^{-1}).	86
2.13	Efeito de diferentes atmosferas (He , N_2O e O_2) durante a conversão de metanol no catalisador CoMgAl-2. (Massa catalítica = 200 mg; fluxo de gás = 50 mL min^{-1} ; temperatura = 440 $^\circ\text{C}$).	87
3.1	Difratogramas de raios-X das amostras: (a) recém-sintetizadas e (b) após calcinação a 600 $^\circ\text{C}$.	95
3.2	Perfil de consumo de H_2 para os catalisadores.	97
3.3	Perfil de dessorção de CO_2 para os catalisadores	98
3.4	Conversão de (a) N_2O e (b) CH_3OH sobre os diferentes catalisadores. (Massa do catalisador = 200 mg; fluxo de gás= 50 mL/min ; razão molar $\text{CH}_2\text{OH}/\text{N}_2\text{O}= 3:1$).	98
3.5	Rendimento a CH_2O sobre os diferentes catalisadores. (Massa do catalisador = 200 mg; fluxo de gás= 50 mL/min ; razão molar $\text{CH}_2\text{OH}/\text{N}_2\text{O}= 3:1$).	99
3.6	Rendimento em (a) H_2 (b) CO_2 e (c) CO sobre os diferentes catalisadores. (Massa do catalisador = 200 mg; fluxo de gás= 50 mL/min ; razão molar $\text{CH}_2\text{OH}/\text{N}_2\text{O}= 3:1$).	100

4.1	Esquema do teste de reciclagem	109
4.2	Padrões de difração de raios X dos materiais.	110
4.3	(a) Isoterma de fisissorção de N ₂ ; e (b) Distribuição de Poros por NLDFT dos zeólitos H-ZSM-5 e Co-ZSM-5.	111
4.4	Microscopia eletrônica de varredura para (a) H-ZSM-5 e (b) Co-ZSM-5, com aumento de 15.000 vezes.	112
4.5	Perfis de TPR-H ₂ do catalisador Co-ZSM-5.	114
4.6	Perfis de TPD – NH ₃ do zeólito (a) H-ZSM-5 e (b) Co-ZSM-5	115
4.7	Reação de desidratação do metanol a DME com a mistura He/ CH ₃ OH sobre os catalisadores (a) H-ZSM-5, (b) Co-ZSM-5: Condições: 200mg do catalisador; temperatura de reação 300 – 450 °C com vazão total de 50 mL min ⁻¹ ; X= conversão, S seletividade e Y rendimento.	116
4.8	Reação de conversão catalítica de N ₂ O durante a reação de desidratação do metanol a DME sobre os catalisadores H-ZSM-5 e Co-ZSM-5. Condições: razões N ₂ O/CH ₃ OH = 1:1 e 1:3; 200 mg do catalisador; T= 300 – 450 °C com vazão total de 50 mL min ⁻¹ .	117
4.9	Reação de desidratação do metanol a DME sobre o catalisador Co-ZSM-5. Em (a) Conversão do CH ₃ OH e N ₂ O e (b) Rendimento a DME e POMEs. Os rendimentos e a seletividade a DME são apresentadas em c) razão 1:1 e d) razão 1:3. Condições: 200 mg do catalisador; T= 300 – 450 °C com vazão total de 50 mL min ⁻¹ ; S seletividade e Y rendimento.	118
4.10	Em (a) Teste de estabilidade sobre o catalisador Co-ZSM-5 e em (b) Análise do material pós teste por TG. Condições de teste: 200 mg do catalisador; N ₂ O/CH ₃ OH (1:3) por 12 h e vazão total de 50 mL.	119
4.11	Teste de regeneração de reação de longa duração com os ciclos 1 e 2 sobre o catalisador e tratamento com N ₂ O sobre o catalisador Co-ZSM-5. Condições: Ciclo 1 e 2 – 22,7 % mol de CH ₃ OH:He; tratamento 8,2 % N ₂ O/He; massa do catalisador = 200 mg; fluxo de 50 mL min ⁻¹ .	121
4.12	Análise termogravimétrica (a) e sua derivada (b) de todas as etapas realizadas no teste de regeneração de longa duração.	123
4.13	Perfis de TPR do catalisador Co-ZSM-5 após diferentes tratamentos.	124

LISTA DE TABELAS

1.1	Informações gerais sobre o gás N ₂ O.	23
1.2	Emissões de GEE provenientes dos processos produtivos da indústria química, por gás (t).	29
1.3	Estado da arte sobre a decomposição de N ₂ O em diversos catalisadores e condições.	32
1.4	Descrição dos diversos tipos de aplicação do N ₂ O com agente oxidante.	41
1.5	Propriedades físicas do metanol.	44
1.6	Propriedades químicas e físicas do formaldeído	47
1.7	Propriedades do DME.	53
1.8	Catalisadores bifuncionais usado no processo de desidratação catalítica do metanol a DME.	59
2.1	Análise termogravimétrica para as hidrotalcitas calcinadas a 600 °C.	77
2.2	Propriedades elementares, texturais, ácido-base e redox dos catalisadores.	78
3.1	Propriedades elementares, texturais, ácido-base e redox dos catalisadores.	96
4.1	Análise elementar, propriedades texturais, ácidas e redox do catalisador Co-ZSM-5.	113
4.2	Comparativo entre ciclos antes e após a tratamento com N ₂ O.	123

ABREVIATURAS

- ABIQUIM – Associação Brasileira da Indústria Química
- BASF – Badische Anilin & Soda Fabrik
- BEA – Beta
- BET – Brunauer, Emmett, Teller
- COVs – Compostos orgânicos voláteis
- DFT – Teoria do Funcional de Densidade
- DME – Éter dimetílico
- DMM – Dimetoximetano
- DRS – Espectroscopia de reflectância difusa
- DRX – Difração de Raio-X
- DTA – Análise Térmica Diferencial
- EUA – Estados Unidos das Américas
- FAU – Faujasita
- FER – Ferrerita
- FID – Detector de ionização por chama
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelhos (IR) com transformadas de Fourier Fourier
- GEE – Gases do Efeito Estufa
- GLP – Gás liquefeito do Petróleo
- HDL – Hidróxido Duplo Lamelar
- HOMO – Orbital molecular ocupado mais alto
- ICP OES – Espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
- IPCC – Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas
- IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada
- IZA - Associação Internacional de Zeolite

MDL – Mecanismo de Desenvolvimento Limpo

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

N₂O - Monóxido de dinitrogênio

pH - Potencial Hidrogeniônico

POMES – Polioximetileno Dimetil Éteres

ppb – Partes por bilhão

ppm – Partes por milhão

STE – Sistemas de Tratamento de Efluentes

SEM – Spectroscopy Electron Microscopy

TDC – Detector de Condutividade Térmica

TG – Termogravimétrica

TPD – Dessorção Termoprogramada

TPR – Redução Termoprogramada

UV–Vis – Espectroscopia ultravioleta-visível

WGSR – Water Gas Shift Reaction

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons de raios X

XRD - Difração de raios X

ZSM-5 - Zeolite Socony Mobil-5

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	19
ORGANIZAÇÃO DA TESE	20
CAPÍTULO 1	
CONSIDERAÇÕES INICIAIS	23
1 A QUÍMICA DO N₂O	23
1.1 Propriedades físicas e químicas do óxido nitroso (N ₂ O)	23
1.2 Óxido nitroso como agente poluidor	26
1.3 Processo de decomposição do N ₂ O	30
1.4 Catalisadores zeolíticos na decomposição do N ₂ O	34
1.5 Catalisadores óxidos na decomposição do N ₂ O	35
1.6 Aplicação: oxidação catalítica em fase gasosa com N ₂ O	37
1.7 REAGENTES E PRINCIPAIS PRODUTOS OBTIDOS DA CATÁLISE BÁSICA E ÁCIDA NESTA TESE	44
2 METANOL E DERIVADOS: química e indústria	44
3 FORMALDEÍDO: a química e processo de produção	46
3.1 Propriedades e processo de produção	46
3.2 Processos ativos para produção de Formaldeído	48
3.3 Tipos de catalisadores	50
3.3.1 <i>Catalisador ferro-molibdênio</i>	50
3.3.2 <i>Catalisadores óxido em geral</i>	52
4. DIMETIL ÉTER: suas propriedades, aplicações e meios de produção	53
4.1 Propriedades do DME	53
4.2 Rotas de produção do DME	53

5	CATALISADORES BÁSICOS: DO TIPO HIDROTALCITAS	59
5.1	Histórico e projeção e aspectos estruturais	59
5.2	Aplicações	62
5.3	Métodos de síntese: coprecipitação	63
6	CATALISADORES ÁCIDOS ZEOLÍTICOS: o zeólito ZSM-5	65
6.1	Aspectos gerais estruturais	65
6.2	O zeólito ZSM-5	66
	OBJETIVOS	67
	TÉCNICAS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	68

CAPÍTULO 2

	OXIDAÇÃO SELETIVA DO METANOL A FORMALDEÍDO ASSISTIDA POR N₂O SOBRE CATALISADORES DE ÓXIDO DE COBALTO DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES	70
1	INTRODUÇÃO	70
2	EXPERIMENTAL	71
2.1	Preparação dos catalisadores	71
2.2	Métodos de caracterização	71
2.3	Teste catalítico	72
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
3.1	Caracterização	74
3.2	Teste Catalítico	84
4	CONCLUSÃO	89

CAPÍTULO 3

“OXIDAÇÃO SELETIVA DO METANOL A FORMALDEÍDO ASSISTIDA POR N₂O SOBRE CATALISADOR Co,Ce DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES”		91
1	APRESENTAÇÃO	91
2	INTRODUÇÃO	92
3	EXPERIMENTAL	93
3.1	Preparação dos catalisadores	93
3.2	Caracterização dos catalisadores	93
3.3	Teste catalítico	94
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
4.1	Caracterização	95
4.2	Teste catalítico	98
5	CONCLUSÃO	101

CAPÍTULO 4

“DESIDRATAÇÃO DE METANOL A DIMETIL ÉTER ASSISTIDA POR N₂O SOBRE Co-ZSM-5”		103
1	INTRODUÇÃO	103
2	PARTE EXPERIMENTAL	106
2.1	Preparação do catalisador	106
2.2	Caracterização do catalisador	106
2.3	Teste catalítico	107
2.4	Testes de estabilidade e reciclagem – A ação do óxido nitroso na reação	108
2.5	Caracterização do catalisador pós-teste de longa duração e reciclagem	109
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	110

3.1	Teste Catalítico	116
3.2	Regeneração dos catalisadores após teste de longa duração com He e a ação do óxido nitroso	120
4	CONCLUSÃO	126

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS	128
ETAPAS FUTURAS	129
REFERÊNCIAS	130
PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O DOUTORAMENTO (2015 – 2019)	142

APRESENTAÇÃO

A relação da humanidade com a natureza está em constante mudança e exploração desde a prática de dominação do fogo. Por séculos essa prática usou dos recursos naturais sem preocupação com dano causado.

Foi na era pré-cristã que se iniciou a preocupação com a qualidade do ar devido ao uso excessivo do carvão como combustível e essa situação se agravou na era pós-cristã, surgindo os primeiros controles de emissão de fumaça na Inglaterra, passando pela revolução industrial até o crescimento das cidades e megalópoles. Nos centros urbanos, as fontes de poluição advêm das indústrias e dos automóveis, majoritariamente.

Pós-revolução industrial vieram os primeiros problemas com poluição atmosférica e o meio ambiente começou a sofrer alteração na sua composição natural mais agressivamente. Os efeitos deste tipo de poluição são preocupantes por não ter barreiras e variam de acordo com as condições climáticas. Dentre os diversos tipos de poluição atmosférica, a precipitação ácida tem se tornado uma das formas mais prejudiciais e as fontes primárias de precipitação ácida são os óxidos sulfúricos e nitrogenados.

Dentre os poluentes gasosos que comprometem a saúde e a qualidade ambiental, o óxido nitroso (N_2O) é um gás que contribui para mudanças climáticas, porque é um gás de efeito estufa na estratosfera que pode absorver radiação e como consequência reenviar energia calorífica para a Terra e ainda participar de reações na estratosfera que sofrem a ação da radiação ultravioleta, liberando radicais livres que destroem de forma catalítica as moléculas de ozônio. Estes processos podem gerar um aumento na temperatura do ar nas proximidades da superfície da Terra, causando o efeito estufa.

Atingir um desenvolvimento sustentável é o desafio que a humanidade tem que vencer neste século. Esta tarefa é difícil e ao mesmo tempo complexa por causa da sua dimensão que não se limita apenas na sustentabilidade energética, mas está paralelamente ligada às questões econômica, política, tecnológica e social. Neste sentido, deve-se investir em estudos/pesquisas, fiscalização e aplicações para que se possa ter opções de recursos alternativos que possibilitem a transição para o tal desenvolvimento sustentável.

Esta tese é dedicada ao estudo do poder oxidante do óxido nitroso que promete aplicações e avanços na química moderna e sustentável.

ORGANIZAÇÃO DA TESE

Esta tese foi estruturada de forma a apresentar os resultados com base em artigos produzidos durante o doutorado.

Capítulo I

Neste capítulo, foram realizadas as considerações iniciais para abordagem dos problemas e serão apresentados:

- um estudo extenso sobre a sobre o óxido nitroso: histórico, propriedades físicas e químicas, demanda de produção e consumo, poder poluidor, a química da molécula e aplicações;
- Uma abordagem rápida sobre o metanol como molécula de partida para obtenção de outros produtos;
- Uma síntese sobre processo de obtenção de formaldeído e os tipos de catalisadores utilizados;
- Uma exposição breve da importância do dimetil éter, rotas de produção e aplicações;
- Uma explanação sobre os catalisadores básicos: Hidrotalcitas
- Uma explanação sobre catalisadores ácidos: Zeólito ZSM-5

Capítulo II

- Este capítulo descreve a preparação, a caracterização e a avaliação de atividade catalítica dos catalisadores óxidos derivados do tipo hidrotalcitas contendo cobalto para oxidação seletiva do metanol a formaldeído assistida por N_2O .

Capítulo III

- Este capítulo traz um estudo complementar do capítulo anterior, dopando as hidrotalcitas com Co e Ce e aplicadas também na reação de oxidação seletiva do metanol a formaldeído assistida por N_2O com a finalidade de avaliar a sinergia entre estes metais.

Capítulo IV

- Este capítulo descreve a preparação, a caracterização e a avaliação catalítica dos catalisadores ácidos (ZSM-5) contendo cobalto para desidratação do metanol a dimetil éter assistida por N_2O .

- Ainda, neste capítulo será avaliado o papel do N_2O nesta reação ácida.
- Os resultados desta etapa compõem um artigo que está em preparação.

Capítulo V

- Considerações finais
- Perspectivas para trabalhos futuros
- Referências
- Produção acadêmica e científica (2015 – 2019)

CAPÍTULO 1

CONSIDERAÇÕES INICIAIS: REVISÃO

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

1. A QUÍMICA DO N₂O

1.1 Propriedades físicas e químicas do óxido nitroso (N₂O)

O gás monóxido de dinitrogênio (IUPAC) ou óxido nitroso foi descoberto pelo inglês Joseph Priestley em 1772 quando em um dos seus experimentos estava aquecendo nitrato de amônia em presença de limalha de ferro. Em meados dos anos 1844 este gás começou ser testado pelo cirurgião-dentista Horrace Wells. No século 19 era comum o uso de N₂O em festas, parques e nas ruas, chegando ao ponto de ser usado como droga de abusos (SMITH, 1965).

A Tabela 1.1 apresenta as propriedades físicas e químicas do óxido nitroso.

Tabela 1.1 - Informações gerais sobre o Gás N₂O.

Propriedades	
Fórmula Molecular	N ₂ O
Massa molar	44,0128 g/mol
Aparência	Incolor
Densidade	1,8 Kg m ⁻³ (CNTP)
Ponto de fusão	-90,86 °C
Ponto de Ebulição	-88,48 °C
Estrutura	
Forma molecular	Linear
Simetria	C _{∞v}
Momento dipolar	0,166 D
Entalpia de formação, Δ _f H ⁰ ₂₉₈	+ 82,05 KJ/mol
Entropia molar padrão S ⁰ ₂₉₈	219,96 JK ⁻¹ /mol ⁻¹

Falando em termos de simetria, existem apenas dois grupos para moléculas lineares: D_{∞h} e C_{∞v}. No caso do N₂O, o grupo de simetria é C_{∞v} com as operações de simetria: E, C₂, 2C_φ, ...∞σ_v. Este grupo, é caracterizado pela presença de um eixo C_∞ e de infinitos planos verticais que são coincidentes com o eixo de rotação principal ou ordem mais alta da molécula que no caso é infinito.

Algumas moléculas na atmosfera da terra são lineares. As moléculas de CO₂, N₂O não apenas fazem parte da composição gasosa da atmosfera, mas também apresentam a mesma

estrutura geométrica, pois são lineares. Os ângulos de ligação são exatamente 180° , devido o átomo central não ter pares de de elétrons livres (Figura 1.1).

Ambas as distâncias N=N e N=O são deduzidas a partir dos respectivos valores da ligação dupla de 1,25 e 1,21 (TROGLER, 1999). O encurtamento da ligação N=N pode ser atribuído à contribuição da forma de ressonância e o da ligação N=O pode ser atribuído à contração dos orbitais sobre o átomo central de nitrogênio, por causa da carga formal positiva em ambas as formas de ressonância.

As estruturas eletrônica e geométrica estão mostradas na Figura 1.1. BELLERT *et al.*, (1995), atribuem à distribuição de carga para as duas formas de ressonância o valor baixo do momento de dipolo (0,161 D) na molécula de N_2O .

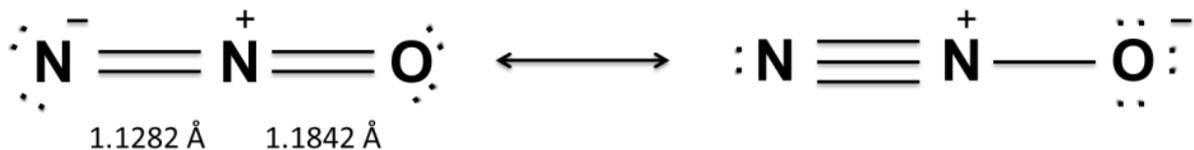


Figura 1.1 - Formas de ressonância para o óxido nitroso e distância de ligação.

Falando um pouco da termodinâmica e solubilidade, o N_2O se dissolve em hidrocarbonetos e em álcoois mais facilmente que o CO_2 (TROGLER, 1999).

A Figura 1.2 apresenta o diagrama de orbitla molecular (OM) do N_2O . A decomposição térmica da molécula (N_2O) paramagnética produz N_2 e O_2 , sendo o O_2 paramagnético e N_2 diamagnética, cujos diagramas de OM são mostrados na Figura 1.3.

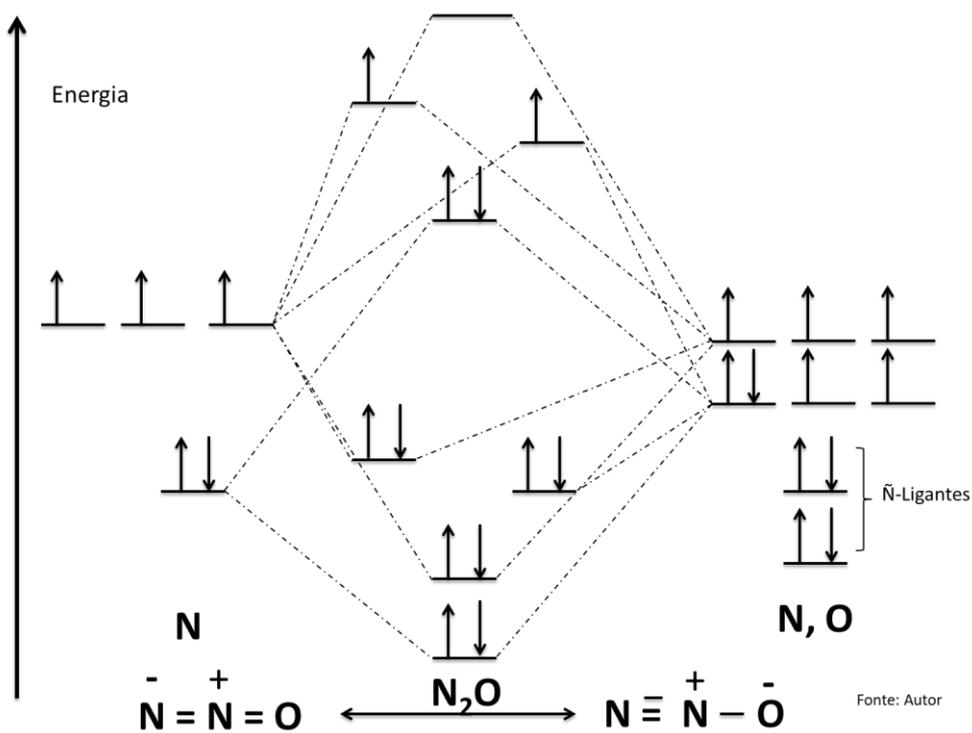


Figura 1.2 - Diagrama de OM para N_2O . Fonte: Autor

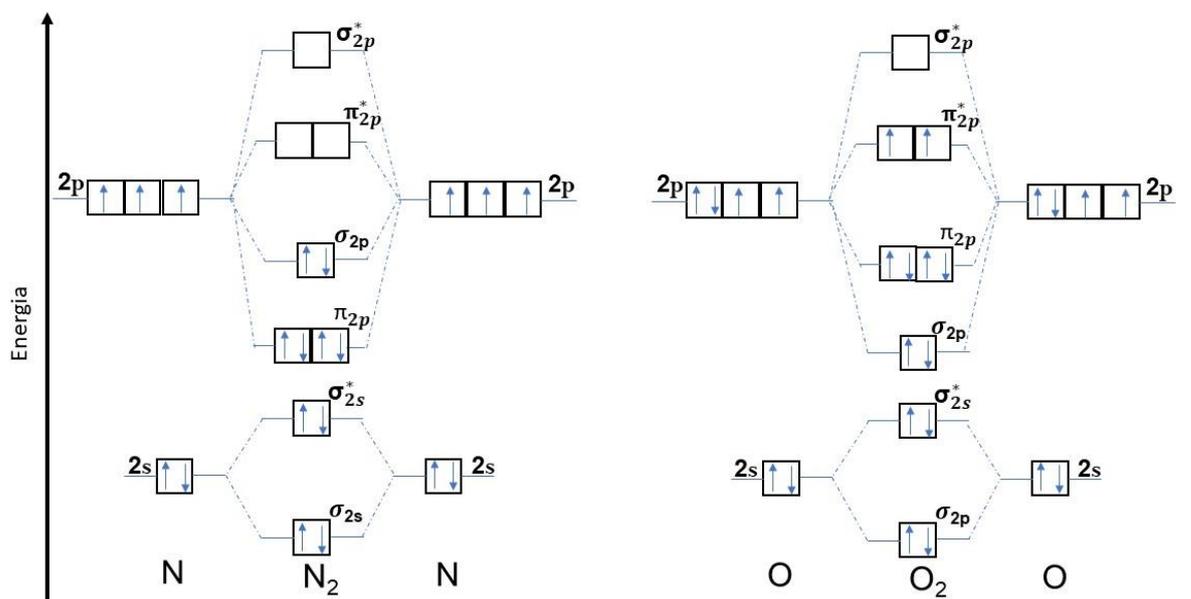


Figura 1.3: Diagrama de OM das espécies diatômicas N_2 e O_2 .

As informações das propriedades físico-químicas da molécula do N_2O são de grande importância para entender o comportamento dos processos reacionais tanto na decomposição

quanto na interação desta molécula nos diversos tipos de catalisadores e quando usado como agente oxidante para oxidação de outras moléculas ou compostos.

1.2 Óxido nítrico como agente poluidor

O óxido nítrico (N₂O), apesar de emitido em pequenas quantidades na atmosfera é capaz de causar sérios danos ao meio ambiente, contribuindo significativamente para o efeito estufa sendo, atualmente, o terceiro mais importante gás causador deste fenômeno (DAVIDSON e KANTER, 2014), atrás somente do CO₂ e do CH₄. Seu potencial de efeito estufa é 310 vezes maior em comparação com o CO₂ (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 2004), e seu tempo de vida pode ser superior a 120 anos, além de que pode ser destruído na estratosfera, formando NO e contribuindo com a degradação da camada de ozônio (BORTOLI, *et al.* 2012).

De acordo com o relatório do Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2014), os gases CH₄, CO₂ e N₂O tiveram um crescente aumento na média global de suas concentrações emitidas entre 1850 – 2010. O aumento observado para o N₂O em média foi de 320 ppb no período supracitado.

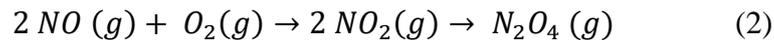
Além das fontes naturais de emissão de N₂O, como consequência da desnitrificação a partir de nitrogênio mineral (FIRESTONE e DAVIDSON, 1989), ele também pode ser produzido por atividades antrópicas, como o uso de fertilizantes no solo, a queima de combustíveis fósseis, nos sistemas de tratamento de efluentes (STEs), usinas de combustível fósseis, emissões veiculares e processos industriais (BORTOLI *et al.*, 2012). Nesse último, a emissão mais acentuada ocorre em processos de produção de ácido nítrico e ácido adípico (ZHE *et al.*, 2014).

Na produção de ácido nítrico, a oxidação da amônia é parte do processo e nessa etapa há emissões de óxido nítrico (N₂O) e óxidos de nitrogênio (NO_x). O processo disponível envolve a oxidação catalítica de amônia com o ar e as reações subsequentes da oxidação com a água, através do processo de Ostwald que envolve três reações químicas. Na primeira etapa ocorre a oxidação catalítica da amônia (NH₃) com o oxigênio (O₂) da atmosfera para obter óxido nítrico (NO) (LEE *et al.*, 2011), Equação 1.



Cataliticamente, em (1) a conversão da amônia em óxido nítrico é de 92 a 98% (LEE *et al.*, 2011).

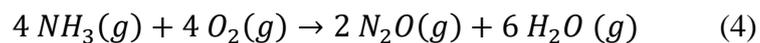
Na segunda etapa, ocorre a oxidação do NO para formação de dióxido de nitrogênio (NO₂) (Equação 2):



Posteriormente, ocorre a absorção dos óxidos de nitrogênio (NO₂) com água para obtenção de HNO₃ (Equação 3):



O restante são reações indesejáveis no processo, conforme mostrado na Equação 4 com a formação de N₂O:



Segundo a ABIQUIM (2006), no Brasil as tecnologias utilizadas para o controle dessas emissões são:

- i) absorção estendida – para reduções até a concentração de 100 ppmv;
- ii) absorção alcalina – tratamento do gás com NaOH;
- iii) redução catalítica não-seletiva - queima do gás em presença de catalisador com a conversão do NO_x em N₂ e,
- iv) redução catalítica seletiva - utilização da amônia para converter o NO_x em nitrogênio em presença de catalisadores, diminuindo a concentração do NO_x emitido para 100 ppmv.

A partir do final de 2006, começaram a ser desenvolvidos no Brasil projetos de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) que envolve a instalação de catalisadores

secundários – uma vez formado, o N_2O é eliminado em qualquer lugar entre a saída das telas catalíticas de oxidação da amônia e a entrada da torre de absorção.

As emissões relacionadas à indústria química são monitoradas e foram computadas ao longo dos anos. Na Tabela 1.2 pode-se destacar que o controle e mudanças na produção de ácido adípico e nítrico que reduziram de maneira considerável as emissões de N_2O . Sabendo-se do seu potencial de agressão ao meio ambiente e o tempo de meia-vida, comparado com os outros gases de efeito estufa, por exemplo, CO_2 e CH_4 .

Diante da necessidade de preservação do meio ambiente, faz-se necessário o desenvolvimento de procedimentos que visem a minimização da emissão ou o tratamento na emissão deste gás tóxico. Dentre as alternativas já existentes, uma que se destaca é o processo de decomposição do óxido nas unidades industriais. Entretanto, uma alternativa que vem sendo investigada está baseada no aproveitamento do N_2O como agente ativador de outras moléculas, fazendo-se uso de catalisadores. Esta rota está diretamente relacionada ao poder oxidante do gás, e sua utilização na ativação do metano aparece como uma estratégia de interesse para converter poluentes em produtos de maior valor agregado (PARMON *et al.*, 2005).

Devido à elevada temperatura de decomposição térmica do N_2O que ocorre acima de $600\text{ }^\circ\text{C}$ (STELMACHOWSKI *et al.*, 2014), é interessante investigar uma alternativa para que seja possível fazer a decomposição catalítica total do N_2O em condições de temperatura mais baixas e que o processo seja ambientalmente sustentável e econômico. Além do processo de decomposição é interessante fazer alguma aplicação de seus produtos decompostos, por exemplo o oxigênio.

O estado da arte da decomposição catalítica de N_2O está bem documentado na literatura. Muitos sistemas catalíticos têm sido relatados, incluindo metais suportados ou não, óxidos mistos e puros, zeólitos e hidrotalcitas calcinadas (DANDL e EMIG, 1998; PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 1999).

Tabela 1.2: Emissões de GEE provenientes dos processos produtivos da indústria química, por gás (t)

Gases	1980	1990	2000	2005	2010	2011	2012	2013	2014
CH₄	30.769	49.126	46.906	58.258	49.203	493.646	48.195	45.733	43.610
CO₂	32.088.713	42.911.830	67.169.223	67.056.696	79.783.532	87.055.689	86.427.704	84.173.097	85.374.163
N₂O	17.070	11.851	21.165	24.308	2.227	2.285	2.220	2.145	2.083
NO_x	39.308	60.552	86.798	98.660	98.127	106.839	103.396	99.666	100.419
Emissões de GEE por categoria (tCO₂e GWP)									
Ac. Adípico	4.455.518	2.675.300	5.428.100	6.289.900	40.300	40.300	40.300	40.300	40.300
Ac. Nítrico	541.092	561.100	647.900	694.400	248.000	242.587	237.286	237.286	237.286

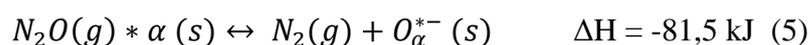
Adaptado de <http://seeg.eco.br>

1.3 Processo de decomposição do N₂O

A decomposição de N₂O é um processo termodinamicamente favorável, mas cineticamente controlado, de modo que se faz necessário o uso de catalisadores para garantir a mínima emissão deste gás estufa (KHAN, *et al.*, 2014).

Na decomposição térmica do N₂O é necessário a ruptura da ligação química N-O e isso requer altas temperaturas no processo espontâneo e em condições de pressão padrão (100 kPa) a sua barreira de energia de ativação fica entre 250 – 270 kJ/mol. O uso de catalisadores reduz a barreira de energia de ativação permitindo que a decomposição ocorra em temperaturas menores.

A decomposição do óxido nitroso é uma reação exotérmica (GRANGER *et al.*, 2016).



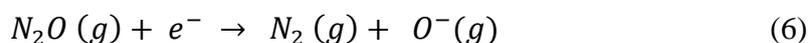
Durante a reação catalítica, uma especificidade notável do N₂O é a capacidade de reagir com o catalisador, formando um estado particular de espécies de oxigênio aniônico radicalar, O_{α}^{-} (chamado de α -oxigênio) e liberando N₂ (Equação 5). A espécie de oxigênio altamente reativo na superfície do catalisador pode ser utilizada como poderoso agente oxidante em diversos processos de oxidação (OBALOVÁ *et al.*, 2006), inclusive na ativação do metano (YUAN *et al.*, 2005) e de moléculas orgânicas (PIRUTKO *et al.*, 2002).

Na literatura, as zeólitas Fe-ZSM-5 estão entre os catalisadores mais ativos em processos de oxidação usando N₂O (PÉREZ-RAMIREZ *et al.*, 2004; PIRUTKO *et al.*, 2009). Entretanto, esse tipo de catalisador é hidrofílico e perde atividade em condições hidrotérmicas, sendo sensível à água formada na reação.

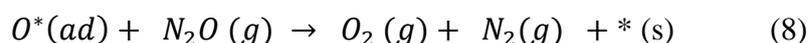
Os catalisadores mais ativos descritos na literatura envolvem íons de metais de transição, em especial Fe, Co e Cu (AMROUSSE e KATSUMI, 2012; ZHE *et al.*, 2014; ABU-ZIED *et al.*, 2014). STELMACHOWSKI *et al.*, (2014), demonstraram que a atividade dos espinélios de cobalto está relacionada com a simetria, sendo a simetria tetraédrica dos íons de Co²⁺ ativos no processo de decomposição do N₂O.

Como descrito por GRZYBEK *et al.*, (2016), a decomposição do N₂O nos sítios de espinélios de cobalto é uma reação redox clássica, onde a molécula de N₂O é ativada por

transferência de elétrons a partir dos cátions Co^{2+} para a molécula (Equação 6), em consequente ocorre a difusão das espécies de oxigênio e, finalmente, a sua recombinação em O_2 molecular (Equação 7), fechando o ciclo catalítico.



Paralelamente, através do mecanismo Eley-Rideal, também pode acontecer da molécula de N_2O colidir diretamente com o átomo de O^* já adsorvido no catalisador, produzindo o dióxigênio por via não difusiva, Equação 8.



Sabe-se que misturas contendo NO aumentam a velocidade de reação, isso faz com que este sistema catalítico seja capaz de operar em condições realistas de emissão de gases, que contêm O_2 , NO e H_2O . No entanto, qualquer espécie química capaz de doar densidade eletrônica para os orbitais σ^* da molécula de N_2O , enfraquecendo a ligação N-O, é capaz de atender aos requisitos de um catalisador ativo nesta reação (MASCARENHAS, 1998).

Diferentes catalisadores foram estudados na decomposição de N_2O ao longo dos últimos 20 anos, tais como metais, óxidos, perovskitas, hidróxidos duplos lamelares e zeólitos contendo íons de metais de transição (KAPTEIJN, *et al.*, 1997; WANG *et al.*, 2019; LIM *et al.*, 2019).

De acordo com a literatura é possível observar quais os tipos de materiais mais estudados para fazer a decomposição do N_2O e quais as condições reacionais para os resultados apresentados para cada referência pesquisada (Tabela 1.3). É notável que os catalisadores zeolíticos sejam os mais estudados seguidos dos óxidos com diferentes íons metálicos.

Tabela 1.3: Estado da arte sobre a decomposição de N₂O em diversos catalisadores e condições.

Matriz	Mistura reacional	Conversão N₂O	Temperatura reacional (°C)	Referência
RuOx/M-P-O - hidroxiapatita	N ₂ O	100 % com RuOx/Mg-P-O; 46.3% com RuOx/La-P-O; 23.2% com RuOx/Co-P-O, 13.3% com RuOx/Al-P-O;	400	CUI, <i>et al.</i> 2016
M(Fe, Co) – BEA	N ₂ O, O ₂ e H ₂ O	100 % com Fe-BEA- e 100 % com Co-BEA-	500	ZHANG <i>et al.</i> 2016
Ir/γ-Al₂O₃	N ₂ O	~ 90 % Ir/γ-Al ₂ O ₃	450	YENTEKAKIS <i>et al.</i> , 2016.
CaO	N ₂ O	99,5 %	718	WU <i>et al.</i> 2016
Rh – Hidroxiapatita	N ₂ O/He	97% com Rh/HAP,	275	HUANG <i>et al.</i> 2015
Pt, Pd, e Ir – Al₂O₃	N ₂ O + O ₂	~ 100 % com 1.0 Ir- sem O ₂ ~ 90 % com 1.0 Ir- com O ₂ ~ 80 % com 1.0 Pd- sem O ₂ ~ 25 % com 1.0 Pt- com O ₂	600	PACHATOURIDOU <i>et al.</i> 2015
Co/In – mordenita (MOR)	N ₂ O	100 % com In – MOR 90% com Co – MOR 90 % com CoIn – MOR	580 450 425	ZHANG <i>et al.</i> 2014

Ru (III) – Zeólito Y	N ₂ O	100 % par Ru – Y1	350	CÜRDANELI e ÖZKAR, 2014
Fe-FMI	N ₂ O + O ₂ ,	90 % com N ₂ O + 5% O ₂	575	SHEN <i>et al.</i> , 2017.
Pb0.04Co	N ₂ O + CO ₂ + O ₂	~ 100 % com N ₂ O em Ar	350	YU <i>et al.</i> , 2016
NiAl – óxidos mistos	N ₂ O	~ 100 %	425	WU <i>et al.</i> , 2011
Fe-ZSM-5 e Fe-beta	N ₂ O/O ₂	75 % com Fe-ZSM-5-24 90 % para Fe-beta-2	500 425	WU <i>et al.</i> , 2016
MgFe – Óxidos mistos	N ₂ O; N ₂ O+O ₂ ; N ₂ O+O ₂ +H ₂ O	≈ 95 % para Mg _{0.6} Fe _{0.4} Fe ₂ O ₄ -500 (O ₂) ≈ 30 % para Mg _{0.6} Fe _{0.4} Fe ₂ O ₄ -500 (O ₂ + H ₂ O) ≈ 70 % para 0.05K/Mg _{0.6} Fe _{0.4} Fe ₂ O ₄ -500 (O ₂)	500	WANG <i>et al.</i> , 2014
CoMnAl – Óxidos mistos	0,1 % mol de N ₂ O/He	≈ 85 % para CoMnAl ≈ 45 % para CoMnAl/S2 ≈ 30 % para CoMnAl/MMT	450	PACULTOVÁ <i>et al.</i> , 2015
Co – Mn- Óxido misto	N ₂ O: N ₂ O+O ₂ + H ₂ O + NO	100 % com N ₂ O/He; 87% com N ₂ O + O ₂ + H ₂ O + NO/He.	450	KLYUSHINA <i>et al.</i> 2016

1.4 Catalisadores zeolíticos na decomposição do N₂O

Os zeólitos são aluminosilicatos cristalinos que têm uma estrutura tridimensional tetraédrica de espécies SiO₄ e AlO₄, partilhando íons de oxigênio com estrutura muito porosa e abertura de poros com dimensões bem definidas (3 a 10 Å) (RIBEIRO, 1984).

Dos zeólitos naturais, cerca de 10% são produzidos e comercializados industrialmente, como por exemplo, os descritos pela Associação Internacional de Zeólitos – IZA: FAU (7,4 Å), BEA (5,5 – 6,5 Å), MOR (6 – 7 Å), MFI (5 – 5,5 Å) e FER (4 – 5 Å), dentre outros. O zeólito BEA é, geralmente, utilizado no hidrocrackeamento (ZENG *et al.*, 2005); alquilação (ASLAM *et al.*, 2014); reação de NO_x (SAZAMA *et al.*, 2016; ZHAO *et al.*, 2017).

É importante destacar que o método de preparação e a composição dos catalisadores influenciam diretamente no desempenho catalítico e que íons de metais de transição catiônicos servem como o local ativo para a decomposição de N₂O.

Os zeólitos contendo Cobalto estão bastante documentados na literatura com atividade na decomposição de N₂O (CRUZ *et al.*, 1998); RYDER *et al.*, 2002); RUTKOWSKA *et al.*, 2015). Apesar de inúmeros trabalhos sobre Co-zeólito, o mecanismo deste sistema catalítico ainda não foi bem definido.

Segundo BORÓN *et al.*, (2015), um dos principais obstáculos para desvendar o mecanismo de reação nos tipos de sítios Co presentes nos Co-zeólitos, são as espécies Co nas estruturas de formas isoladas e extraestruturais, Co oligômeros e Co óxidos. Além disso, o Co pode estar envolvido com a rede Al e com impurezas catiônicas. Neste estudo, a introdução de cobalto em zeólito por troca iônica em SiBEA conduziu a um aumento nos parâmetros de célula unitária da matriz BEA e ao consumo de grupos silanóis (SiH₃OH) presentes nas vacâncias dos átomos T (T = Si ou Al) de BEA desaluminados.

A atividade catalítica de zeólito contendo cobalto não é linearmente proporcional ao teor de Co, indicando que a localização e a coordenação do cobalto em diferentes locais catiônicos podem desempenhar um papel importante na atividade catalítica.

O cobalto é estabilizado sob a forma de dois tipos de espécies: pseudo-tetraédrico e octaédrico Co (II). O pseudo-tetraédrico Co (II) é caracterizado por uma temperatura de redução excepcionalmente elevada (780 °C), o que indica que estas espécies de cobalto estão em forte interação com o suporte SiBEA e apenas baixos teores (< 2%) de Co são

incorporados com êxito nas posições estruturais do zéolito como o Co(II) e que podem ser detectados por UV-Vis e XPS (LI e ARMOR (1994); ARMOR, 1995).

1.5 Catalisadores óxidos na decomposição do N₂O

Nos últimos anos os estudos na área buscam catalisadores mais robustos, por exemplo, óxidos do tipo espinélio. Os catalisadores óxidos do tipo espinélio dos metais de transição 3d são objeto de investigação por causa das suas propriedades catalíticas (LIANG *et al.*, 2003).

Os óxidos com estrutura típica de “espinélio normal” são representados pela fórmula química AB₂O₄, em que, geralmente, “A” representam cátions divalentes que ocupam sítios tetraédricos e “B” representam íons trivalentes em sítios octaédricos (Figura 1.4). No entanto, um grau de inversão na ocupação dos sítios A e B é possível, de modo a formar um retículo mais estável e o grau de inversão (δ) está relacionado à energia de estabilização do campo cristalino no sítio. Dessa forma, a distribuição dos cátions na estrutura do espinélio pode afetar diretamente a sua atividade catalítica (RUSSO *et al.*, 2007).

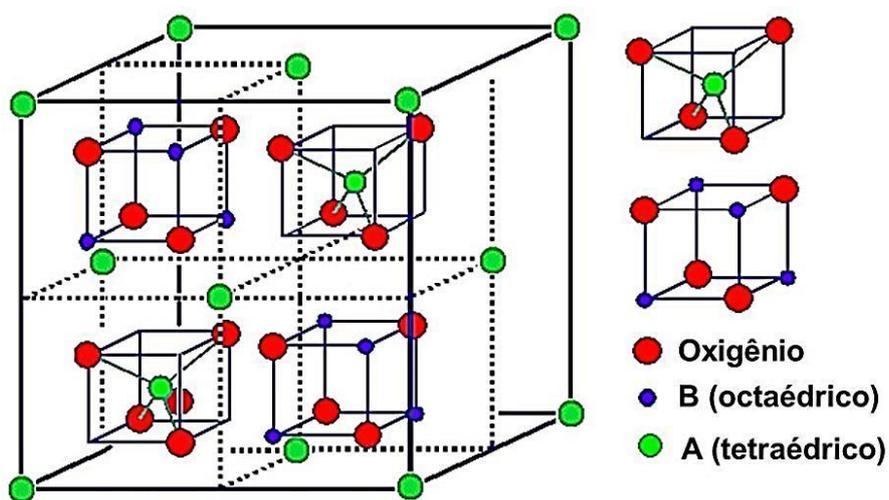


Figura 1.4 - Uma parte da célula unitária tipo espinélio AB₂O₄ mostrando os ambientes de coordenação dos A-Sítios e (tetraédrico) e B-Sítios dos cátions. Fonte imagem: Google.

O termo Hidróxido Duplo Lamelar (HDL) tem sido bastante explorado e essa procura se intensificou nos últimos anos, comprovado pela quantidade de trabalhos publicados na literatura para decomposição de N_2O e se referem principalmente às suas características estruturais como, a presença de dois cátions metálicos nas lamelas (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 1999; OBALOVÁ e FÍLA, 2007; OBALOVÁ *et al.*, 2007; CHENG *et al.*, 2009; WU *et al.*, 2011).

As hidrotalcitas também já foram investigadas e apresentaram-se bastante ativas, como um precursor de catalisador em potencial na remoção / decomposição de N_2O , devido a sua capacidade em acomodar um grande número de cátions bivalentes e trivalentes, a interdispersão dos cátions em escala atômica e a formação de materiais termoestáveis com uma elevada área superficial após a decomposição (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 1999). Ademais, os óxidos de cobalto apresentam diversas vantagens como a sua alta eficiência de oxidação, custo relativamente baixo e excelente atividade catalítica.

A síntese de hidrotalcitas utilizando o ânion de carbonato conduz a uma estrutura menos ordenada e uma dimensão dos cristalitos menor (I), maior área de superfície (II), melhor redutibilidade e (III) ainda pode ocorrer um aumento da valência média dos cátions.

STELMACHOWSK *et al.*, (2014), sintetizaram uma série de óxidos de cobalto espinélio com as seguintes composições químicas: Co_3O_4 , $MgCo_2O_4$, $MgCoAlO_4$, $CoAl_2O_4$, $Mg_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ e $MgAl_2O_4$ para decomposição catalítica de N_2O . A substituição seletiva de íons de cobalto nos sítios tetraédricos e octaédricos foi avaliada na atividade específica destes dois tipos de sítios. Os autores combinaram diversas técnicas para explorar os mecanismos da coordenação (tetraédrica e octaédrica) e os estados de valência ($2+$, $3+$) dos íons cobalto na matriz do espinélio Co_3O_4 . As energias de ativação determinadas, assim como as taxas de reação do volume, indicaram que os íons Co^{+3} localizados nos sítios octaédricos exibiram alta atividade ($E_a = 15 - 17 \text{ kcal mol}^{-1}$), enquanto que os íons Co^{+2} localizados nos locais tetraédricos são claramente menos ativos ($E_a = 27 - 28 \text{ kcal mol}^{-1}$). Esses dados experimentais foram corroborados com os cálculos de DFT, que mostraram também uma melhor acessibilidade espacial dos orbitais HOMO (elétron doador) do cobalto octaédrico para moléculas reagentes que se aproximam, facilitando a primeira etapa da decomposição do N_2O através do mecanismo de transferência de elétrons da superfície – N_2O .

Nos estudos de KANNAN e SWAMY (1994), avaliaram os óxidos derivados de HDL, contendo CoAl na decomposição do óxido nitroso e seus resultados indicaram melhores atividades quando comparado com resultados obtidos com catalisadores zeolíticos.

Posteriormente, KANNAN (1998), fez um estudo com uma série de catalisadores usando hidrotalcitas como precursor com diferentes metais ($M(II) = Mg, Co, Ni, Cu$ ou Zn e $M(III) = Al, Fe$ ou Cr). Dentre os cátions bivalentes, o Ni e Co foram os que apresentaram máximas atividades catalíticas. Já para os cátions trivalentes, o Al foi o melhor, seguido do Fe e Cr. A variação da composição atômica também teve influência na atividade que aumentou linearmente com o aumento da concentração do íon metálico na superfície ativa. Entre os íons de metais investigados, os catalisadores à base de cobalto apresentam atividade semelhante aos zeólitos trocados com íons de metais de transição para a remoção de N_2O em processo de combustão e de produção do nylon-6,6.

Os catalisadores óxidos citados na literatura, tanto os suportados ou na forma mássica, para processo de decomposição de N_2O apresentaram diversidades em relação a temperatura de decomposição porque a química de cada tipo de catalisador diversifica a atividade catalítica. A concordância é que os catalisadores baseados em óxidos de cobaltos são os mais promissores com maior atividade catalítica.

1.6 Aplicação: oxidação catalítica em fase gasosa com N_2O .

O óxido nitroso é um potencial agente oxidante e interessante para oxidação de substratos orgânicos e hidrocarbonetos, pois quando sofre decomposição produz O_2 e N_2 , como já explicado nas seções anteriores. O O_2 produzido reage com algum tipo de sítio na superfície e em seguida oxida a molécula alvo.

Vários autores utilizaram a decomposição do N_2O para aplicações na oxidação seletiva do benzeno a fenol (LI, *et al.*, (2016); MI, *et al.*, (2010); PIRUTKO, *et al.*, (2009); ZHAO, *et al.*, (2008); CENTI, *et al.*, (2006). Os catalisadores mais utilizados são hidroxiapatitas e diversos-tipos de zeólitos, principalmente, o ZSM5 (Figura 1.5).

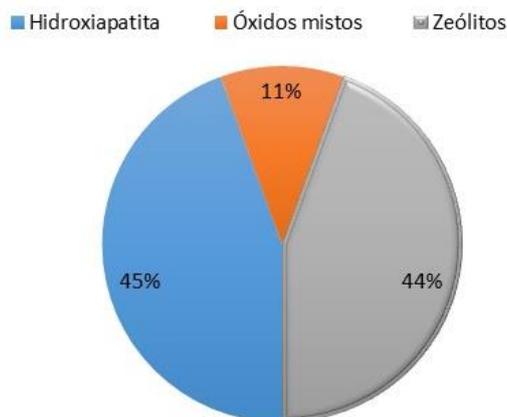
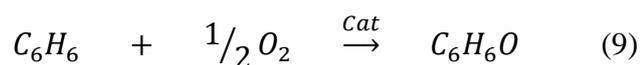
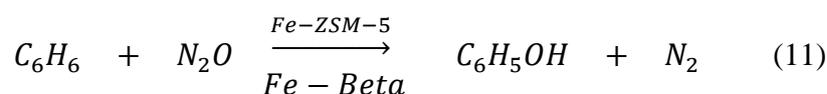


Figura 1.5: Representação gráfica dos tipos de catalisadores empregados na oxidação de Benzeno a fenol.

Na produção comum de fenol pela rota do cumeno, o processo acontece em 3 etapas: (I) alquilação do benzeno com propileno para produzir cumeno; (II) oxidação do cumeno para hidroperóxido de cumeno e (III) decomposição do hidroperóxido de cumeno para fenol e o sub-produto cetona. Uma alternativa sustentável de produção seria fazer todo processo em menos etapas e com menor custo e tempo e com alta seletividade a fenol. No entanto, na tentativa de oxidação do benzeno usando oxigênio (Eq. 9) ocorreu destruição do anel aromático e conseqüentemente uma baixa seletividade de fenol, isso devido à interação do O_2 e do catalisador usado (PARMON *et al.*, 2005).



Com a finalidade de resolver este problema, a oxidação de benzeno foi proposta em uma única etapa assistida por N_2O para produção de fenol (WAMOTO *et al.*, 1983), como mostra o esquema (Eq. 10). YURANOV, *et al.*, (2007), também estudaram esta reação para comparar a influência do teor de Fe de 0,045 – 2,0 % em massa do Fe-Beta, comparando com o Fe – ZSM-5. Neste estudo foi feita a atribuição dos sítios mais ativos para a reação (Eq. 11) levando à conclusão de que o Fe-ZMS-5 tem sítios ativos estabilizados, cuja geometria pode se adequar aos intermediários da reação de transformação benzeno para fenol.



No final da década de 80, o N_2O foi objeto de investigação para buscar meios de oxidação de outras moléculas, em especial o metano. ZHEN *et al.*, (1985) investigaram o uso de N_2O como oxidante usando óxidos suportados em MoO_3 e V_2O_5 que promoveu uma melhoria na seletividade na oxidação do metano para metanol e formaldeído, principalmente em baixas conversões de metano.

Na mesma década OTSUKA E NAKAJIMA (1986), estudaram a oxidação do metano por N_2O e O_2 como oxidantes em óxidos de metais de terras raras e obtiveram como produto majoritário o etano e concluíram que o efeito do N_2O como oxidante favoreceu a seletividade em temperaturas mais baixas (550 °C) nas mesmas condições quando usando O_2 . Em contraste, a reação usando O_2 necessitou de temperaturas mais altas para ter melhores seletividades.

Na literatura foram encontrados 14 artigos que fazem o uso da decomposição do N_2O para oxidação do metano (PARFENOV *et al.*, (2014), gás de síntese (KHAN *et al.*, (2014) e ZHU *et al.*, (2006)), formaldeído e etano (OTSUKA e NAKAJIMA, 1986) e amônia (IVANOV *et al.*, (2013)). Dentro deste quantitativo de trabalhos, a Figura 1.6 apresenta a porcentagem para os catalisadores empregados.



Fonte: Autor

Figura 1.6: Representação em gráfico dos artigos publicados na literatura para oxidação do metano com N_2O como oxidante.

Processos de conversão direta do metano para gerar, por exemplo, metanol, ácido fórmico, formaldeído e gás de síntese, que são produtos de alto interesse econômico e industrial, constituem também uma importante rota para diminuir a emissão deste importante gás de efeito estufa.

Entre os processos de conversão direta, a oxidação parcial do metano para oxigenados, especialmente metanol, possui um grande potencial e é visto como um dos maiores desafios em catálise (OTSUKA e WANG, 2001).

Na catálise, o N_2O pode ser o usado em diversas condições e aplicações (Tabela 1.4). Estas reações podem ser de oxidação de moléculas/compostos orgânicos ou inorgânicos, até mesmo os mais inertes, como benzeno e metano, para produzir fenol e metanol, respectivamente.

A compreensão da importância científica, industrial, econômica e ambiental de fazer o uso do N_2O com agente oxidante do metanol para produção limpa de formaldeído foi a principal motivação para produção de um artigo publicado no ano de 2018 intitulado “ N_2O -assisted methanol selective oxidation to formaldehyde on cobalt oxide catalysts derived from layered double hydroxides” na Catalysis Communications e será detalhado no Capítulo 2.

Tabela 1.4: Descrição dos diversos tipos de aplicação do N₂O com agente oxidante.

Catalisador	Gás	Aplicação	Conclusão	Temperatura (°C)	Referência
Nanopartículas de Ru	N ₂ O + O ₂ N ₂ O + O ₂ + H ₂ O +SO ₂	Investigar o potencial do N ₂ O em processos de combustão.	Os catalisadores Ru/γ-Al ₂ O ₃ –EG exibiram alta atividade na decomposição de N ₂ O na ausência ou presença de H ₂ O, SO ₂ e NO em reação.	500	KOMVOKIS <i>et al.</i> , 2011.
ZSM-5	N ₂ O	Oxidação seletiva de compostos aromáticos	1 - Conversão de benzeno de 50-75 %, seletividade a fenol de 95–100 % e rendimento de até 70 %. A utilização de N ₂ O para a oxidação seletiva de benzeno atinge 90-100 % melhorou a estabilidade e o tempo de vida do catalisador.	400 – 600	KUSTOV, <i>et al.</i> , 2000
Fe/ZSM-5	N ₂ O/ He	Oxidação do benzeno à fenol	As investigações espectroscópicas não evidenciaram diferenças substanciais na especiação de Fe no Fe/ZSM-5 nanoestruturados e convencionais e que os sítios de Fe isolado são menos ativos para decomposição de N ₂ O, mas são mais seletivos na oxidação do benzeno.	550	KOEKKOEK, <i>et al.</i> , 2013
Fe-ZSM-5	O ₂ ou N ₂ O e O ₂ + N ₂ O/He	Oxidação do propano	Obteve conversão de propano (51,7%) e seletividade a propeno (39,7%) com uma mistura de O ₂ + N ₂ O sobre Fe-H-ZSM-5.	450	BULÁNEK, R. 2004.
Mo-sílica	N ₂ O + H ₂ O	Oxidação parcial do metano em metanol e formaldeído.	A conversão de CH ₄ foi baixa (0,06 % a 480°C até 2,7% a 590°C.)	480 - 590	SOMORJAI e KHAN, (1985)

Fe-MFI Al- MFI Al,Fe- MFI	N ₂ O / He	Oxidação seletiva do benzeno para fenol	A capacidade destes zeólitos para decompor o N ₂ O em condições suaves é limitada aos materiais que contêm Fe e Al. Ferrosilicalita e aluminosilicalita são inativos para a oxidação seletiva do benzeno ao fenol com N ₂ O	527	HENSEN <i>et al.</i> , 2005
Mn- Polioxometalato	N ₂ O/He	Epoxidação seletiva de Alcenos	A reação com N ₂ O foi altamente seletiva (>99,9%) para alcenos	150	BEN-DANIEL. <i>et al.</i> , 2002.
Polioxometalato	N ₂ O	Oxidação seletiva de álcoois e alquilarenos	1-octanol → 1-octanal (42.5%); octanol → 1-octan-3-ona(56.8%); Álcool benzílico → Benzaldeído (>99%).	150 -180	BEN-DANIEL e NEUMANN 2003.
Fe - Zeolitas (MFI e BEA)	N ₂ O/ He	Desidrogenação oxidativa do propano	Rendimentos em propileno de 22-25 e de 9 – 16 % com Fe-ZSM-5 e Fe- BEA, respectivamente.	450	PÉREZ-RAMÍREZ, J. 2005
Fe-ZSM-5 e Fe-SiO₂	N ₂ O / He	Desidrogenação oxidativa do propano	A maior conversão de propano foi de 40 %, sobre Z23Fe1.0, mas tanto o rendimento como a seletividade para o propeno foram baixos.	450-500	ATES, A. 2012
Fe- Zeolitos	N ₂ O/ He	Desidrogenação oxidativa do propano	Os zeólitos FeZSM-5, Fe-silicalita e FeBEA apresentaram rendimentos iniciais de propeno na faixa de 19-22% com conversão de propano (cerca de 45%) e seletividade de propeno (cerca de 50).	450	PÉREZ-RAMÍREZ e GALLARDO-LLAMAS (2004)
Fe-ZSM-5	N ₂ O/He	Desidrogenação oxidativa do propano	Os melhores rendimentos de propeno foram obtidos com zeólitos de Fe vaporizados, que causou a baixa concentração de locais protônicos limitando a oligomerização do propeno.	400 e 425	SAZAMA <i>et al.</i> 2013.

Fe - Zeolitos	CH ₄ , N ₂ O / He	Ativação direta de CH ₄ para oxigenados e hidrocarbonetos insaturados	O Fe/ZSM-5 possui uma grande quantidade de sítios ácidos fortes teve uma maior seletividade para hidrocarbonetos C2-C3 insaturados e DME com deposição de coque. Contudo, o Fe/FER possuiu uma grande quantidade de ácidos fracos de Bronsted adequados para a obtenção de compostos oxigenados, tal como metanol e DME.	280	PARK, K. 2017
Complexos de Rutênio	N ₂ O	Oxidação de álcoois secundários e benzílicos	A reação prosseguiu com álcoois secundários e benzílicos para dar as cetonas e aldeídos correspondentes em rendimentos elevados com alta seletividade	120	KENTARO <i>et al.</i> , 2001
Fe-ZSM-5 hierárquico	N ₂ O	Oxidação seletiva do benzeno para fenol	O melhor catalisador (FZ-G 0.1) teve conversão do benzeno de ≈ 22,5%.	320	LI <i>et al.</i> , 2016
Catalisadores de óxidos bimetálicos de cálcio-actinídeo	N ₂ O, O ₂ / He	Produção de hidrocarbonetos leves	O desempenho catalítico é dependente das propriedades dos actinídeos e o principal fator que parece contribuir para a variação da atividade e seletividade ao longo da série de actinídeos são suas propriedades de transporte elétrico e ácido-base.	750	BRANCO, <i>et al.</i> , 2014.
Fosfatos binários de alumínio e ferro	N ₂ O	Hidroxilação direta do benzeno para fenol	Os fosfatos com menor quantidade de ferro apresentaram o melhores rendimentos ao fenol e que o teor de ferro tem relação direta na conversão.	350	NAVARRO, R. 2014.
Au-Cu/TiO₂	Ar, C ₃ H ₆ e N ₂ O	Epoxidação do propeno	Seletividade a Propanal > 70 %	257 - 380	CHIMENTÃO, R. J. 2007

REAGENTES E PRINCIPAIS PRODUTOS OBTIDOS DA CATÁLISE BÁSICA E ÁCIDA NESTA TESE

Para o desenvolvimento desta tese, foram usados dois reagentes principais: O óxido nitroso e o metanol. Estes reagentes foram usados na catálise básica, para obtenção de formaldeído, como produto majoritário, através da oxidação do metanol e na catálise ácida, para obtenção do produto principal dimetil éter, através da desidratação do metanol. Em ambas as reações o N_2O serviu como oxidante e o seu papel será detalhado nas etapas correspondentes a cada assunto.

Assim, é importante conhecer um pouco sobre o metanol, o formaldeído - produto majoritário da oxidação do metanol e sobre o dimetil éter - produto majoritário da reação de desidratação do metanol.

2. METANOL E DERIVADOS: química e indústria

O metanol apresenta fórmula química CH_3OH , é um composto orgânico, o primeiro da família dos álcoois e é também conhecido com álcool metílico. A Tabela 1.5 apresenta algumas das principais propriedades físicas do metanol.

Figura 1.5: Propriedades físicas do metanol.

Peso molecular	32,042 g/mol
Densidade do líquido (101,3 kPa, 25 °C)	0,78664 g/cm ³
Pressão crítica	8,097 Mpa
Pressão de vapor (25 °C)	127,2 mmHg
Temperatura de ebulição (101,3 KPa)	64,70 °C
Temperatura crítica	239,49 °C

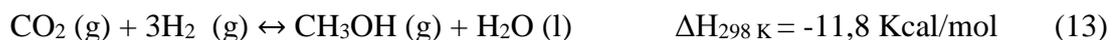
Por um período, o metanol ficou conhecido como o álcool de madeira, devido a sua descoberta no final do século XVII pela destilação destrutiva da madeira. Este método foi utilizado durante muito tempo para produção do metanol.

Devido a sua reatividade ser determinada pelo grupo funcional hidroxil, as reações ocorrem pela quebra da ligação C-O ou O-H e são definidas pela substituição do -H ou -OH.

Muito se avançou nas tecnologias de produção de metanol a partir de biomassas, mas os processos ainda não se concretizaram como uma rota comercial.

Industrialmente, o metanol é obtido por reação de gás natural com CO, a altas pressões e temperaturas. Neste processo, ocorre a etapa de dessulfurização dos hidrocarbonetos via carvão ativado ou óxido de zinco a 400 °C, em vapor sob alta pressão num reator tubular empacotado com catalisador de Ni (SHAN *et al.*, 2014).

De acordo com o processo da Mitsubshi Gas Chemical MGC, ocorrem as seguintes reações (Eq. 12– 14):



A razão estequiométrica de hidrogênio/monóxido de carbono no gás de síntese é ajustada para 2:1.

Durante o processo de oxidação do metanol, podem ocorrer reações paralelas e produzir outros produtos e subprodutos, dependendo da variação nas condições operacionais e ainda no tipo e do estado de ativação do catalisador. A exemplo, partindo do metanol para produzir formaldeído, os principais compostos que podem estar contidos no efluente gasoso são: Metanol não reagido, formaldeído, monóxido de carbono, dióxido de carbono, dimetil éter, oxigênio, metano, água e hidrogênio.

Dentre as suas diversas aplicações, por exemplo, na indústria de plásticos, na extração de produto animal e vegetal e solvente em reações farmacológicas, o metanol, desde então, evoluiu para uma das substâncias mais importantes como molécula de partida, ou blocos, na indústria química, sendo usado como matéria-prima para sintetizar produtos químicos, tais como formaldeído, éter metil terciário butílico (MTBE) e ácido acético.

Na área energética, possui papel crucial para produção do biodiesel, que é um combustível renovável adicionado ao diesel de origem fóssil, sendo utilizado na reação de transesterificação com triglicerídeos (ANP, 2019).

O mercado de metanol é bastante fragmentado. 27 % do metanol produzido em 2017 foi usado para a síntese de formaldeído; olefinas (15 %), éter metil-tert-butílico/éter metil-tert-amílico – MTBE/TAME (11%), componente de mistura para gasolina (9%) e éter dimetílico – DME (8 %). O padrão da demanda de metanol é, portanto, relativamente complexo e influenciado por várias forças de mercado distintas, por exemplo, preços de combustível, consumo de combustível e políticas ambientais de acordo com IHS MARKIT, 2019.

Com pode-se perceber, em todo o mundo a produção de formaldeído é a maior consumidora de metanol e essa demanda é impulsionada, principalmente, pelo aumento de produtos usado em construção.

De acordo com IHS MARKIT[®], a demanda global por metanol para produzir formaldeído teve um aumento com uma taxa média de 5 % ao ano entre 2013 – 2018 e que os próximos 5 anos, essa taxa será de 4 % ao ano.

3. FORMALDEÍDO: química e processos de produção

Em 1859 após hidrolisar o acetato de metila, o químico Aleksandr Mikhaylovich Butlerov percebeu o odor diferente da solução resultante: o formaldeído. Mais tarde (1867), Hofmann usou a catálise para produzir formaldeído: com auxílio de um espiral de platina, passou o vapor de metanol e ar oxidando o metanol. A fabricação do formaldeído puro foi proposta por Kekulé em 1882 (REUSS *et al.*, 1994; SOARES *et al.*, 2005).

Os químicos BERNHARD C. G. TOLLENS e OSCAR LOEW em 1882 aperfeiçoaram o método de Hofmann na relação metanol/ar que influenciou no rendimento a formaldeído. Historicamente, foi nesta época que se iniciou a produção industrial do formaldeído (HADER, 1952).

A curiosidade sobre a mudança do catalisador foi realizada por OSCAR LOEW que utilizou uma tela de cobre e obteve uma melhor eficiência na produção do formaldeído. Em

1889 a empresa alemã Mercklin und Lõsekam começou a fabricar e comercializar formaldeído (REUSS *et al.*, 1991; MATUBAYASI *et al.*, 2005).

Em meados de 1900 - 1905 ocorreram modificações e melhorias nas plantas industriais e nos processos para melhorar o rendimento a formaldeído em 1905 a empresa Badische Anilin & Soda Fabrik desenvolveu um processo contínuo com catalisador de prata (MATUBAYASI *et al.*, 2005).

A oxidação catalítica do metanol desenvolvida por Holmann, foi aperfeiçoada com algumas modificações como o uso de outros catalisadores e é ainda o método mais utilizado para síntese industrial do formaldeído.

3.1 Propriedades e processo de produção

O formaldeído é um aldeído muito importante, com consumo mundial de mais de 42 milhões de toneladas (NIKOLENKO *et al.*, 2018) e este gás é produzido em larga escala a partir da oxidação do metanol.

Outras propriedades do formaldeído estão descritas na Tabela 1.6.

Tabela 1.6 Propriedades químicas e físicas do formaldeído.

Nome IUPAC	Metanal
Varição de nomes	Formalina, Formol, Formaldeído, Metil aldeído, Metileno glicol, Óxido de metileno, Metanal, Formalida 40, Morbicida, Formalite, Aldeído fórmico, Oxometano e Oximetileno.
Família química	Aldeído
Fórmula química	CH ₂ O
Peso molecular (g/mol)	30,02
Ponto de fusão (°C)	-19
Ponto de ebulição (°C)	-92
Densidade (Kg/m³)	815
Pressão de Vapor	17,2 mm Hg a 20 °C
Solubilidade	Miscível em água
Inflamabilidade	Inflamável
Reagente de partida	Metanol, etano, Etileno, Propano, Butano

Devido a sua instabilidade, o formaldeído gasoso não é comercializado. Na sua forma líquida ele deve ser estabilizado em uma mistura de água e metanol que passa a ser chamada de solução de formalina ou formol e que é composta de 37 a 50 % de formaldeído e de 6 – 15 % metanol. Também é comercializado nas formas poliméricas sólidas de paraformaldeído e trioxano.

A fabricação de aldeídos em pequena escala foi iniciada na Europa e nos EUA no início do século XX. O desenvolvimento da síntese de alta pressão de metanol pela BASF em 1923 permitiu a produção de formaldeído em escala industrial utilizando uma fina camada de catalisador de prata.

Cerca de 40 % do metanol produzido é consumido na produção de formaldeído utilizando catalisadores de óxido de molibdênio de ferro (MILLAR e COLLINS, 2017).

Nos processos usuais são necessárias altas temperaturas e ocorre a produção de vários subprodutos, por exemplo, monóxido e dióxido de carbono, éter dimetílico, formiato de metilo e ácido fórmico.

3.2 Processos ativos para produção de Formaldeído

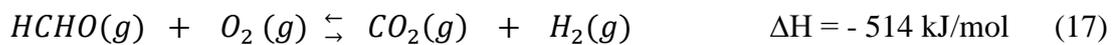
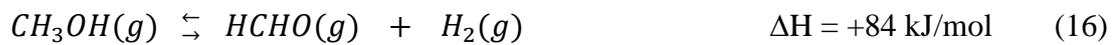
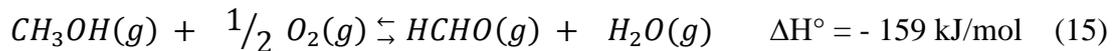
O mecanismo de oxidação parcial de álcoois para aldeídos ainda é um assunto bastante estudado. Neste processo, o oxigênio formado em excesso na superfície do catalisador é o responsável pela oxidação. Em contrapartida, como a reação ocorre em altas temperaturas, a desidrogenação é muito provável. O primeiro passo desta reação envolve a formação de hidreto, enquanto o oxigênio é responsável pela re-oxidação catalítica local.

A desidrogenação oxidativa do metanol está sendo amplamente estudada pela procura de catalisadores que tenham melhores desempenhos catalíticos, estabilidade e boas propriedades físico-químicas.

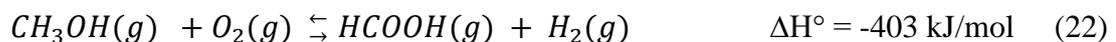
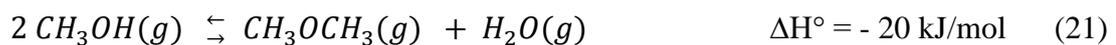
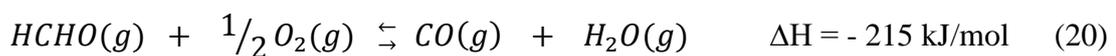
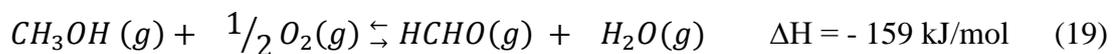
Vários trabalhos estudaram a cinética da oxidação parcial de metanol a formaldeído sobre catalisadores Fe-Mo e óxidos de vanádio, tendo como outros produtos, além do formaldeído, como o CO₂, éter dimetílico (DME) e dimetoximetano (DMM). De acordo com os dados cinéticos, foram medidas em baixas concentrações de metanol (6%).

Na produção industrial existem duas rotas principais (COZZOLINO *et al.*, 2007):

Em (a): Este processo acontece por duas vias: uma reação parcial de oxidação (Eq. 15) e uma reação de desidrogenação (Eq. 16). Durante o processo, o metanol é vaporizado com ar e o vapor é transferido sobre um leito fino de catalisador de cristal de prata e o processo ocorre na faixa de temperatura de 600 - 700 °C, em condições adiabáticas. As reações (Eq. 17 – 18) envolvidas neste processo são:



Em (b), o processo é mais viável por razão da faixa de temperatura da reação que reduz os custos. Por outro lado, o catalisador utilizado (Fe-Mo) torna-se menos ativo na presença de um excesso de metanol, por isso a necessidade de pressão alta de oxigênio para permanecer ativo. Esta rota, uma mistura de ar e metanol é vaporizada e passada para tubos de reator com catalisador. A reação que ocorre na faixa de 250 – 400 °C é altamente exotérmica e gera calor para fornecer vapor para turbinas e aquecimento de processo, atingindo-se conversões típicas de metanol 98 – 99% e rendimento para formaldeído na faixa de 88 – 93%. As reações envolvidas neste processo são (Eq. 19 – 22):



Observando as reações (Eq. 15 – 22), os principais subprodutos são gerados pela oxidação do formaldeído é o monóxido de carbono, dióxido de carbono, água e hidrogênio.

Além do tipo de catalisador utilizado, as quantidades de metanol e ar também são diferentes nos dois processos.

Frequentemente são utilizados catalisadores que possuem uma razão atômica de molibdênio para ferro que varia 1,0 até 5,0 e podem ainda compreender pequenas quantidades de óxidos adicionais tais como V_2O_5 , CuO , Cr_2O_3 , CoO e P_2O_5 .

Outro processo de produção industrial ativo é o processo da BASF que difere dos outros pela adição de água à mistura metanol-ar. Esta alteração no processo possibilita atingir altas conversões (98 – 99%) e seletividade para formaldeído (85 – 90%). O uso da água deve-se principalmente pela sua alta capacidade calorífica, removendo calor da reação e prevenindo o superaquecimento do reator e conseqüentemente sinterização do catalisador. Um dos problemas nesta reação é a formação de coque e a água auxilia na queima do coque na superfície do catalisador e participa do mecanismo de reação, reduzindo a formação de subprodutos indesejáveis.

Todo esforço se concentra em aumentar a seletividade e conseqüentemente o rendimento a formaldeído devido ao aumento de custo do metanol. Este aumento de preço tem sido crescente e influencia no custo de fabricação do formaldeído. Qualquer ganho em percentagem na seletividade para formaldeído representa economia na compra de metanol e barateamento do processo.

Ambientalmente falando, uma melhoria na seletividade para formaldeído nos processos industriais reflete redução de emissões de CO_x , não contribuindo para o aquecimento global, uma vez que os CO_x são sub-produtos destes processos.

3.3 Tipos de catalisadores

3.3.1 Catalisador ferro-molibdênio

O processo comercial ativo mais comum de produção de formaldeído usa o catalisador de molibdato de ferro em um reator de leito fixo conhecido como processo Formox (GÜNTHER *et al.*, 2012). Este catalisador é uma mistura de óxido de ferro e óxido de molibdênio, que formam o composto ativo de molibdato de ferro - $Fe_2(MoO_4)_3$.

Apesar de ter sido preparado pela primeira vez em 1931 por ADKINS e PETERSON (1931), somente a partir de 1960 que foram iniciados os estudos para reação de oxidação de metanol para formaldeído devido às altas seletividades e atividades.

A mistura de molibdato de ferro (III)+óxido de molibdênio (VI) com razão molar Mo / Fe = de 2 à 5 permite a realização do processo de oxidação do metanol a temperaturas relativamente baixas para obtenção do formaldeído (RAUN *et al.*, 2019).

Neste sentido, apesar do catalisador usual ter uma boa seletividade a formaldeído, vários estudos são publicados continuamente para melhorar a eficiência do processo (HOUSE, M.P. *et al.*, 2008; RAMACHANDRAN, R. *et al.*, 2017; KONG *et al.*, 2019).

Sabe-se que o formaldeído é produzido por oxidação catalítica seletiva de metanol em catalisadores óxidos. NIKOLENKO *et al.*, (2018), estudaram catalisadores de ferro-molibdato preparados usando Fe(II) como um precursor em vez de Fe(III). Isto permitiu a redução da acidez, bem como a eliminação das impurezas de óxido de Fe(III) que são prejudiciais para a seletividade do processo de oxidação de metanol para formaldeído num reator de leito fixo de fluxo contínuo e concluíram que a atividade e seletividade foram semelhantes ao catalisador convencional preparado com o uso de Fe(III). O catalisador contaminado com óxido de ferro(III) reduz a seletividade da oxidação do metanol e que para remover o óxido de ferro, é necessário longo tratamento térmico (até 48 h) do precursor do catalisador a 500 °C como relatados por HOUSE *et al.* (2008).

A relação atômica Mo/Fe nos catalisadores industriais varia e a preparação é complicada, onde qualquer alteração pode afetar o desempenho catalítico, por exemplo:

- Precursores de Mo e Fe;
- Concentração das soluções iniciais;
- Ordem de adição das soluções;
- Temperatura e pH durante a precipitação;
- Agitação;
- Envelhecimento do precipitado;
- Condições de calcinação.

Para TRIFIRÒ, F. (1998), alguns aspectos são muito importantes e podem afetar a preparação de catalisadores de óxidos mistos de molibdato, como:

- Presença de espécies poliméricas de íons de molibdênio em solução aquosa;
- Propriedades de adsorção de alguns molibdatos amorfos;

- Formação de heteropolianônios de molibdênio;
- Evolução do precipitado: transformação de amorfo à cristalino;
- Reação de estado sólido com impurezas de óxido em altas temperaturas durante a calcinação.

3.3.2 Catalisadores óxido em geral

Na literatura é possível encontrar trabalhos com desidrogenação não-oxidativa de metanol para formaldeído em óxidos de metais de transição suportados ou não, por exemplo, CuO (YAMAMOTO *et al.*, 1988) Pt-Cu/SiO₂ (SHAN *et al.*, 2016), Ag-SiO₂-Al₂O₃; Ag-SiO₂-ZnO (REN *et al.*, 2004). No entanto, esses catalisadores sofreram desativação com poucas horas de reação, o que pode ser justificado devido a formação de partículas metálicas na superfície do suporte através da redução da fase catalítica do óxido do metal.

Na reação de desidrogenação oxidativa do metanol a formaldeído, diversos catalisadores já foram testados, por exemplo, ZnO (DENG, *et al.*, 2018); VO_x/Fe₂O₃ Core-Shell (HELLIER *et al.*, 2018); CeO₂ (SUTTON *et al.*, 2017; BESTE e OVERBURY, 2016); Ag₂O/γ-Al₂O₃ (SAID *et al.*, 2017); CuO·ZnO·K₂O/SiO₂ (MOROZOV *et al.*, 2016);

Até 2018 não foram encontrados relatos experimentais na literatura sobre a desidrogenação oxidativa do metanol para produção de formaldeído usando o N₂O como o agente oxidante. Apenas o trabalho teórico de FELLAH, (2011) que utilizou o N₂O com agente oxidante nesta reação por Teórica do Funcional de Densidade - DFT.

Por DFT, Fellah, M.F. (2011) DFT estudou o mecanismo da reação de oxidação do metanol para formaldeído por N₂O com zeólito Fe-ZSM-5 representado por modelos de cluster [(SiH₃)₄AlO₄Fe] e [FeO]. O autor descreveu o mecanismo e as reações elementares que ocorrem durante o processo. Seu objetivo foi mostrar que o N₂O pode ser utilizado como agente oxidante do metanol e relata que a interação do sítio [Fe-O]¹⁺ com o metanol na produção de formaldeído assistida por N₂O é mais favorecida energeticamente do que o sítio de Ferro mononuclear do sítio [Fe]¹⁺ no ZSM-5.

Considerando os resultados teóricos obtidos neste estudo que indicaram claramente que o N₂O pode assistir à reação de desidrogenação do metanol a formaldeído sobre o catalisador Fe-ZSM-5, foi proposto o desenvolvimento de outros catalisadores para testar essa teoria.

4. DIMETIL ÉTER (DME): propriedades, aplicações e meios de produção

O setor energético tem enfrentado cada vez mais cobranças pela renovação em suas tecnologias para produção de combustíveis ambientalmente mais limpos e de fontes renováveis, principalmente. Essas cobranças são definitivamente por causa das mudanças climáticas, ocasionados pelo aquecimento global e emissão de poluentes prejudiciais à saúde humana. Dessa forma, busca-se alternativas energéticas provenientes de fontes menos poluentes, ou seja, que liberem uma menor quantidade de gases de efeito estufa durante sua combustão.

4.1 Propriedades do DME

O mais simples dos éteres é conhecido por metóxi-metano, éter dimetílico ou dimetil éter (CH_3OCH_3), DME. Por ser uma substância volátil, em pressões superiores a 0,5 Mpa, o DME é manuseado e estocado. A Tabela 1.7 apresenta algumas propriedades do DME.

Figura 1.7: Propriedades do DME.

Massa molar (g/mol)	46,07
Ponto de ebulição (°C)	-25,1
Densidade (g/cm³ a 20 °C)	0,67
Pressão de vapor (bar a 25 °C)	6,1

O DME, além de ser combustível, pode ser usado como pesticida, agente de polimento e agente antiferrugem. É um molécula de partida para produção de alquil aromáticos, que é fonte de hidrogênio utilizado nas células a combustível e um intermediário para produção de dimetil sulfato, acetato de metila, olefinas leves (AZIZI *et al.*, 2014).

4.2 Rotas de produção do DME

A Figura 1.7 apresenta um diagrama para as possíveis matérias-primas utilizadas para a produção do DME em diferentes rotas

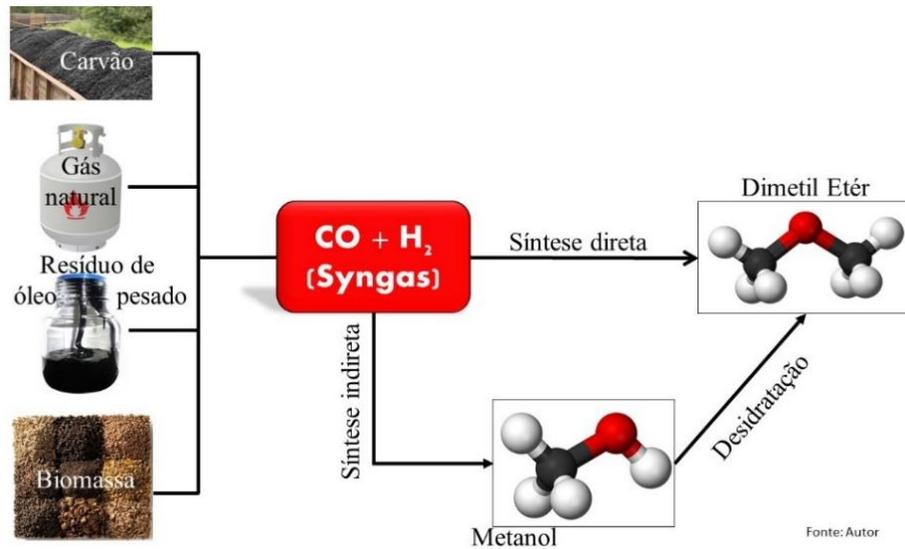


Figura 1.7: Rotas para produção de DME a partir de matérias-primas.

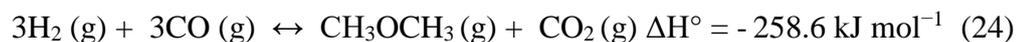
Dois rotas distintas são utilizadas para produção do DME: a rota indireta, onde o metanol é produzido e posteriormente a sua desidratação produz o DME, a partir de matérias-primas, por exemplo, biomassa, resíduo de óleo pesado, gás natural e carvão para obtenção do gás de síntese (SYNGAS) e em seguida obtém-se o metanol para poder produzir o DME (ADACHI *et al.*, 2000; CLAUSEN, 2011; LUZ, 2013), ou seja, o processo corre em dois estágios, no primeiro, o metanol é produzido a partir do SYNGAS e em seguida é purificado para o segundo estágio onde é convertido a DME já em outro reator.

A reação de desidratação do metanol é mostrada pela Equação 23:

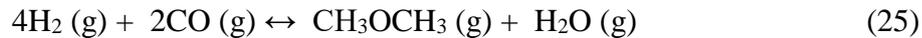


A rota direta para obtenção do DME a partir do gás de síntese é pela desidratação do metanol obtido em único reator. Nesta rota, pode ocorrer uma redução nas operações unitárias do processo e um aumento do rendimento total do DME. O DME pode ser obtido, principalmente, duas rotas gerais: uma com reação de *shift* - reação de deslocamento do gás d'água e outra sem. A síntese direta de DME a partir de SYNGAS contendo H_2 , CO e CO_2 segue, principalmente, duas reações gerais (Equação 24 e 25).

- Reação de hidrogenação parcial do monóxido de carbono (Equação 24):

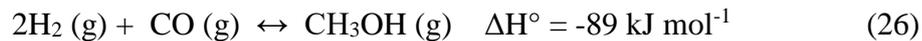


- Reação de síntese de DME (Equação 25):

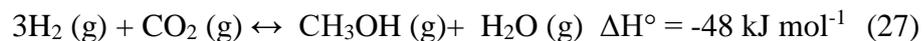


A equação 23 envolve outras reações (Equação 26-28):

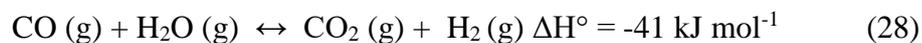
- Reação de síntese de metanol a partir do CO:



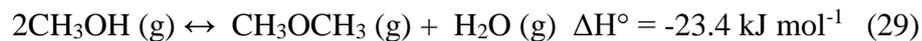
- Reação de síntese de metanol a partir do CO₂:



- Envolvendo também o equilíbrio da reação de Water Gas Shift (WGS):



- Reação de desidratação do metanol (Equação 29):



O processo STD – *synthesis gas to dimethyl ether*, foi desenvolvido para síntese direta de DME em um único reator sobre catalisadores bifuncionais ácidos de acordo com BROW et al., (1991). Os sítios ácidos de Bronsted e Lewis podem catalisar a reação de metanol a DME. Embora a acidez desempenhe um papel importante no catalisador, outros fatores como a estabilidade mecânica, distribuição e tamanho dos poros (DI STANISLAO *et al.*, 2007; HOSSEININEJAD *et al.*, 2012).

O processo de desidratação do metanol pode levar a formação de hidrocarbonetos porque a mistura de metanol, água e dimetil éter favorece a formação de olefinas. As olefinas podem reagir para formar parafinas, aromáticos, naftênicos e olefinas pesadas.

Dessa forma, procura-se desenvolver novos catalisadores e economicamente mais baratos para o processo de desidratação catalítica do metanol (MTD – *metanol to dimethyl ether*), que cresce cada vez mais o interesse industrial.

O DME é comercialmente produzido por desidratação do metanol sobre catalisadores ácidos porosos, por exemplo, zeólitos (MORADI *et al.*, 2007), sílica-alumina, alumina (Fu, et al, 2005) e catalisadores bifuncionais (XIA, *et al.*, 2004).

O catalisador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é largamente utilizado, mas para obter altas conversões (> 90 %) são necessárias altas temperaturas (> 350 °C), o que favorece a produção de olefinas (RASHID *et al.*, 2016) e/ou outros subprodutos indesejáveis e até mesmo a deposição de material carbonáceos. Alguns metais estão sendo estudados nesse suporte para minimizar esses problemas.

O catalisador de CuO sobre alumina é ativo para desidratação de metanol, mas tem sérios problemas com a produção de subprodutos e acaba afetando o rendimento a DME. Em um estudo recente ARMENTA *et al.*, 2018, utilizaram o catalisador bimetálico CuO-Fe₂O₃/Al₂O₃ com o objetivo de aumentar o rendimento em DME, mas obtiveram 10 % de melhoria quando comprado ao $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em condições atmosféricas.

YANG *et al.*, (2012), utilizaram uma série de catalisadores H-ZSM-5 modificados com várias cargas de fluoreto de alumínio (AlF₃) e testaram na reação de desidratação do metanol a DME. Observaram que o H-ZMS-5 teve uma desativação acentuada e variação na conversão de metanol, que foi atribuído à deposição de coque nos catalisadores durante o processo MTD, mas não apresentaram o quantitativo de coque para os catalisadores. Os autores relataram que a seletividade a DME em todos os catalisadores foi de 99,9 %, mas não apresentaram dados mais completos, por exemplo, condições reacionais e até mesmo o perfil da seletividade com o tempo ou temperatura.

Ainda sobre catalisadores H-ZSM-5, HASSANPOUR *et al.*, (2010), prepararam uma série deste zeólitos variando a razão molar Si/Al (25 - 250) e o desempenho dos catalisadores foi avaliados no processo de desidratação de metanol a éter dimetílico (DME). Observaram que a atividade catalítica e a acidez superficial foram aumentadas com um aumento na razão molar Si/Al até 125. A amostra com razão molar Si/Al de 125 (H-ZSM-5-125), apresentou a melhor conversão e maior atividade na desidratação de metanol a DME.

JUN *et al.*, (2003), avaliaram a variação de SiO₂/Al₂O₃ em zeólitos H-Y (SiO₂/Al₂O₃ = 12, 60) e H-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 30, 50, 80) aplicado no processo MTD. Neste estudo, na desidratação catalítica de metanol, os catalisadores H-ZSM-5 mostraram alta atividade catalítica, mas foram desativados lentamente com o tempo e a conversão de metanol aumentou com a diminuição da razão SiO₂/Al₂O₃. Este comportamento pode ser devido ao aumento no número de sítios ácidos com relação decrescente de SiO₂/Al₂O₃. Em contrapartida, os catalisadores H-Y apresentaram boa conversão de metanol e rendimento a DME, mas apenas na primeira hora e após esse período ocorreu uma desativação catalítica acentuada com o tempo,

devida à formação de coque sobre os sítios ácidos fortes. Os sítios ácidos fortes são conhecidos por promover a polimerização de olefinas e aumentar a taxa de formação de coque na superfície dos catalisadores ácidos.

Ao contrário dos zeólitos HY, o H-ZSM-5 pode inibir a formação de coque, apesar da existência de sítios ácidos fortes. Também pode ser esperado que o H-ZSM-5 tenha resistência à água devido às propriedades hidrofóbicas resultantes da alta relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Os catalisadores zeolíticos bifuncionais estão cada vez mais em estudo para aperfeiçoar o processo de desidratação do metanol a dimetil éter a fim de resolver os problemas dos catalisadores $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que são os mais usados.

ZHOU *et al.*, (2016), desenvolveram um reator de membrana de dupla camada de zeólitos, tipo sanduíche de FAU – LTA para funcionar como catalisador bifuncional na síntese de éter dimetílico a partir de metanol. Este catalisador apresentou uma ideia interessante porque a camada superior de H-FAU que tem acidez moderada e é responsável pela desidratação do metanol em DME. Como a água é produto desta reação, ela pode ser removida através da camada hidrofílica de Na-LTA, localizada entre o suporte de alumina porosa e a camada superior de H-FAU. Para o desenvolvimento deste catalisador foi necessário muitos processos e sofisticação, porém ainda é preciso ajustar os parâmetros porque obtiveram resultados semelhantes quando usado o catalisador $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ainda existem controvérsias sobre a eficiência dos catalisadores zeolíticos e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por causa da diferença na acidez e, conseqüentemente, na produção de produtos secundários e desativação por coque. A maioria dos trabalhos não apresenta dados quantitativos da formação de coque e nem processo para regeneração dos catalisadores.

A Tabela 1.8 apresenta alguns catalisadores bifuncionais usados no processo de desidratação do metanol a DME. Observa-se que a faixa de temperatura estudada varia de 250 – 350 °C. A maior parte dos trabalhos relata 99 % seletividade a DME, mas com baixa conversão de metanol e se observa desativação por coque formado durante a reação.

Tabela 1.8: Catalisadores bifuncionais usado no processo de desidratação catalítica do metanol a DME.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão de MeOH (%)	Rendimento DME (%)	Coque (%)	Processo de Regeneração	Referência
CuO-Fe ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	250	34	34	-	-	ARMENTA <i>et al.</i> , 2018
CuO-Fe ₂ O ₃ / Al ₂ O ₃	290	60	60	-	Ar/2 h/600 °C	ARMENTA <i>et al.</i> , 2018
H-FAU/Na-LTA	280	~ 70	~70	-	-	ZHOU <i>et al.</i> , 2016
Mordenita (Cu, Mg, Ni, Zn, Al, Zr e Na)	350	89 - 99	81 - 94	-	-	KHANDAN <i>et al.</i> , 2008
9,0Nb/TiO ₂	300	11,3	10,6	-	-	LADERA <i>et al.</i> , 2012
Óxidos mistos de TiO ₂ -ZrO ₂	340	88	73	-	-	VISHWANATHAN <i>et al.</i> , 2004

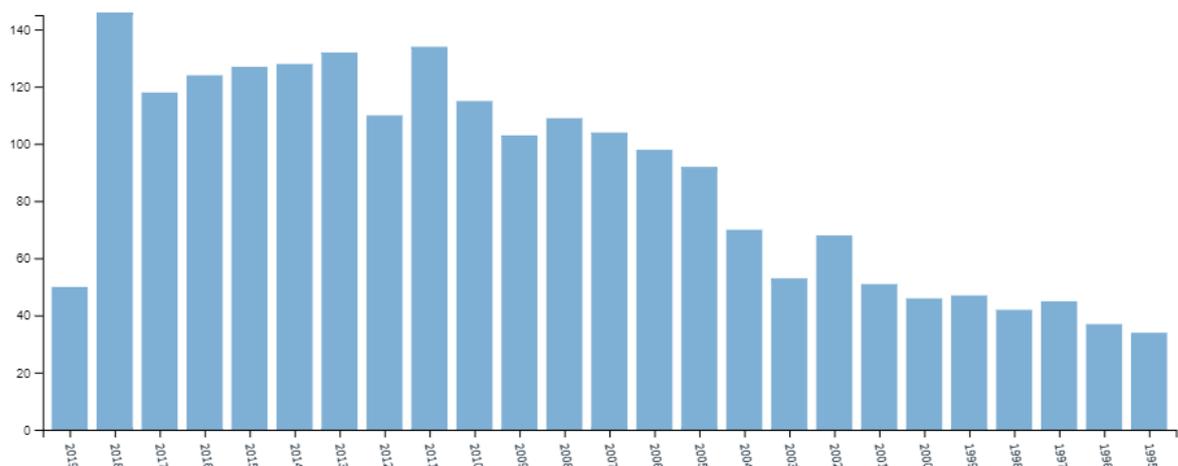
5. CATALISADORES BÁSICOS: DO TIPO HIDROTALCITAS

Neste capítulo, será apresentado os catalisadores básicos do tipo Hidrotalcita, que foram precursores para produção dos óxidos contendo cobalto e/ou cobalto-cério para reação de oxidação seletiva do metanol a formaldeído assistida por óxido nitroso.

5.1 Histórico, projeção e aspectos estruturais

No mundo científico, as hidrotalcitas foram descobertas no início do século XIX com a publicação de Manasse (MANASSE, E. 1995). Anos mais tarde, começou o interesse para estudar as diversas aplicações deste composto com FEITKNECHT, *et al.*, (1942). CAVALCATI *et al.*, (1987) estudaram a acessibilidade do espaço interlamelar nos hidróxidos duplos lamelares e os ânions utilizados entre as lamelas foram $[\text{Fe}_{11}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ e, concluíram que o espaço entre as lamelas comportava moléculas tão grandes quanto o metilciclohexano, confirmando que a porosidade do material é variável de acordo com o ânion lamelar.

Com isso, este tipo de material foi ganhando espaço pela sua versatilidade de aplicações, despertando o interesse na indústria. Em uma busca no site *Web of Science*, é possível dimensionar o crescimento no número de publicações, agrupadas por ano de publicação (Figura 1.8).



Fonte: Web of Science

Figura 1.8: Representação gráfica por ano de publicação via *Web Of Science*. Busca por: Título: Hidrotalcite.

Os minerais de hidróxidos são caracterizados pela presença de grupos hidroxila (OH^-), ou por moléculas de H_2O . Os grupos (OH^-) fazem com que as forças da ligação nestas estruturas, geralmente, sejam muito fracas em relação aos óxidos. Um exemplo deste tipo de mineral é o da estrutura da *Brucita* ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Estruturalmente, a brucita apresenta em coordenação octaédrica o Mg^{2+} com a (OH^-) e o octaedro apresenta arestas para formar uma camada.

Os HDLs podem ser sintéticos ou naturais e são formados por compostos lamelares de estrutura do tipo brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (CAVANI *et al.*, 1999), positivamente carregada com cátions de Mg^{2+} localizados no centro do octaedro, que podem ser substituídos total ou parcialmente por um metal trivalente, tal como, o Al^{3+} e tendo nos vértices ânions hidroxilas. Cristalograficamente, apresentam padrões de difração idênticos ao da hidrotalcitas ($\text{MgAl}(\text{CO}_3)\text{OH}$). Por isso, o termo “compostos do tipo hidrotalcitas” é utilizado.

A substituição parcial ou total de Mg^{2+} e Al^{3+} é possível quando se utiliza cátions bivalentes ($\text{M}^{2+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{etc}$) e trivalentes ($\text{M}^{3+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{etc}$), respectivamente (PRINETTO *et al.*, 2000). A carga positiva das camadas de hidróxido de metal é compensada por camadas intersticiais construídas de ânions que garante a neutralidade eletrônica da estrutura (IIIÁIK, *et al.*, 2008) e moléculas de água. Desta forma pode-se formar infinitas camadas neutras empilhadas. As camadas são formadas pelas ligações de hidrogênio e atrações eletrostáticas entre as lamelas e os ânions de compensação interlamelares (ZHOU, *et al.*, 2008) (Figura 1.9).

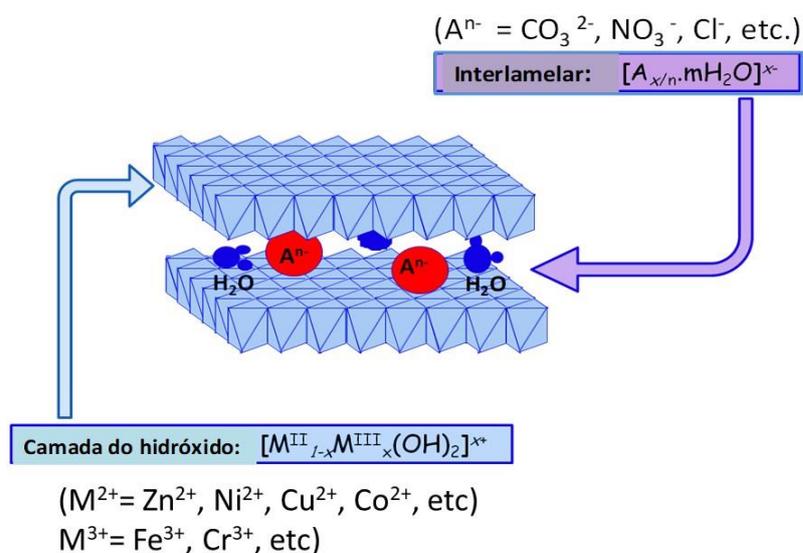
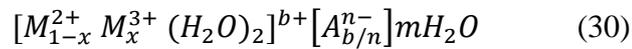


Figura 1.9: Representação da estrutura LDH.

Em geral, os hidróxidos duplos lamelares apresentam a seguinte fórmula química (Eq. 30):



sendo, M= metal di e trivalente;

A= ânion interlamelar;

x = razão molar de $M^{+3}/(M^{+2}M^{+3})$, podendo ter valores de 0,1 a 0,5.

Os cátions e os ânions orgânicos e inorgânicos mais usados são:

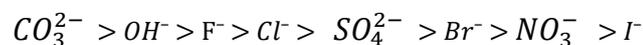
➤ Cátions (KIM *et al.*, 2009):

- ✓ divalentes: Co, Mg, Mn, Fe, Ni, Zn, Ca
- ✓ trivalentes são: Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni.

➤ Os ânions (CREPALDI e VALIN, 1998):

- ✓ haletos: F^- , Cl^- , Br^- e I^- ;
- ✓ oxiânions: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , NO_3^- , etc:
- ✓ ânions complexos: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[NiCl_4]^{2-}$;
- ✓ polioxometalatos: $V_{10}O^{6-28}$, Mo_7O^{6-24} ;
- ✓ ânions orgânicos (alquil sulfatos, carboxilatos, porfirinas)

Quanto mais fraca a interação do ânion com a camada do HDL, maior será a facilidade de troca, mas os ânions inorgânicos seguem uma ordem de interação. A capacidade dos ânions inorgânicos serem trocados entre si em relação a facilidade de intercalação é conferida na sequência de interação:



Pela sequência, os ânions carbonato não favorecem a troca iônica, já que tornam as lamelas mais estáveis. Ao contrário, dos nitratos e ou cloretos. Em resumo, independente do processo de síntese é importante levar em consideração a escolha do sal metálico que deve ter um contra-íon com menor interação que a espécie a ser intercalada (CREPALDI, 1998).

A combinação dos cátions metálicos deve ter coordenação octaédrica, para isso o raio iônico dentro de um intervalo de 0,50 a 0,74 Å. Cátions com raio iônico maior que 0,74 Å podem fazer parte da estrutura, mas o ambiente octaédrico se torna instável. Por outro lado, os

cátions menores não podem fazer parte da estrutura, por se estabilizarem apenas em coordenação tetraédrica (De ROY, A. *et al.*, 1992; CREPALDI e VALIN, 1998).

Outro fator que altera as propriedades dos catalisadores é a razão $M^{2+}: M^{3+}$ porque as cargas positivas das lamelas são dadas de acordo com a quantidade de M^{3+} . Dessa forma, quanto menor esta razão, maior será a densidade de carga e a quantidade de ânions necessários para manter a neutralidade.

A distância entre os ânions no espaço interlamelar é importante para que os poros sejam formados e, conseqüentemente, a formação da área interna. Esse fator reflete na aplicação.

Como pode-se constatar pela fórmula geral dos HDLs há presença de água na sua estrutura. Estas moléculas estão localizadas no domínio interlamelar – fazendo a hidratação dos ânions intercalados, chamada de intrínseca. Ao contrário daquelas adsorvidas na superfície - as extrínsecas. A quantidade de água está relacionada ao número de ânions, já que elas preenchem os espaços “vazios” não ocupados pelos ânions. O grau de hidratação varia com o método de síntese e o tratamento térmico.

Muitos outros parâmetros interferem nas propriedades do HDL, por exemplo, a natureza dos ânions (geometria, tamanho, carga), a orientação e a interação destes com as lamelas podem causar perturbações espacial, eletrônica e química. Com isso, as suas características são afetadas, por exemplo, as térmicas, mecânicas, físico-químicas e outras.

5.2 Aplicações

Os HDLs ganham cada vez mais importância como precursores de catalisadores devido às suas propriedades físico-químicas, à alta capacidade de troca iônica, porosidade, altas áreas superficiais, estabilidade térmica e distribuição homogênea dos cátions, propriedades básicas e “efeito memória” (FERENCZ, Z. *et al.*, 2016; MASCOLO e MASCOLO, 2015).

Esses materiais são precursores para óxidos mistos com aplicações em reações catalíticas de interesse industrial. Esta ampla aplicação se deve as propriedades destes óxidos mistos, por exemplo: área superficial, propriedades básicas, homogeneidade e tamanho de cristais nos óxidos, estabilidade térmica, capacidade de troca aniônica e ‘efeito memória’. Estas propriedades estão atreladas à composição dos metais presentes e ao método de síntese.

A aplicações são diversas em muitas reações de interesse industrial (IGLESIAS *et al.*, 2005) como CH₄ a metanol (PÉREZ-RAMÍREZ *et al.*, 1999; KANEZAKI E. 2004), a oxidação de COV (MORENO *et al.*, 1985; ZHAO *et al.*, 2015), hidrodessulfurização de gasolina FCC (CAI *et al.*, 2013), redução de NO (RIBET, S. 1999) e a remoção de SO₂ e NO_x (OBALOVÁ *et al.*, 2005). Em geral, as aplicações potenciais são como catalisadores em indústrias farmacêuticas e síntese orgânica, tratamentos de águas residuais, medicina e saúde (ZHOU, 2010; XU, *et al.*, 2011).

Os HDLs são bastante estudados na decomposição do óxido nitroso (VULIC *et al.*, 2012; JABŁOŃSKA *et al.*, 2019) porque o comportamento catalítico deste material é determinado principalmente pelas suas propriedades redox e pela versatilidade da natureza das espécies que podem ser introduzidas. Outras aplicações dos óxidos derivados de HDLs são descritas no desenvolvimento deste trabalho.

5.3 Métodos de síntese: coprecipitação

Como já mencionado no item anterior, os HDLs podem ser sintetizados com variedade de composições e uma ampla combinações de cátions. Esta versatilidade confere características fundamentais e únicas a estes materiais e, portanto, a sua capacidade de troca aniônica os torna únicos em referência aos materiais inorgânicos. Uma grande variedade de espécies aniônicas pode ser introduzida entre as camadas durante a síntese, por coprecipitação ou pós-síntese, ou por troca iônica.

A síntese dos HDLs pode ser realizada por vários métodos: troca aniônica; síntese sol-gel; síntese eletroquímica; método sal-óxido; coprecipitação ou método sal-base; síntese hidrotérmica e síntese com uso de micro-ondas.

Dentre todos os métodos, o da coprecipitação é o método comumente mais empregado porque pode se ter ou não o controle do pH durante a etapa de precipitação, conhecido como pH constante ou variável, respectivamente.

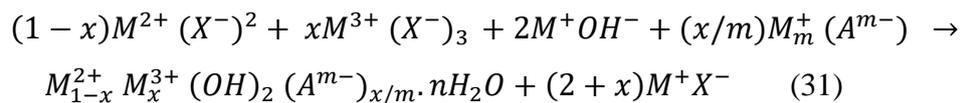
Neste método, usando o pH variável, uma solução contendo os sais dos cátions (M²⁺ e/ou M³⁺) é adicionado sobre uma solução de hidróxido e o ânion a ser intercalado. Por outro lado, na síntese com pH constante, as soluções contendo sais dos cátions e a alcalina, são adicionadas ao mesmo tempo gota a gota, utilizando-se buretas. Neste método, adquire-se uma

maior homogeneidade dos materiais e melhor versatilidade no controle das condições experimentais. Com isso, é possível obter materiais com melhores propriedades.

A precipitação só ocorre em condições de supersaturação. Com pH 8 – 10, praticamente todos os hidróxidos de metais são precipitados (CAVANI *et al.*, 1991). O pH no método da coprecipitação tem uma importante contribuição na composição química, estrutura e nas propriedades texturais das fases (FORANO *et al.*, 2006).

Em supersaturação elevada, favorece a formação de materiais menos cristalinos. Isso se deve à maior quantidade de núcleos de cristalização segundo VACCARI, 1998. Entretanto, em condições de supersaturação baixa, a taxa de nucleação é menor do que a taxa de crescimento de cristais. Com isso, obtém-se materiais mais cristalinos.

Neste método, podemos representar a reação química desta forma (31):



Em geral, não somente o pH pode influenciar na síntese, mas a concentração dos reagentes, a temperatura durante a síntese e de secagem. Interferindo diretamente na formação de distribuição do tamanho dos poros e consequentemente na aplicação.

6. CATALISADORES ÁCIDOS ZEOLÍTICOS: o zeólito ZSM-5

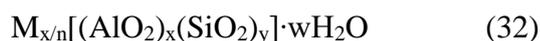
Neste capítulo, será apresentado brevemente o catalisador ácido: o zeólito ZSM-5 que foi usado na reação de desidratação do metanol a dimetil éter assistida por óxido nitroso.

6.1 Aspectos gerais estruturais

Em 1756 o termo “zeólito” foi usado pela primeira vez pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt ao descobrir o primeiro zeólito mineral, a estilbita ($\text{NaCa}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) que designou uma classe de minerais naturais constituída de aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos. De acordo com a etimologia da palavra “zeólito”, vem dos termos gregos *zein* (ferver) + *lithos* (pedra), depois de Cronstedt observar que, sob aquecimento rápido, a pedra do mineral saltitavam à medida que ocorria a liberação de vapor d’água. Por isso, a junção dos termos tem o significado de "pedra que ferve" (FLANIGEN, 2001).

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos microporosos que possuem uma composição semelhante aos minerais da argila. Diferenciam-se estruturalmente por apresentar sistema microporosos tridimensionais bem definidos, onde os elementos Si, Al e O são dispostos em uma estrutura regular de unidades tetraédricas de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ e com isso, a estrutura tem poros regulares (ZAAROUR *et al.*, 2014).

A estrutura cristalina dos zeólitos é um arranjo tridimensional baseado em tetraedros TO_4 , em que os átomos T podem ser Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} e, outros, ligados por átomos de oxigênio compartilhados. Para alguns zeólito, são necessários cátions de compensação de carga (K^+ , Mg^{2+} , Na^+ e, outros) por causa da deficiência de alumínio que torna a estrutura carregada negativamente (AlO_4)⁻. Os espaços intracristalinos são formados pelos cátions e pela água que são envolvidos em processos de troca iônica. Em geral, os zeólitos apresentam a composição da cela unitária representada pela Equação 32:



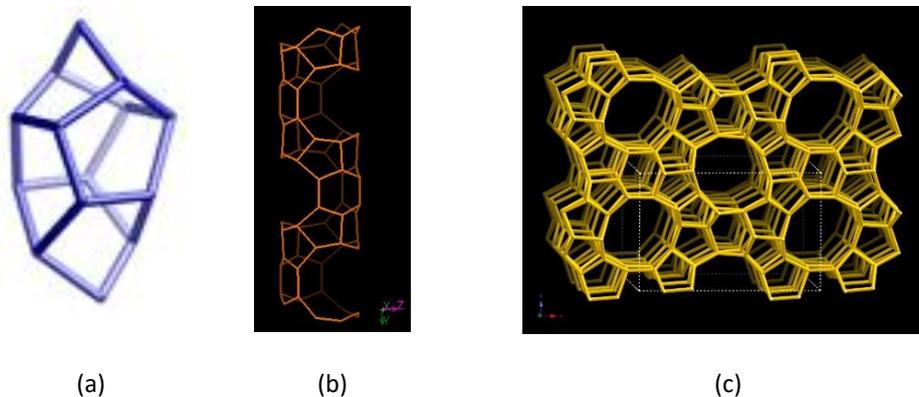
sendo, $x+y$ o número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- ; x a valência do cátion M; w o número de moléculas de água; y/x é a razão Si/Al (1 – infinito).

Os zeólitos apresentam estrutura microporosa e mesoporosidade intracristalina, devido a isto, as atividades catalíticas são melhoradas em muitas reações orgânicas, devido à sua maior reatividade e difusão dos produtos a partir de/para sítios ativos microporosos via estruturas mesoporosas (SMAIL *et al.*, 2019; CHOI *et al.*, 2009).

São classificados em 3 categorias em relação ao tamanho dos poros, definidas pelo número de átomos T presentes nas aberturas de seus poros: i) de poros pequenos: abertura com 8 átomos T e diâmetro de 0,30 a 0,45 nm, por exemplo, erionita (ERI) e a chabazita (CHA); ii) de poros intermediários: abertura com 10 átomos T e diâmetro de 0,45 a 0,60 nm, por exemplo, ZSM-5 (MFI) e ferrierita (FER) e; iii) de poros largos: abertura com 12 átomos T e diâmetro de 0,60 a 0,80 nm, por exemplo, faujasita (FAU) (GUINET e RIBEIRO, 2004).

6.2 O zeólito ZSM-5

O zeólito ZSM-5 apresenta alto percentual de silício (relação Si/Al entre 15 e infinito) e faz parte da família pentasil, com estrutura de dois sistemas de canais que se inter cruzam, os quais são acessadas por aberturas formadas por anéis de dez membros com diâmetro em torno de 6 Å. Um dos sistemas é retilíneo (5,4 – 5,6 Å) que é paralelo a direção cristalográfica [010], e o outro é sinosoidal (5,1 – 5,4 Å) com direção cristalográfica [100]. Esta estrutura é descrita como MFI (*Mobil Five*) (Figura 1.10).



Fonte: Banco de dado IZA

Figura 1.10: Unidade de construção do ZSM-5. Em a) Unidade pentasil; b) canais retilíneos de 10 membros da cadeia pentasil e; c) rede do zeólito ZSM-5.

Devido as suas propriedades, por exemplo, alta estabilidade térmica e ácida, o zeólito ZSM-5 tem uma ampla aplicação industrial por apresentar alta seletividade e atividade catalítica em diversas reações.

OBJETIVOS

Esta tese tem por objetivo principal a valorização do óxido nitroso (N_2O) que é um potencial poluidor atmosférico e subproduto em processos industriais, para utilização como oxidante brando na obtenção de produtos de interesse industrial, econômico e ambientalmente mais limpo.

Dessa forma, a atividade do N_2O será avaliada durante a conversão catalítica de metanol sobre catalisadores básicos e ácidos em diferentes condições e ambientes químicos.

Objetivos específicos

- ✓ Preparar e avaliar a atividade catalítica dos catalisadores óxidos derivados de hidrotalcitas contendo Co e/ou Co-Ce na decomposição do N_2O ;
- ✓ Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores óxidos derivados de hidrotalcitas contendo Co e/ou Co-Ce na reação de oxidação seletiva do metanol a formaldeído assistida por N_2O ;
- ✓ Otimizar os parâmetros na reação de oxidação seletiva do metanol assistida por N_2O sobre os catalisadores básicos;
- ✓ Preparar e avaliar a atividade catalítica dos catalisadores ácidos H-ZMS-5 contendo Co na decomposição do N_2O ;
- ✓ Analisar a atividade catalítica dos catalisadores ácidos H-ZMS-5 contendo Co na reação de desidratação do metanol a dimetil éter assistida por N_2O ;
- ✓ Otimizar os parâmetros reacionais na catálise ácida;
- ✓ Avaliar o efeito do N_2O sobre os catalisadores ácidos durante a reação de desidratação do metanol;
- ✓ Avaliar o processo de regeneração dos catalisadores ácidos usando N_2O .

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todo o desenvolvimento deste trabalho foi realizado nos Laboratórios de Catálise e Materiais (LABCAT) do Instituto de Química e do Centro Interdisciplinar em Energia e Ambiente (CIENAM), especificamente, o LABMULT.

Para parte de preparação dos catalisadores ácidos e básicos utilizados nas reações, foi usado a infraestrutura do LABCAT.

As caracterizações dos catalisadores foram realizadas no LABCAT e LABMULT que contemplou diferentes técnicas:

- Análise simultânea termogravimétrica (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA);
- Análise textural por adsorção e dessorção de nitrogênio;
- Dessorção Termoprogramada (TPD) de CO₂;
- Dessorção Termoprogramada (TPD) de NH₃;
- Redução Termoprogramada (TPR) por H₂;
- Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na região UV-vis;
- Difração de raios-X (DRX);
- Espectroscopia de raios X por dispersão de energia (EDX)
- Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Os testes catalíticos foram realizados em unidade de bancada contando com reator de quartzo, forno, controle de temperatura, bem como unidade analítica para monitoramento dos efluentes por cromatografia gasosa, no LABCAT.

Os procedimentos detalhados para cada etapa serão apresentados nos capítulos 2, 3 e 4 de acordo com a produção científica.

CAPÍTULO 2

OXIDAÇÃO SELETIVA DO METANOL A FORMALDEÍDO ASSISTIDA POR N₂O SOBRE CATALISADORES DE ÓXIDO DE COBALTO DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

1 INTRODUÇÃO

O óxido nitroso (N₂O) é um poluente ambiental que contribui para o efeito estufa e a destruição do ozônio na estratosfera. Devido à alta temperatura de decomposição térmica do N₂O, que ocorre acima de 600 °C (STELMACHOWSKI *et al.*, 2014; MASCARENHAS e ANDRADE, 1998), o uso de catalisadores eficientes é necessário para conduzir esta reação, garantindo a minimização das emissões atmosféricas de fontes antrópicas, como em plantas industriais para produção do ácido nítrico e do ácido adípico. Alternativamente, o uso de N₂O como agente oxidante para conversão de hidrocarbonetos em produtos úteis é uma estratégia interessante para mitigar essas emissões e desenvolver novas tecnologias (PARFENOV ERT *et al.*, 2014; KHAN *et al.*, 2014; LAUNAY *et al.*, 2007).

Cerca de 32% do metanol produzido mundialmente é consumido na produção de formaldeído (ZHEN e WANG, 2015), portanto, o uso de N₂O como agente oxidante para a produção seletiva de formaldeído é de grande interesse tecnológico e ambiental.

Duas classes principais de catalisadores são empregadas na oxidação parcial de metanol para formaldeído: (i) catalisadores de prata, operando na faixa de temperatura de 580 - 650 °C; e (ii) catalisadores de ferro-molibdênio operando na faixa de temperatura de 400 °C (BADLANI e WACHS, 2001; BRIAND *et al.*, 2001; DIERCKS *et al.*, 1995; RAO e ZIEMECKI, 1980). Com base num estudo por DFT, FELLAH (2011), mostrou que a oxidação direta de metanol a formaldeído usando N₂O seria possível nas espécies [Fe-O]⁺ em Fe-ZSM-5. KHAN *et al.*, (2014), relataram o uso de catalisadores Co-ZSM-5 em oxidação parcial do metano em gás de síntese usando N₂O como oxidante. Nos primeiros trabalhos, Co-ZSM-5 e Co-óxidos derivados de hidrotalcitas (LDH) foram relatados como catalisadores eficientes para a decomposição de N₂O (CRUZ *et al.*, 1998; KANNAN e SWAMY, 1994). GENNEQUIN *et al.*, (2009), usaram hidrotalcitas de Co, Mg, Al como precursores catalíticos para a oxidação total de compostos orgânicos voláteis e mostraram que a alta atividade de oxidação de tolueno dos catalisadores ricos em Co foi relacionada à presença de partículas de Co₃O₄ facilmente redutíveis.

Assim, considerando que os catalisadores de cobalto são ativos tanto para decomposição do N₂O quanto para reações de oxidação, a conversão seletiva de metanol para formaldeído foi

investigada usando N_2O como oxidante e Co-óxidos derivados de hidrotalcitas como catalisadores no presente estudo.

2 EXPERIMENTAL

2.1 Preparação dos catalisadores

Amostras de HDL de MgAl (1:1), CoAl (1:1), CoMgAl (1:2:1) e CoMgAl (2:1:1) foram preparadas por coprecipitação, utilizando soluções de nitratos metálicos e solução de $Na_2CO_3/NaOH$, em $pH = 11$ (GENNEQUIN *et al.*, 2009). Os géis foram envelhecidos a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h, filtrados e lavados com água destilada até o $pH = 10$. As amostras de LDH foram calcinadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ em ar por 4 h antes da reação, obtendo-se o óxido misto, respectivamente denominado como MgAl, CoAl, CoMgAl-1 e CoMgAl-2

2.2 Métodos de caracterização

Os padrões de difração de raios-X (DRX) foram coletados utilizando um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000 com um monocromador de grafite, operando a 40 kV e 30 mA e radiação $Cu\ k_\alpha$ ($\lambda = 0,1542\text{ nm}$), operados na faixa de $1,4$ a 80° (2θ) e velocidade de varredura a 2° min^{-1} .

A análise simultânea termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) foram realizadas em um equipamento Shimadzu DTG-60H, utilizando um peso de amostra de cerca de $\sim 10\text{ mg}$, com razão de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e 50 mL min^{-1} de vazão volumétrica em ar de 25 a $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Os teores de Mg, Al e Co dos catalisadores foram determinados por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), utilizando um espectrômetro Vista Pro Agilent Technologies com configuração axial. Após digestão assistida por micro-ondas com HNO_3 em forno de micro-ondas MARSXPress (CEM, EUA), as amostras foram analisadas.

As isotermas de Adsorção-dessorção de nitrogênio foram obtidas a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ utilizando um equipamento ASAP 2020 Micrometrics, no qual as amostras foram desgaseificadas a 340°C

sob alto vácuo durante 3 h antes das medidas. Os modelos BET e BJH foram utilizados para estimar as propriedades texturais.

As propriedades ácidas e básicas das superfícies dos catalisadores foram investigadas por dessorção termoprogramada de CO₂ e NH₃ (TPD) em um equipamento Micromeritics Chemsorb 2720. As amostras (~100 mg) foram pré-tratadas a 350 °C por 1 h, sob fluxo de argônio (30 mL min⁻¹), em seguida, resfriado a 25 °C e, submetido a um fluxo de CO₂/He ou NH₃/He (25 mL min⁻¹) por 1 h. As amostras foram então aquecidas até 150 °C e mantidas a esta temperatura durante 1 h, para eliminar CO₂ ou NH₃ fisicamente adsorvidos e, depois aquecidas até 1000 °C com uma razão de aquecimento de $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. O CO₂ ou NH₃ dessorvido foram monitorados usando um TCD.

A redução termoprogramada por H₂ (TPR-H₂) foi realizada em um instrumento Micromeritics Chemsorb 2720 equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Tipicamente, ~100 mg da amostra foi, primeiramente, pré-tratada num reator de quartzo a 300 °C durante 1 h com um fluxo de ar (30 mL min⁻¹). Após arrefecimento até temperatura ambiente, uma mistura de 10,0% (v/v) de H₂/Ar (30 mL min⁻¹) foi introduzida no reator, e a temperatura foi aumentada até 1000 °C a uma taxa de aquecimento de $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$.

Os espectros de Espectroscopia de Refletância Difusa (DRS) na região UV-vis foram obtidos com um espectrômetro Thermo Scientific Evolution 600 equipado com um acessório da Harrick. O sulfato de bário foi usado como referência.

2.3 Teste catalítico

A avaliação do desempenho catalítico para conversão de metanol em formaldeído foi realizada em um reator fixo tubular de quartzo. Antes da reação, 200 mg de catalisador foi pré-tratados a 350 °C sob fluxo de hélio (30 mL/min) por 1 h. Um saturador de metanol operando a 30 °C foi usado para fornecer uma mistura de reação com fluxo total de 50 mL min⁻¹ de hélio puro, 4 % O₂/He ou 8,2 % N₂O/He, na faixa de temperatura de 350 – 500 °C.

Os catalisadores MgAl, CoAl, CoMgAl-1 e CoMgAl-2 também foram avaliados na decomposição do óxido nitroso, utilizando 50 mL/min de 8,2% da mistura de gás N₂O/He, na faixa de 350 a 500 °C. A Figura 2.1 representa um desenho esquemático dos testes catalíticos.

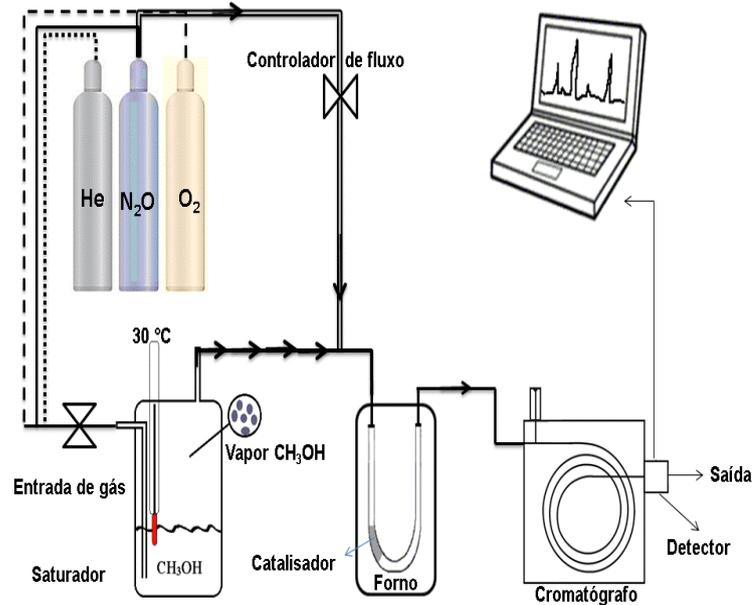


Figura 2.1: Esquema detalhado do teste catalítico.

Os gases efluentes foram analisados por cromatografia gasosa utilizando um equipamento Shimadzu GC 2014, utilizando coluna Carboxen 1010 (4,5 m × 3 mm) e Carbowax capilar (25 m × 0,25 mm) operando com detectores de condutividade térmica (TCD) e ionização por chama (FID).

A conversão, seletividade e rendimentos foram calculados pelas seguintes equações (33 – 35):

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{n_{\text{reagente } i} - n_{\text{reagente } f}}{n_{\text{reagente } i}} \times 100 \quad (33)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{n_{\text{produto formado}}}{n_{\text{reagente consumido}}} \times 100 \quad (34)$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{n_{\text{produto formado}}}{n_{\text{reagente } i}} \times 100 \quad (35)$$

Sendo,

$n_{\text{reagente } i}$, é a quantidade de entrada de substância de um dado reagente;

$n_{\text{reagente } f}$, é a quantidade de saída da substância de um determinado reagente;

$n_{\text{produto formado}}$, é a quantidade de substância de um dado produto;

$n_{\text{reagente consumido}}$, é a quantidade de substância de um dado reagente consumido na reação química.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização

Para confirmação das estruturas lamelares, os precursores foram caracterizados por DRX e por TG/DTG para determinar a temperatura de calcinação (600 °C) e estão apresentados na Figura 2.2.

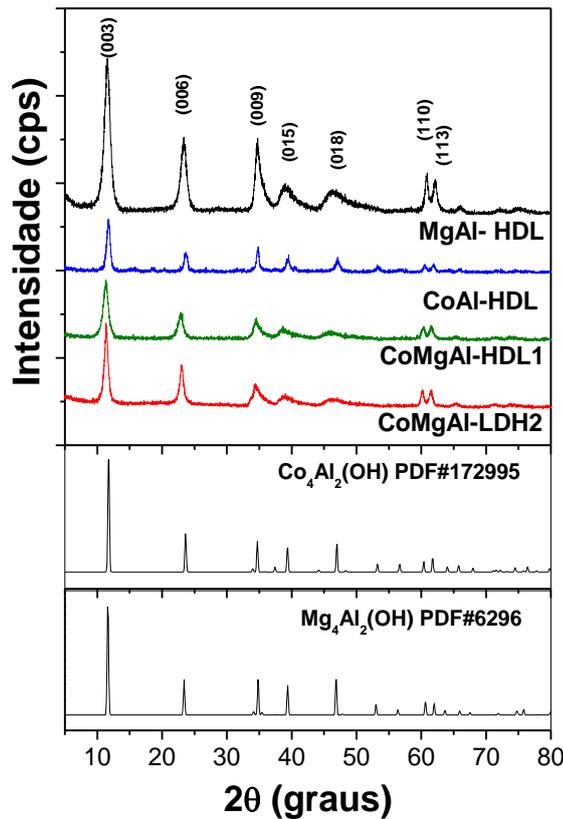


Figura 2.2: Padrões de difração de raios-X em pó de amostras de HDL sintetizadas.

Todos os hidróxidos duplos foram sintetizados com sucesso pelo método de coprecipitação. Observa-se que a fase do tipo hidrotalcita foi identificada em todos os hidróxidos duplos lamelares sintetizados (STELMACHOWSKI, P. *et al.*, 2014). Reflexões mais intensas e mais nítidas dos planos (003) e (006), e reflexos assimétricos amplos em 2θ (34 - 66°) podem ser observados nos padrões de DRX. A reflexão (009) se sobrepõe com a (102), resultando em um sinal amplo. Portanto, é possível obter estruturas em camadas tipo hidrotalcita utilizando o Co^{2+} na substituição total ou parcial do Mg^{2+} . No entanto, as

intensidades de algumas reflexões para diferentes amostras de HDL são ligeiramente diferentes, indicando diferentes graus de sua cristalinidade.

É notável os planos (110) e (113), característicos de compostos lamelares que estão bem definidos, sugerindo dispersão dos íons metálicos nas camadas hidroxiladas em todas as amostras (THAO e TRUNG, 2014). O método de coprecipitação é eficiente na síntese de hidrotalcitas, uma vez que permite precursores homogêneos e cristalinos sem outras fases (XIE *et al.*, 2008)

Usando a equação de Bragg, os espaçamentos basais foram calculados a partir do plano (003). Os valores obtidos foram 7,76, 7,51, 7,47 e 7,83 Å, respectivamente para MgAl-HDL, CoAl-HDL, CoMgAl-HDL1 e CoMgAl-HDL2, indicando que a substituição parcial ou total dos íons magnésio afetou o espaçamento basal na estrutura das hidrotalcitas (XIE *et al.*, 2008).

O comportamento térmico das amostras de HDL preparadas recentemente é mostrado na Figura 2.3 e com base nas curvas TG, elas foram calcinadas a 600 °C por 4 h para produzir os catalisadores de óxidos correspondentes derivados das amostras de HDL.

A diferença nas intensidades dos picos e na faixa de temperatura dos eventos para cada amostra está relacionada com as interações entre as camadas e sua composição. Os cátions Co^{2+} incorporados nas camadas da estrutura da brucita influenciam fortemente nesta fase da decomposição térmica de hidrotalcitas (CHMIELARZ *et al.*, 2002).

Com base no perfil das curvas de TG/DTG (Figura 2.3.a) foi feita a quantificação em porcentagem para os eventos apresentados (Tabela 2.1). O comportamento térmico das hidrotalcitas, corrobora com a literatura com dois eventos importantes de perdas. O primeiro intervalo de perda de massa é endotérmica e ocorre na faixa de temperaturas de 30 - 210 °C, com perda de massa (14,1 – 16,9%) que está associada com a remoção de água da camada interlamelar e de moléculas de água fracamente adsorvidos, sem o colapso da estrutura. Na faixa de 210 – 500 °C começa a ocorrer à decomposição térmica da hidrotalcita com perda de massa de (18 – 24%) que pode ser atribuída à decomposição de grupos hidroxilas nas camadas e carbonatos e nitratos interlamelares (KOVANDA *et al.*, 2006).

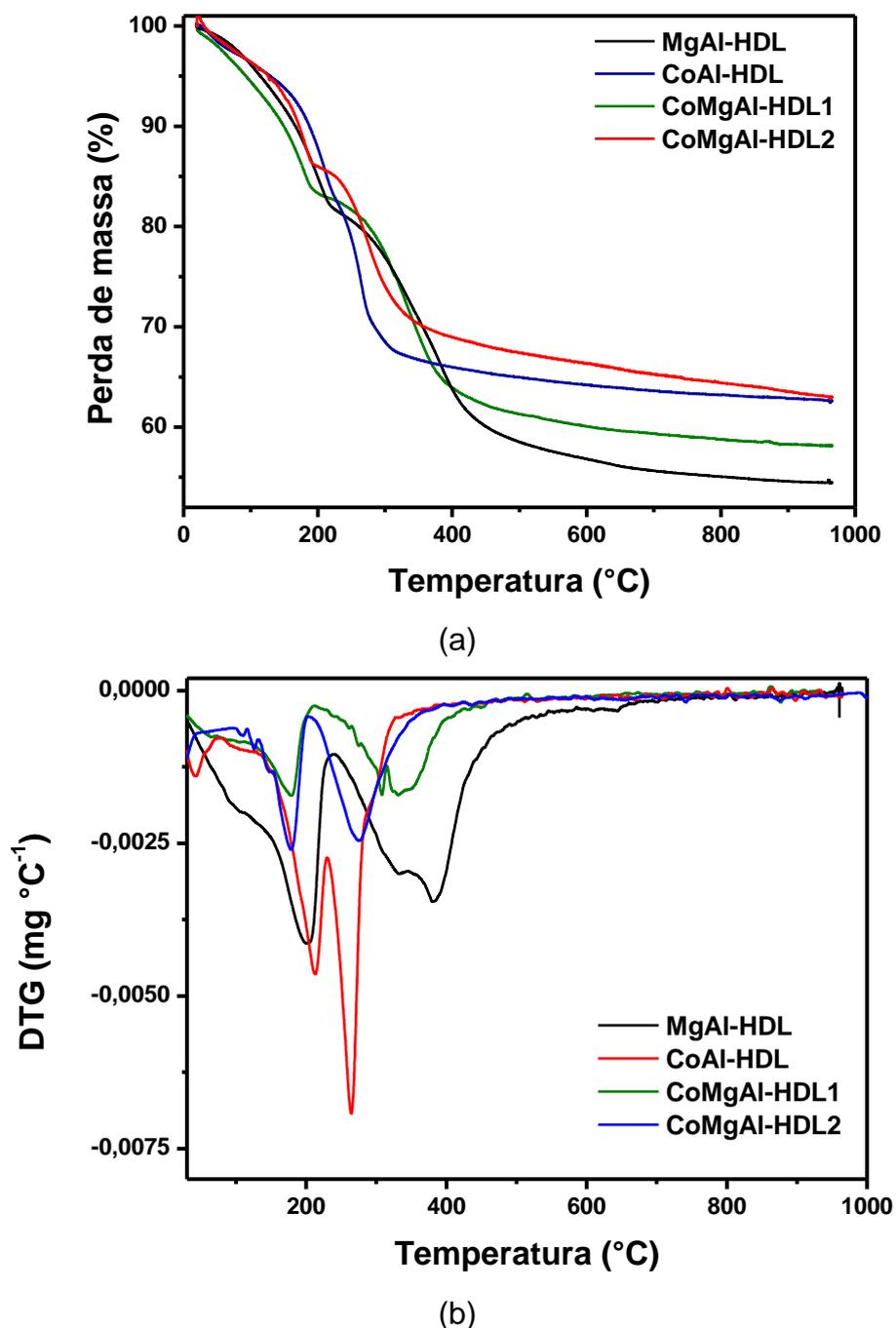


Figure 2.3 - a) Curvas termogravimétricas e (b) Curvas termogravimétricas derivadas de amostras de HDL sintetizadas ($m = 10$ mg; fluxo de ar = 50 mL/min; taxa de aquecimento = 10 °C min⁻¹).

Diferentemente das outras amostras, no DTG da MgAl-HDL (Figura 2.3.b), é observado dois mínimos (320 e 380 °C) que podem ser atribuídas a grupos -OH ligados a Al³⁺, perda de Mg(OH)₂ e carbonato por causa da decomposição térmica, como explicado por CAVANI *et al.*, (1991). Assim sendo, no primeiro mínimo, ocorre a primeira perda de massa que se refere à desidroxilação e no segundo, a etapa de decomposição dos ânions carbonatos. Quando o Mg²⁺

é substituído parcialmente ou totalmente por Co^{2+} não é possível distinguir esse comportamento.

Tabela 2.1: Análise termogravimétrica para as hidrotalcitas calcinadas a 600 °C.

Temperatura (°C)	Perda de massa (%)			
	MgAl-HDL	CoAl-HDL	CoMgAl-HDL1	CoMgAl-HDL2
30 – 210	16,9	14,1	16,9	15,3
210 – 500	24,6	20,9	21,8	18,3
500 – 1000	4,0	2,5	3,1	4,6
30 - 1000	45,5	37,5	41,8	38,2

As principais propriedades físico-químicas dos catalisadores óxidos assim preparados estão resumidas na Tabela 2.2.

A área de superfície BET dos óxidos variou de 194 a 82 $\text{m}_2 \text{g}^{-1}$ e diminuiu com a substituição de íons Mg por Co na estrutura precursora da hidrotalcita (Tabela 2.2). O diâmetro médio dos poros aumenta com o teor de cobalto.

A razão dos sítios ácido e básicos indica o caráter básico dos catalisadores óxido preparados por calcinação dos precursores de hidrotalcita.

O consumo de hidrogênio mostradas na Tabela 2.2 confirmaram que as propriedades redox dos óxidos são desempenhadas pelas espécies $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$, de modo que aumentaram com o aumento do teor de Co_3O_4 , uma fase mais facilmente acessível e redutível (GENNEQUIN, C. *et al.*, 2009).

Tabela 2.2 - Propriedades elementares, texturais, ácido-base e redox dos catalisadores.

Amostra	Co (wt%) ^a	Mg (wt.%) ^a	Al (wt.%) ^a	S_{BET} (m ² g ⁻¹) ^b	V_{poro} (cm ³ g ⁻¹) ^b	d_{poro} (nm) ^b	Sítios básicos (mmol g ⁻¹) ^c	Sítios ácidos (mmol g ⁻¹) ^c	Consumo de H₂ (mmol g ⁻¹) ^d
MgAl	–	33,8	23,0	194	0,69	14,1	1,16	0,11	–
CoAl	40,0	–	23,0	96	0,45	19,8	0,65	0,06	9,04
CoMgAl-1	27,4	21,6	13,5	139	0,57	16,5	1,16	0,09	6,20
CoMgAl-2	43,7	9,9	11,7	82	0,71	34,2	0,52	0,06	9,74

a Determinado por ICP OES.

b Determinado pelos métodos BET e BJH.

c Determinado por TPD-CO₂ e TPD-NH₃, respectivamente.

d Determinado por TPR-H₂.

Os catalisadores de óxidos mistos mostraram isotermas do tipo II que são tipos mais encontrados em medidas de adsorção, de acordo com a classificação da IUPAC (Figura 2.4). Este tipo de isoterma ocorre em sistema não poroso ou com poros no intervalo de mesoporoso ou macroporos. O ponto de inflexão da isoterma corresponde à ocorrência da formação da primeira camada adsorvida que recobre toda a superfície do material (THOMMES et al., 2015).

A histerese associada a condensação capilar em ramos dessorção não são as mesmas para cada sólido. Para MgAl e CoMgAl-2, observa-se um loop de histerese do tipo H3, característicos de mesoporos secundários em fenda resultado do empilhamento de partículas em forma de placas. Entretanto, para CoAl e CoMgAl-1 observa-se histerese do tipo H5, contendo mesoporos abertos ou parcialmente bloqueados (THOMMES et al., 2015).

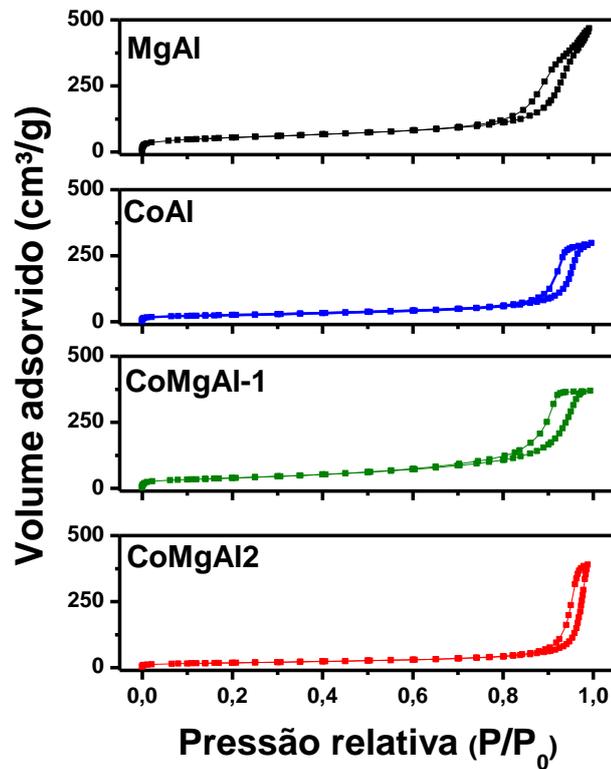


Figura 2.4: Isotermas de adsorção de N₂ dos óxidos mistos.

A atividade dos catalisadores pode ser correlacionada com o número e força dos sítios básicos, e o quantitativo real da basicidade fornece uma medida comparativa entre os catalisadores (LI e RUDOLPH, 2008). Os óxidos – HDL não apresentam padrão em termos de força, número e distribuição dos sítios básicos, ácidos ou anfóteros, isso ocorre devido à

heterogeneidade e, principalmente aos defeitos superficiais ou modificações químicas da superfície. (TICHIT *et al.*, 1998).

O comportamento ácido-base dos catalisadores de óxidos mistos foi investigado por técnicas de temperatura programada usando CO_2 e NH_3 como moléculas sonda, respectivamente, e os perfis são mostrados na Figura 2.5.

Os perfis de TPD- CO_2 e TPD- NH_3 foram deconvoluídos obtendo coeficientes de correlação $r^2 \geq 0,99$ e utilizados para quantificar os sítios básicos e ácidos, respectivamente, apresentado na Tabela 2.2.

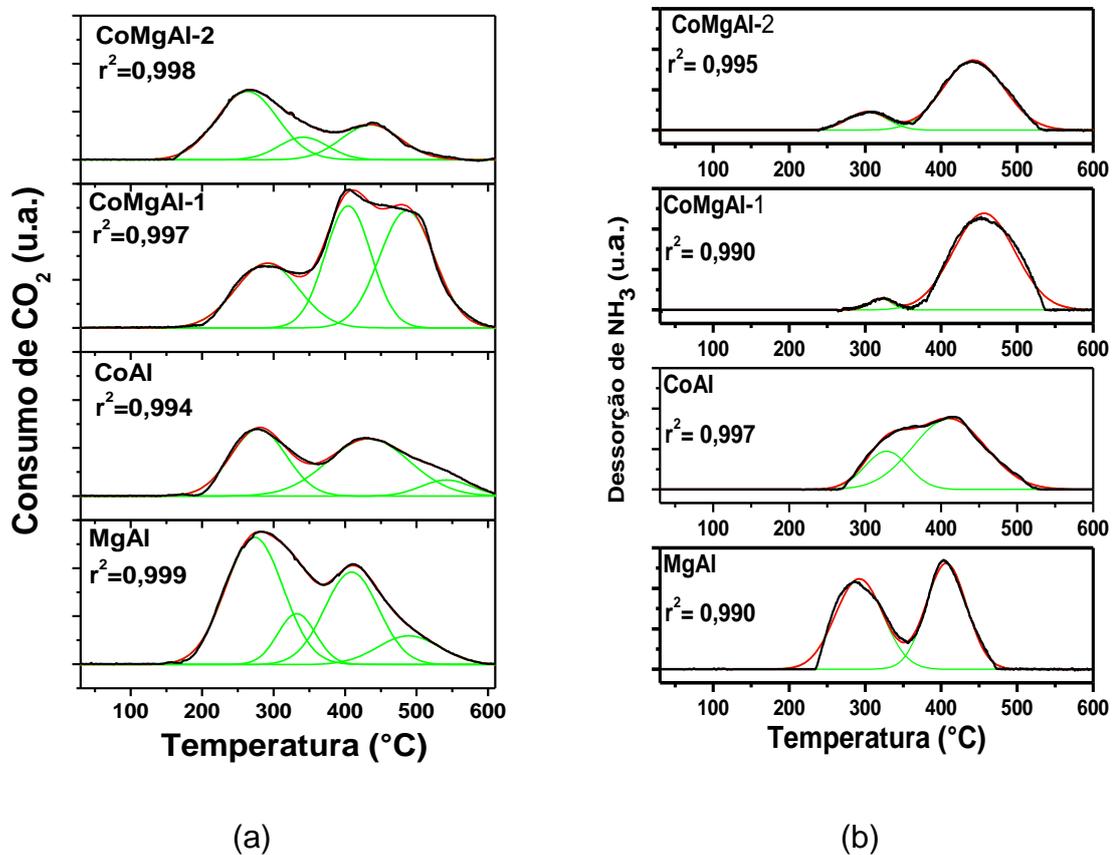


Figura 2.5: (a) perfis de TPD- CO_2 e (b) TPD- NH_3 dos catalisadores derivados de LDH.

Os sítios básicos fracos em óxidos- HDL correspondem aos grupos -OH da superfície. De acordo com Di SERIO *et al.* (2006), a banda de dessorção entre 130 °C e 430 °C pode ser atribuída interação de CO_2 com sítios básicos de força fracas e médias, associado aos pares de Mg^{2+} - O^{2-} e Al^{3+} - O^{2-} . A alta eletronegatividade do Al^{3+} em relação ao Mg^{2+} nos óxidos mistos

de Mg/Al apresentam esta basicidade moderada, isso diminui a densidade de elétrons e, consequentemente, a nucleofilicidade dos ânions oxigênicos vizinhos.

Os óxidos-HDLs são predominantemente básicos, mas apresenta sítios ácidos, porém em quantidade muito baixa quando comparado com os sítios básicos. A partir do perfil da curva na Figura 2.5.b foi realizado a deconvolução e quantificado (Tabela 2.2). A incorporação de cobalto diminuiu ainda mais a acidez dos catalisadores.

A caracterização por difração de raios-x dos catalisadores óxidos e os padrões correspondentes a fases formadas estão apresentadas na Figura 2.6.a-b.

Os padrões de difração de raios-X do MgAl são mostrados na Figura 2.6 e indicam o colapso da estrutura da hidrotalcita após a calcinação a 600 °C, levando à formação de fase do periclase substituída com alumínio, Mg(Al)O (PDF# 01-079-0612), como evidenciado pelos picos observados em $2\theta = 43^\circ$ e 62° .

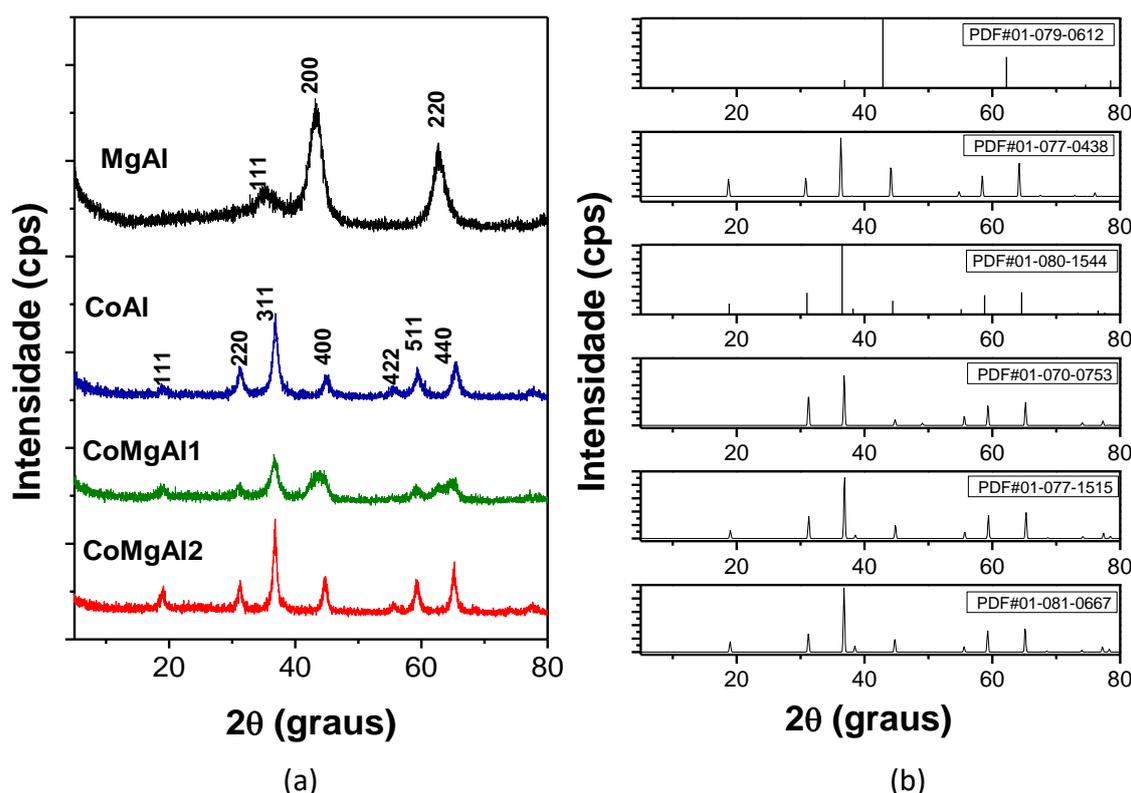


Figura 2.6 – (a) Caracterização por difração de raios-x dos catalisadores derivados de HDL e (b) Padrões das fichas catalográficas.

A calcinação do precursor CoAl-HDL resultou numa mistura de 41 % de Co₃O₄ (PDF#01-080-1544) e 63 % de CoAl₂O₄ (PDF#01-070-0753). O CoMgAl-1 resultou em 21,2 % de Co₃O₄ dispersos em uma mistura de fases de MgO e espinélios pouco cristalizados, 26,3

% de CoAl_2O_4 e 30,3 % de MgAl_2O_4 (PDF#01-077-0438). Finalmente, CoMgAl-2 é um material mais cristalino com diferentes fases do espinélio: 31 % de Co_3O_4 , 40 % de Co_2AlO_4 (PDF# 01-077-1515) e 29 % de espinélio substituído por magnésio $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$ (PDF# 01-081-0667).

A formação de Co_3O_4 é devido a fácil oxidação dos íons de Co^{2+} e um aumento da estabilidade termodinâmica para Co_3O_4 (do CoO) em ar. Análises semi-quantitativas e identificação de fase foram realizadas usando o software X'Pert HighScore PlusTM e o banco de dados ICSD.

As curvas de redução à temperatura programada de H_2 (TPR- H_2) para todas as amostras são mostradas na Figura 2.7. A amostra MgAl-HT não apresenta redução de espécies Mg^{2+} e Al^{3+} com ausência de picos correspondentes ao consumo de hidrogênio.

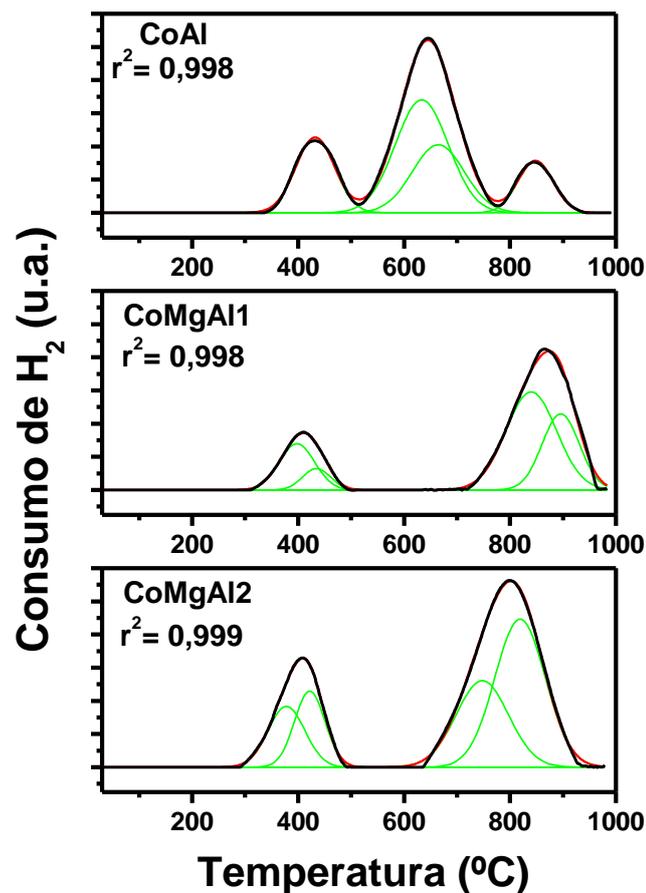


Figura 2.7 – Caracterização por TPR- H_2 dos catalisadores derivados de HDL.

Os perfis de TPR- H_2 apresentam dois picos de redução atribuídos à redução de íons Co , onde a redução de Co^{2+} em espinélio de diferentes composições, grau de cristalização e

granulometria ocorre em altas temperaturas ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$). Entretanto, a redução de Co_3O_4 ocorre em temperaturas mais baixas, em torno de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, em duas etapas de redução, correspondendo a $\text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{CoO} \rightarrow \text{Co}$ (XU *et al.*, 2015; JAMES e MAITY, 2016). Este Co_3O_4 é preferencialmente localizado na superfície e desempenha um papel importante para oxidação de outras espécies.

Os espectros de reflectância difusa na região de UV-Vis dos catalisadores de cobalto (Figura 2.8) indicaram a presença de Co^{2+} na coordenação tetraédrica nas fases de aluminato de cobalto (450, 530 e 620 nm) (ZAYAT e LEVY, 2000) e também bandas devido a ambos tetraedros Co^{2+} (380 nm) e octaédrico Co^{3+} (710 nm), tipicamente atribuído ao espinélio de Co_3O_4 (GENNEQUIN *et al.*, 2009; LIM *et al.*, 2003), confirmando os resultados obtidos por DRX e TPR. A banda em 247 nm é atribuída a transferência de carga de oxigênio para o metal.

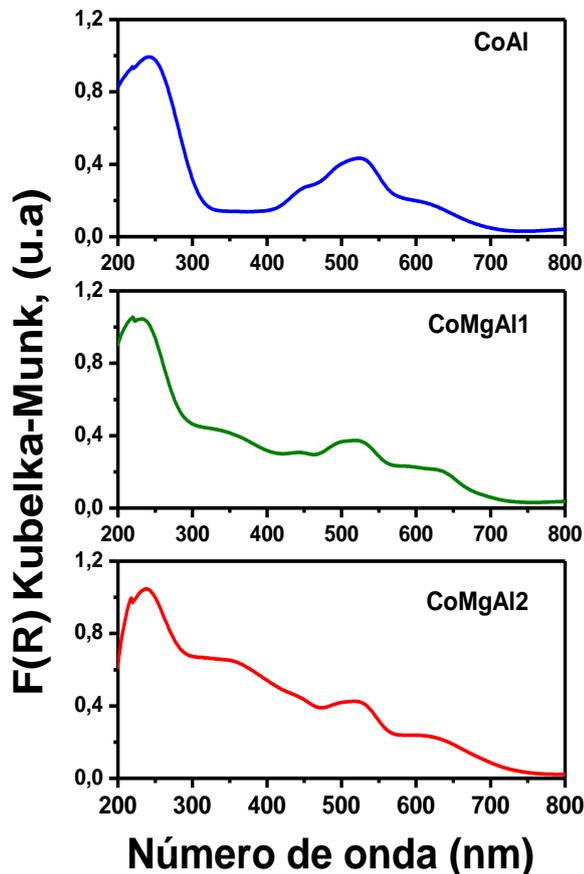


Figura 2.8: Caracterização por refletância difusa na região de UV-Vis dos catalisadores derivados de HDL.

A Figura 2.9 apresenta as micrografias dos óxidos a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pode-se observar que as amostras são agregados de tamanhos diferentes conform observado também por BALSAMO *et al.*, 2012. Cada partícula é formada por um grande número de nanopartículas menores, cujo diâmetro médio não pode ser estimado usando a equação de Scherrer, porque os materiais são

principalmente misturas de fases de espinélio, que apresentam picos de difração de Bragg muito próximos ou sobrepostos.

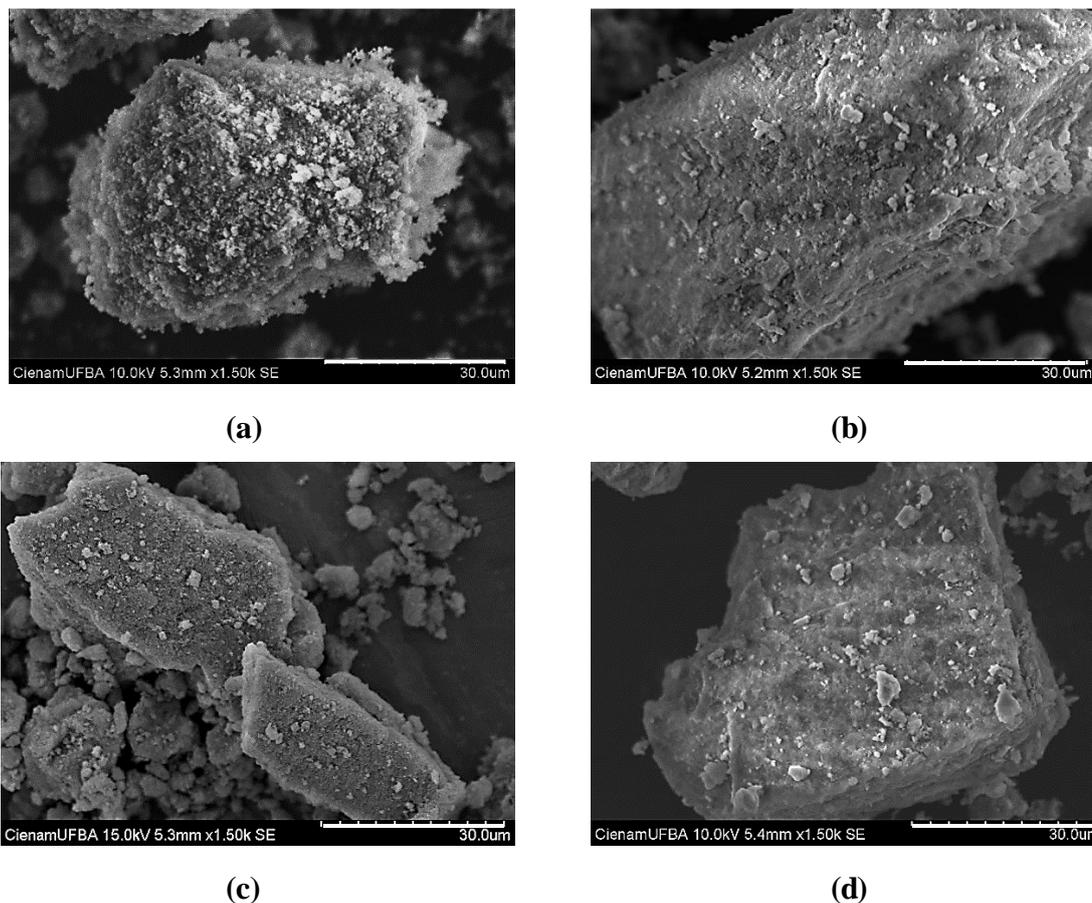


Figura 2.9: Micrografias SEM dos óxidos derivados de hidrotalcitas: MgAl (a); CoAl (b); CoMgAl-1 (c); e CoMgAl-2 (d), com ampliação de 1.500X. Barra branca corresponde a 30 μm .

3.2 Teste Catalítico

A Figura 2.10 apresenta a conversão de metanol (a) e óxido nítrico (b) sobre os catalisadores óxidos, na faixa de 350 – 500 °C e fluxo de 50 mL min⁻¹ de MeOH: N₂O (razão molar= 3:1). Maiores conversões de metanol foram obtidas sobre os catalisadores contendo cobalto e magnésio, mas o maior rendimento de formaldeído (Figura. 2.10.c) foi obtido a 440 °C sobre o catalisador CoMgAl-2, que continha uma quantidade maior de cobalto.

Simultaneamente, maiores conversões de N₂O também foram observadas sobre o catalisador CoMgAl-2 (Figura. 2.10.b), atingindo 100% de conversão de N₂O a 410 °C, enquanto conversões de N₂O menores que 10% foram observadas para o catalisador MgAl na mesma faixa de temperatura. Estes resultados são consistentes com a presença de sítios redox

relacionados a espécies de Co e sítios básicos relacionados a espécies de Mg e Al produzidas pela calcinação dos precursores de hidrotalcitas, como mostrado na Tabela 2.2 e nos resultados de caracterização.

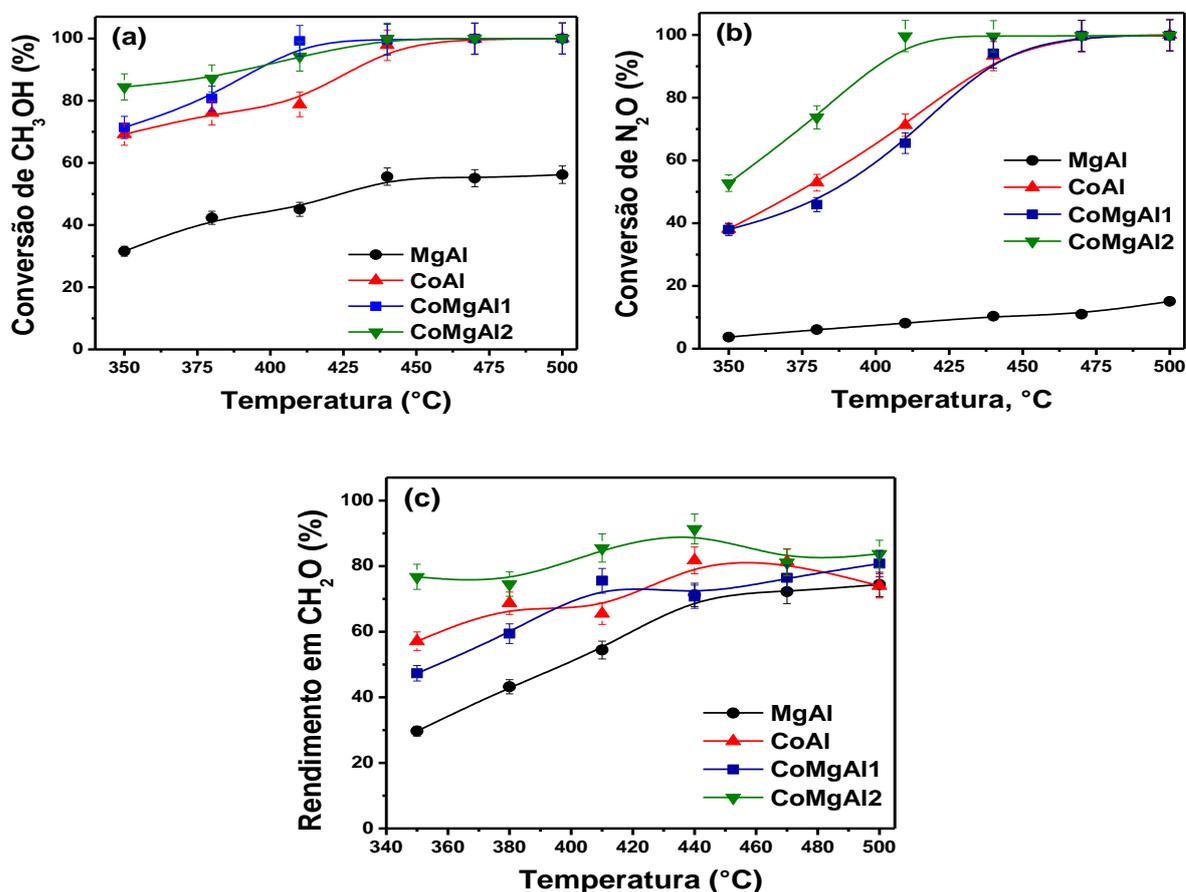


Figura 2.10 – Oxidação seletiva de CH₃OH assistido por N₂O sobre os catalisadores derivados de precursores de HDL: (a) conversão de CH₃OH; (b) conversão de N₂O; e (c) Rendimento para CH₂O (massa do catalisador = 200 mg; fluxo de gás = 50 mL min⁻¹; razão molar CH₃OH).

A seletividade da reação assistida pelo óxido nitroso foi calculada com base na conversão do metanol sobre os catalisadores CoMgAl-HDL2 (Figura. 2.11). Ambas as conversões de metanol e óxido nitroso foram quase constantes e completas, a 440 °C, durante 12 h. A seletividade ao formaldeído, em torno de 95 %, foi estável e o hidrogênio foi o principal subproduto, sugerindo um caminho de desidrogenação através dos sítios básicos catalíticos. CO, CO₂, metano e água também foram formados em pequenas quantidades, < 5 %.

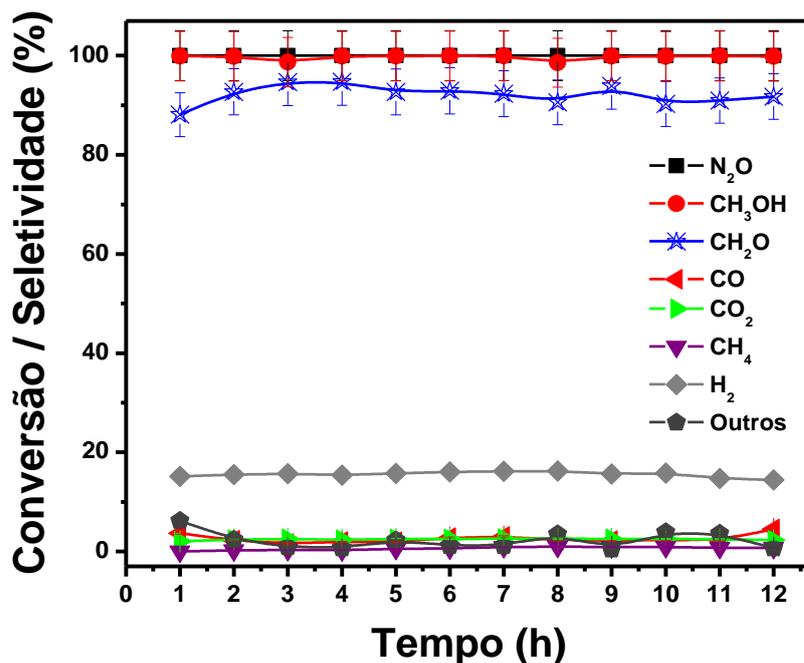


Figura 2.11 – Conversão e seletividade em função do tempo na oxidação de CH₃OH assistida por N₂O no catalisador CoMgAl-2 (Massa de catalisador = 200 mg; fluxo de gás = 50 mL min⁻¹; Temperatura = 440 °C).

A fim de investigar a influência do óxido nitroso na conversão do metanol, a reação foi realizada sobre o catalisador CoMgAl-2 variando a razão molar CH₃OH/N₂O e os resultados são apresentados na Figura 2.12.

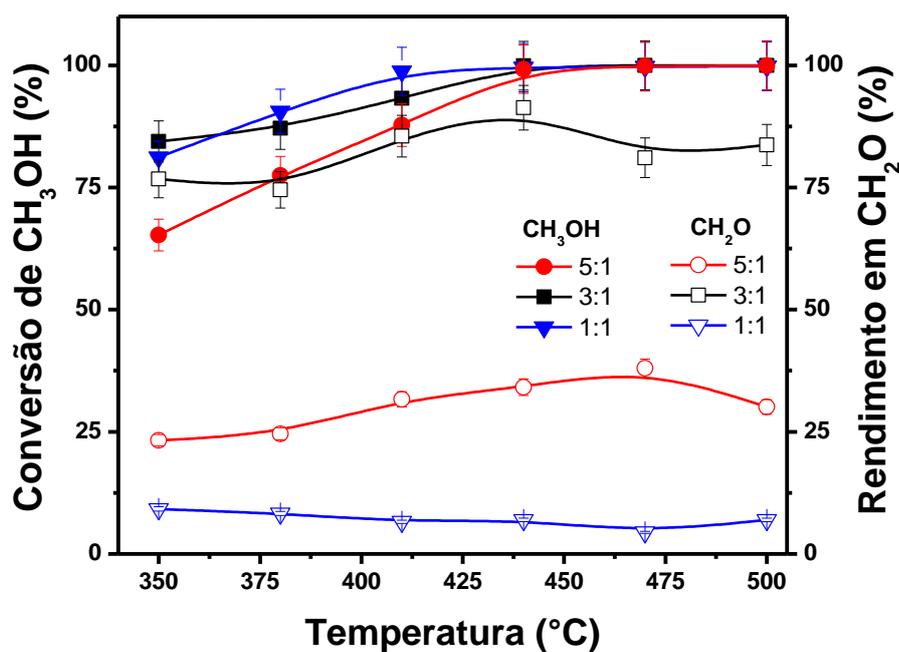


Figura 2.12– Efeito da proporção molar de CH₃OH/N₂O durante a oxidação seletiva de metanol assistida por óxido nitroso para o catalisador CoMgAl-2 (Massa do catalisador = 200 mg; fluxo de gás = 50 mL min⁻¹).

Tanto as conversões de metanol quanto de óxido nitroso foram quase completas a 440 °C, mas a seletividade para o formaldeído foi muito maior usando a razão molar $\text{CH}_3\text{OH}:\text{N}_2\text{O}=3:1$.

Anteriormente foi relatado que a desidrogenação oxidativa de metanol sobre catalisadores à base de prata é particularmente preferida usando a relação molar $\text{CH}_3\text{OH}:\text{N}_2\text{O}$ entre 7:1 e 4,5:1, nas faixas de temperatura de 600 – 720 °C e 0,8 – 2 atm e que a oxidação do H_2 formado durante a desidrogenação é suprimida, resultando em maiores teores de hidrogênio nos produtos da reação (DIERCKS *et al.*, 1995).

Para investigar melhor a influência do óxido nitroso, a conversão de metanol sobre o catalisador CoMgAl-2 foi realizada a 440 °C em 4,1 mol% O_2/He e em atmosfera de reação de hélio puro e os resultados são apresentados na Figura. 2.13.

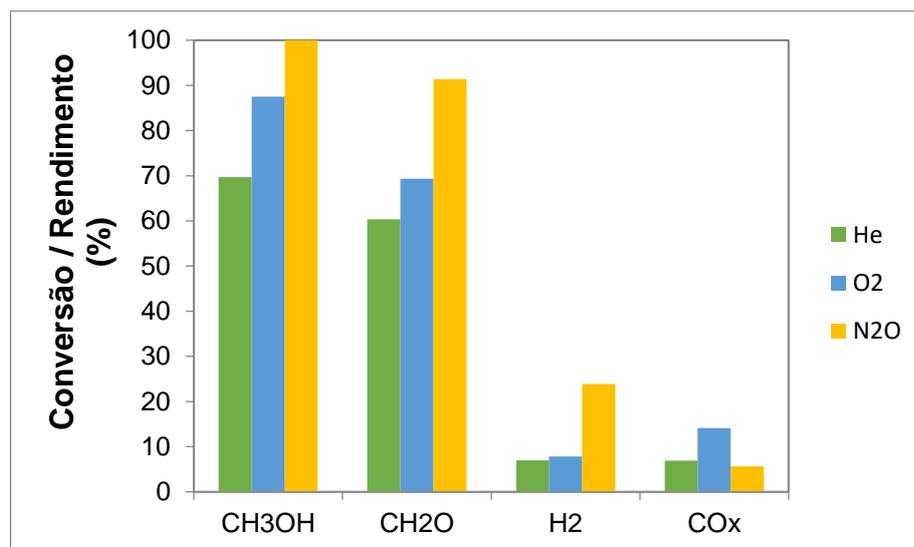
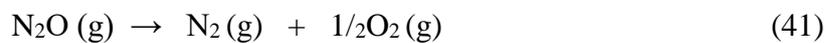
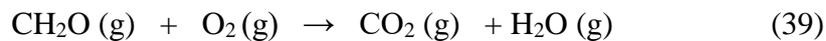
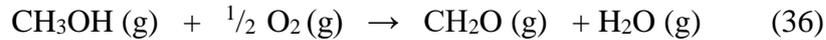


Figura 2.13 – Efeito de diferentes atmosferas (He, N_2O e O_2) durante a conversão de metanol no catalisador CoMgAl-2. (Massa catalítica = 200 mg; fluxo de gás = 50 mL min^{-1} ; temperatura = 440 °C).

Conversões mais baixas e maior desativação foram observadas na atmosfera de He, enquanto nenhuma desativação foi observada na atmosfera de N_2O , durante 12 horas de reação. Por outro lado, maiores rendimentos de formaldeído foram obtidos em atmosfera de N_2O .

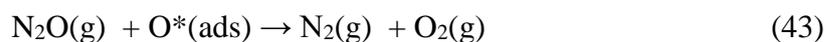
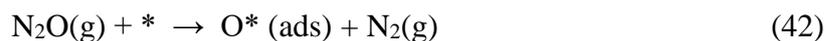
Os rendimentos correspondentes de $\text{CO} + \text{CO}_2$ e H_2 também são mostrados na Figura. 2.13. Maiores rendimentos de $\text{CO} + \text{CO}_2$ foram obtidos em oxigênio devido à oxidação dos produtos da reação. Ao contrário, menores rendimentos de $\text{CO} + \text{CO}_2$ e maiores rendimentos de H_2 foram obtidos usando N_2O .

Estas últimas descobertas sugerem que pode haver uma combinação dos sítios redox e básicos catalisados na reação como sugerido pela sequência de equações a seguir (Equações 36 – 41):



As reações (Eq. 36) e (Eq. 38 – 41) ocorrem preferencialmente em sítios redox, enquanto a Reação (Eq. 37) ocorre em sítios básicos.

Em um artigo recente, YU e WANG (2018), investigaram as energias de ativação aparente e as taxas de reação da decomposição de N_2O sobre Co_3O_4 e descobriram que a contribuição da rota Eley-Rideal para a taxa total de reação é aumentada devido ao aumento dos sítios de reação com a temperatura de reação ($> 450^\circ\text{C}$) (Eq. 42 – 43):



Sendo, * uma vacância de oxigênio.

Assim, pode-se considerar que a $T \sim 450^\circ\text{C}$, a recuperação mais rápida dos sítios redox para decomposição de N_2O (Eq. 42) fornece oxigênio para a desidrogenação oxidativa do metanol (Eq. 36) mas reduz a quantidade das espécies de oxigênio na superfície para a oxidação de formaldeído e hidrogênio (Eq. 38 – 40), produzidas por desidrogenação sobre os sítios básicos (Eq. 37), levando a menores rendimentos de H_2 e $\text{CO} + \text{CO}_2$.

A supressão da oxidação do hidrogênio durante a desidrogenação oxidativa do metanol na presença de N_2O , resultando em maior quantidade do gás hidrogênio, foi anteriormente reivindicada em uma patente de 1995 por DIERCKS *et al.*, (1995), usando um catalisador de

prata a 550 – 750 °C e uma mistura inicial contendo metanol, gás oxigênio, óxido nitroso e, se usado, vapor e um gás inerte.

Os resultados aqui apresentados mostraram que maiores rendimentos de formaldeído e hidrogênio podem ser obtidos na conversão de metanol assistida por N₂O, a temperaturas inferiores a 500 °C e na ausência de alimentação de oxigênio, utilizando catalisadores de óxido de CoMgAl derivados de hidrotalcitas.

4 CONCLUSÃO

Catalisadores de óxido de cobalto derivados de hidrotalcitas foram altamente ativos e seletivos para o formaldeído na conversão de metanol assistida por N₂O, na faixa de 350 a 500 °C e pressão atmosférica.

Os óxidos mistos de CoMgAl apresentaram maiores conversões de metanol e N₂O (100%) e rendimento estável de formaldeído (~ 90%) e isso foi relacionado à presença de espinélio Co_{3-x}Mg_xO₄ substituído de magnésio por cobalto, além da presença da fase Co₃O₄, mais facilmente acessível e redutível. Por outro lado, os altos rendimentos de H₂ indicaram a contribuição do caminho da desidrogenação do metanol nos sítios catalíticos básicos. Assim, estes resultados sugerem que a reação global ocorre por uma combinação de caminhos de reação catalisados por sítios redox e básicos, de modo que o N₂O auxilia a conversão do metanol em formaldeído.

CAPÍTULO 3

OXIDAÇÃO SELETIVA DO METANOL A FORMALDEÍDO ASSISTIDA POR N₂O SOBRE CATALISADOR Co,Ce DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES

1 APRESENTAÇÃO

De modo geral, sabe-se que em processos de oxidação, os óxidos contendo cobalto são excelentes catalisadores em altas temperaturas, mas ganha-se destaque a baixas temperaturas como por exemplo, os óxidos de cobalto são ativos para a oxidação do CO a baixas temperaturas (<100 °C) (JIANG e DAI, 2011). Entretanto, quando estes óxidos são dopados com cério, suas propriedades são alteradas e podem, por exemplo, melhorar a estabilidade do catalisador, atuar na dispersão e no fornecimento de espécies de oxigênio ativas, através das propriedades redox (SCHMIEG e BELTON, 1995; LUO *et al.*, 2007).

O óxido de cério (CeO₂) é considerado um catalisador promissor para a oxidação de compostos orgânicos voláteis (COVs) devido à sua alta mobilidade e capacidade de armazenamento de oxigênio associada as propriedades redox entre Ce³⁺ e Ce⁴⁺ (ZHU *et al.*, 2015). Os catalisadores binários de óxidos Co-Ce exibem um grande potencial para promover reações de oxidação, devido ao efeito sinérgico existente das espécies Co e Ce. Fato comprovado por WANG *et al.*, (2017).

Recentemente, DOU *et al.*, (2018), avaliaram um catalisador de nanocompósito Co₃O₄/CeO₂ para oxidação total de CH₄, que exibiu alta atividade, sugerindo um efeito sinérgico dos nanobastões de CeO₂ com as nanopartículas de Co₃O₄ suportadas.

Diversos trabalhos já relataram a atividade catalítica do óxido de Co-Ce para a decomposição catalítica de N₂O. Esses compósitos de óxidos de Co-Ce apresentam alta conversão catalítica (~100 %) e a estrutura dos espinélios também pode ser modificada de acordo com como método de preparo, resultando em um efeito significativo na estrutura e desempenho catalítico desse tipo de catalisador (GRZYBEK *et al.*, 2016; IWANEK *et al.*, 2011; DZIEMBAJ *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2018)

XUE *et al.*, (2007), através de uma série de catalisadores de espinélios de cobalto promovidos por CeO₂ e testaram na decomposição do óxido nitroso (N₂O) e mostraram que os sistemas de óxido de CeO₂-Co₃O₄ são significativamente mais ativos em comparação ao

espinélios de Co_3O_4 puro. O efeito de ativação do cério foi relacionado à modificação das propriedades redox do cobalto.

Neste sentido, a partir do dado obtidos no capítulo anterior, foi proposto inserção de cério nos catalisadores Co-HDL. Os resultados apresentados a seguir tem por objetivo observar a sinergia entre o cobalto e cério na reação de oxidação seletiva do metanol a formaldeído assistida por N_2O em diferentes temperaturas.

Este estudo gerou uma apresentação oral no XII Encontro Brasileiro de Catálise, realizado em Belém do Pará em 2018 e foi aceito para publicação como capítulo de no e-book "Estudos Interdisciplinares nas Ciências Exatas e da Terra e Engenharias" da Editora ATENA, previsto para setembro/2019 que será apresentado a seguir.

2 INTRODUÇÃO

Sabendo-se do potencial poluidor do óxido nitroso (N_2O), é interessante investigar a viabilidade da decomposição catalítica total do N_2O , de modo econômica e ambientalmente sustentável. As estratégias mais viáveis em geral envolvem alguma aplicação de interesse industrial, como por exemplo, na oxidação seletiva do metanol a formaldeído.

O processo de produção de formaldeído pode ocorrer por diferentes rotas, tais como a oxidação não catalítica de gás natural ou GLP, por oxidação catalítica seletiva de metanol (SANTOS *et al.*, 2018).

Vários trabalhos na literatura relatam a oxidação do metanol para produção de formaldeído, mas apenas o trabalho de FELLAH (2011) sugere, através de cálculos da teoria funcional da densidade (DFT), a possibilidade de uso do óxido nitroso como agente oxidante durante o mecanismo da reação de oxidação seletiva do metanol a formaldeído sobre o catalisador Fe-ZSM-5.

Em trabalho recente, SANTOS *et al.*, (2018), demonstraram que óxidos de Cobalto derivados de precursores do tipo hidrotalcita, contendo ou não magnésio em sua formulação, são catalisadores bastante ativos, seletivos e estáveis na oxidação de metanol a formaldeído assistida por N_2O . A presença de magnésio atua tanto aumentando a redutibilidade das espécies de cobalto, pela contribuição da fase do espinélio $\text{Co}_{3-x}\text{Mg}_x\text{O}_4$, bem como pelo aumento da concentração de sítios básicos, que contribuem para a desidrogenação de metanol.

MI *et al.*, (2016) sugerem que o Cério age como promotor eletrônico em sinergia com o cobalto, aumentando a redutibilidade dos catalisadores e favorecendo a formação de espécies de oxigênio superficiais, o que favorece a atividade de catalisadores de óxidos de cobalto na reação de deslocamento do gás d'água (WGSR – Water Gas Shift Reaction).

Neste trabalho, catalisadores de óxido de cobalto dopados com cério foram preparados por decomposição térmica de hidróxidos duplos lamelares e avaliados na oxidação seletiva de metanol a formaldeído assistida por óxido nitroso.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Preparação dos catalisadores

Os precursores foram preparados pelo método da coprecipitação em pH constante, conforme descrito anteriormente (GENNEQUIN *et al.*, 2009), em duas séries: (i) catalisadores CoAl (2:1) e CoMgAl (2:1:1); (ii) CoCeAl (2:0,2:0,8) e CoMgCeAl (2:1:0,2:0,8), de modo que a razão $\text{Co}/(\text{Al}+\text{Ce}) = 1,0$ e razão molar $\text{Ce}/\text{Al} = 0,20$.

3.2 Caracterização dos catalisadores

A determinação dos teores de Ce, Mg, Al e Co foi realizada por medidas de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (WDXRF) em um espectrômetro Bruker S8 Tiger, usando curvas de calibração.

Os padrões de difração de raios (DRX) foram coletados usando um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000 com monocromador de grafite operando a 40 kV, 30 mA e radiação $\text{Cu } \alpha$, operando na região de $5 - 80^\circ (2\theta)$ e velocidade de 2° min^{-1} .

A área específica dos catalisadores foi obtida usando um equipamento Micromeritics ASAP 2020 com fisissorção de nitrogênio após o pré-tratamento a 350°C por 3 h. As isotermas foram tratadas pelos métodos BET, BJH e NLDFT.

As propriedades ácidas e básicas da superfície dos catalisadores foram investigadas por Dessorção Termoprogramada de NH_3 (TPD- NH_3) e de CO_2 (TPD- CO_2), respectivamente. As propriedades redox foram investigadas por Redução Termoprogramada com H_2 (TPR- H_2).

Todas as medidas foram realizadas em um equipamento Micromeritics Chemsorb 2720, seguindo protocolos estabelecidos na literatura (SANTOS *et al.*, 2018).

3.3 Teste catalítico

Os testes catalíticos de oxidação seletiva de metanol assistida por óxido nitroso foram realizados em unidade de bancada constituída de reator tubular de leito fixo, forno microprocessado e estação de gases.

Antes do teste, o catalisador (200 mg) foi pré-tratado a 350 °C por 1 h sob vazão de 50 mL min⁻¹ de hélio. Os testes catalíticos foram realizados utilizando um fluxo total de 50 mL min⁻¹ de uma mistura de CH₃OH/N₂O (3:1), na faixa de temperatura de 350 e 500 °C. Os efluentes reacionais foram analisados por cromatografia gasosa em um equipamento Shimadzu GC2014, operando simultaneamente com uma coluna empacotada Carboxen 1010 (4,6 m x 3,2 mm) e outra coluna capilar Carbowax (25m x 0,25 mm), e detectores de condutividade térmica (DCT) e ionização de chama (FID).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos catalisadores

Os difratogramas de raios-X dos hidróxidos duplos lamelares precursores e dos materiais calcinados são mostrados na Figura 3.1.

As amostras não calcinadas (Figura 3.1.a) apresentam picos simétricos para os planos basais (003), (006) e assimétricos para os planos (009), (015) e (018). Os planos (110) e (113) são característicos de compostos lamelares bem definidos, sugerindo dispersão dos íons metálicos nas camadas hidroxiladas em todas as amostras.

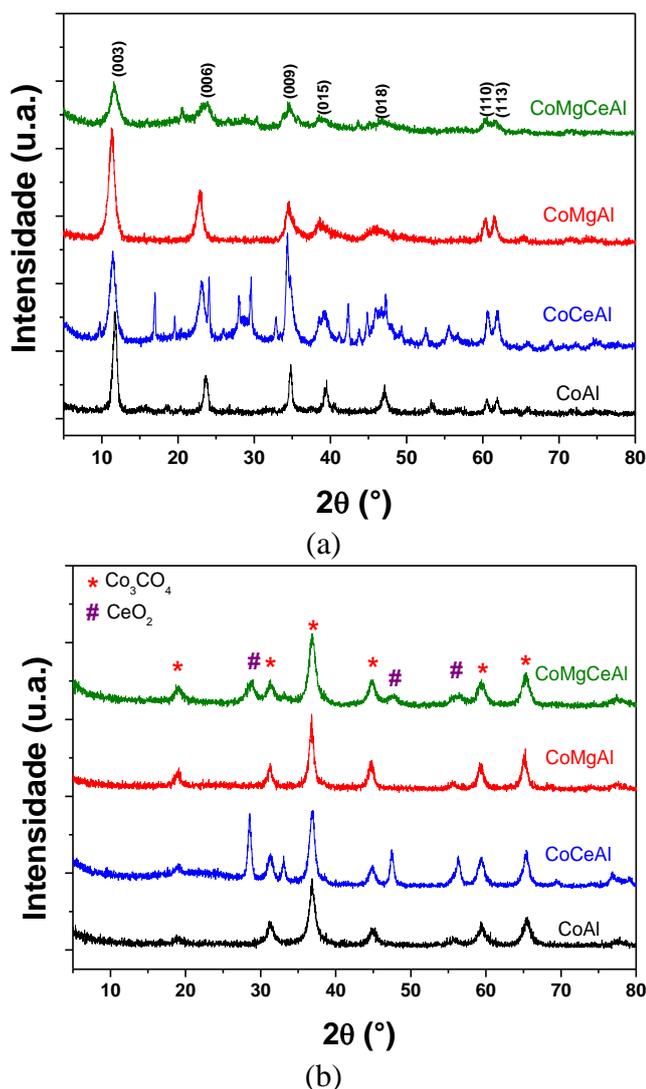


Figura 3.1. Difratogramas de raios-X das amostras: (a) recém-sintetizadas e (b) após calcinação a 600°C.

Para a amostra CoAlCe-LDH, observou-se a formação da fase do hidróxido duplo lamelar $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (PDF#00-051-0045) e de carbonato de cério (IV), $\text{Ce}(\text{CO}_3)_2$

(PDF#00-022-0542). Na amostra CoMgAlCe-LDH, além das fases acima, observou-se também picos de brucita, $Mg(OH)_2$ (PDF#01-082-2455).

As amostras calcinadas (Figura 3.1.b) apresentaram picos característicos dos espinélio de cobalto (Co_3O_4 , $Co_{3-x}Mg_xO_4$, $CoAl_2O_4$ e $Co_{1-x}Mg_xAl_2O_4$) em todos os catalisadores. Para as amostras da série contendo Cério, observaram-se picos referentes ao CeO_2 (JCPDS 34-0394). Vários autores têm relatado a dificuldade de incorporação do Cério na estrutura das hidrotalcitas em uma única etapa na síntese por coprecipitação, tanto pelo efeito do raio iônico, quanto pelo efeito do estado de oxidação do Ce^{4+} (MI *et al.*, 2018; SUÁREZ-QUEZADA *et al.*, 2016).

A Tabela 3.1 apresenta os resultados de caracterização por adsorção de N_2 e a composição dos catalisadores sintetizados. Observa-se que as amostras com Cério tiveram menores área S_{BET} .

Tabela 3.1. Propriedades elementares, texturais, básicas e redox dos catalisadores.

Amostra	Razão molar	S_{BET} (m^2g^{-1})	Sítios básicos ($mmol g^{-1}$)	H_2/Co
CoAl	2:1	96	0.65	1,33
CoMgAl	2:1:1	82	0.52	1,31
CoCeAl	3:0,2:0,8	73	0.82	1,11
CoMgCeAl	3:1:0,2:0,8	67	0.92	1,22

O efeito da dopagem com Ce nos catalisadores contendo Co nas propriedades redox das amostras foi investigado por TPR- H_2 . Os perfis são apresentados na Figura 3.2.

A redução do cobalto ocorre em dois picos de redução. A redução de Co^{2+} em espinélios de diferentes composições, graus de cristalização e granulometria ocorre em temperaturas mais elevadas.

A redução de Co_3O_4 ocorre em temperaturas mais baixas, em torno de 400 °C, em duas etapas de redução, correspondentes a $Co_3O_4 \rightarrow CoO \rightarrow Co$. De acordo com KONSOLAKIS *et al.*, (2017), o Cério pode apresentar dois picos principais de redução a 550 °C e 750 °C que podem ser atribuídos à redução de espécies de oxigênio (XU *et al.*, 2015; MI *et al.*, 2018)

As razões de H₂/Co obtidas na quantificação do consumo dos perfis de H₂ são coerentes com a presença de Co(II) e Co(III), sugerindo a formação de espinélios (Tabela 3.1).

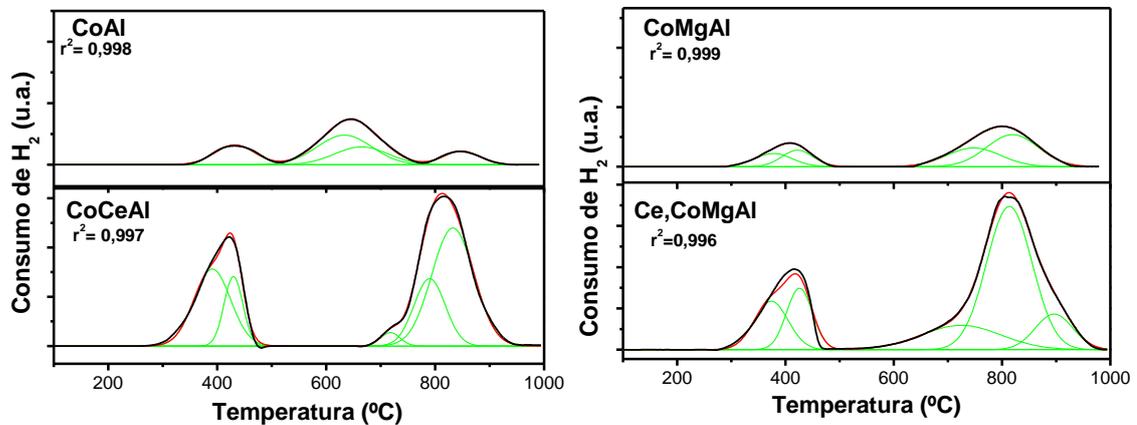


Figure 3.2. Perfil de consumo de H₂ para os catalisadores.

As propriedades básicas dos catalisadores de óxidos mistos foram investigadas por dessorção termoprogramada de CO₂ e os perfis são mostrados na Figura 3.3.

Os perfis de TPD-CO₂ de todos catalisadores apresentaram duas bandas largas, sugerindo a sobreposição de diferentes picos de dessorção de CO₂, evidenciados após a deconvolução. Verificam-se bandas de dessorção de CO₂ com picos máximos de temperatura na faixa de 200-300°C, atribuídos aos sítios de fraca basicidade, e picos máximos de temperatura na faixa de 400 – 550 °C, que são atribuídos aos sítios básicos fortes.

A presença de Mg nos catalisadores resultou no alargamento dos picos referentes aos sítios básicos de força moderada e forte. Os picos com máximos em 350°C são atribuídos aos sítios básicos moderados. Os catalisadores dopados com Cério apresentaram um aumento da basicidade total, como mostrado na Tabela 3.1.

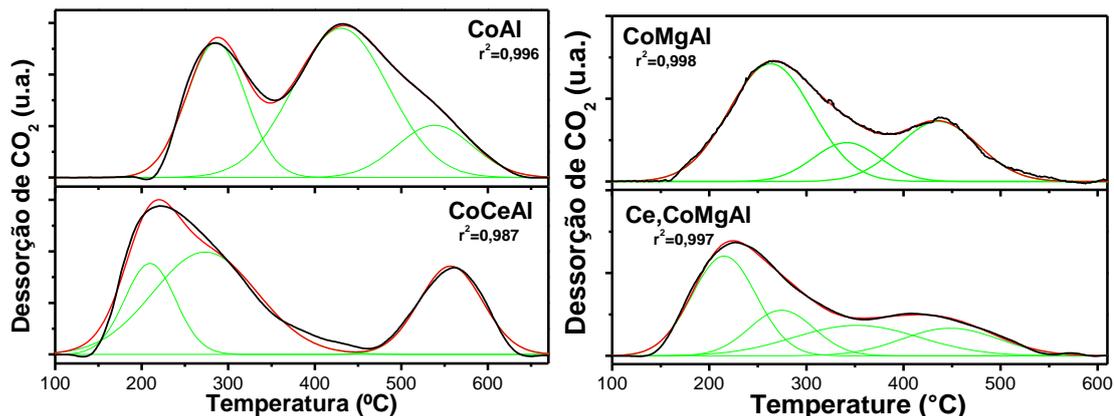


Figure 3.3. Perfil de dessorção de CO_2 para os catalisadores.

4.2 Teste catalítico

Todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica na decomposição do N_2O , tendo o catalisador CoMgCeAl alcançado $\sim 100\%$ de conversão estável em toda faixa de temperatura estudada ($350 - 500\text{ }^\circ\text{C}$) (Figura 3.4.a). Os catalisadores CoMgAl e CoCeAl atingiram 100% de conversão a $410\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto o catalisador CoAl , sem Mg e Ce , atingiu o máximo de conversão apenas na temperatura acima de $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Na conversão do CH_3OH ocorre um perfil semelhante, com $\sim 100\%$ a partir de $380\text{ }^\circ\text{C}$ para CoMgCeAl , seguido de CoMgAl e CoCeAl que apresentaram $\sim 100\%$ a $410\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 3.4.b).

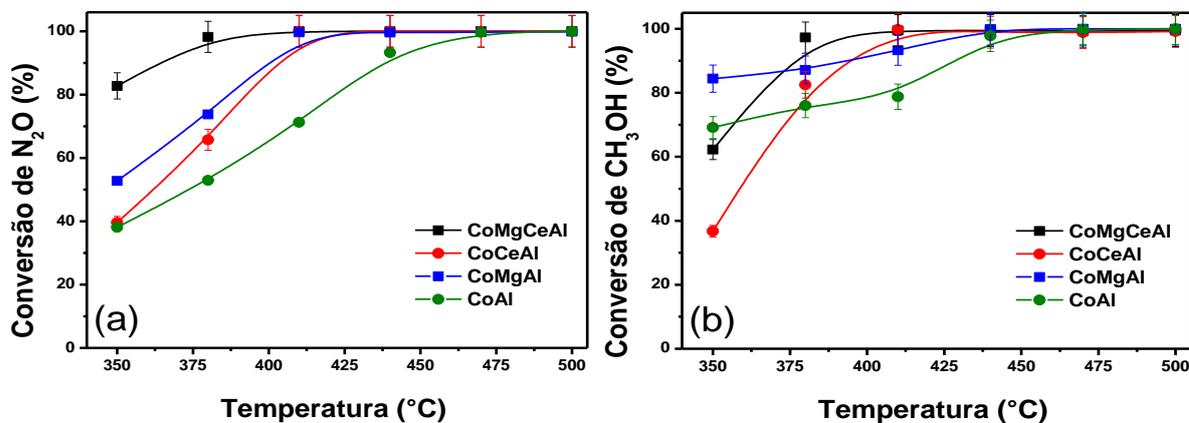


Figura 3.4. Conversão de (a) N_2O e (b) CH_3OH sobre os diferentes catalisadores. (Massa do catalisador = 200 mg ; fluxo de gás = 50 mL/min ; razão molar $\text{CH}_2\text{OH}/\text{N}_2\text{O} = 3:1$).

YU e WANG (2018), investigaram as energias de ativação aparente e as taxas de reação de decomposição de N_2O sobre Co_3O_4 e descobriram que a contribuição da rota Eley-Rideal para a taxa total de reação é aumentada com a temperatura de reação (>450 °C), devido ao aumento dos sítios de reação pela recombinação de oxigênio interfacial para a recuperação do sítio ativo do óxido (Equação 42 e 43).

O rendimento a formaldeído é crescente com o aumento da temperatura, atingindo aproximadamente 72 % para $CoMgCeAl$ e 41 % para $CoCeAl$ a 500 °C. Entretanto, os catalisadores sem Cério obtiveram maiores rendimentos a CH_2O , com melhor estabilidade na faixa de temperatura estudada, atingindo 91 % e 71 % para $CoMgAl$ e $CoAl$, respectivamente (Figura 3.5).

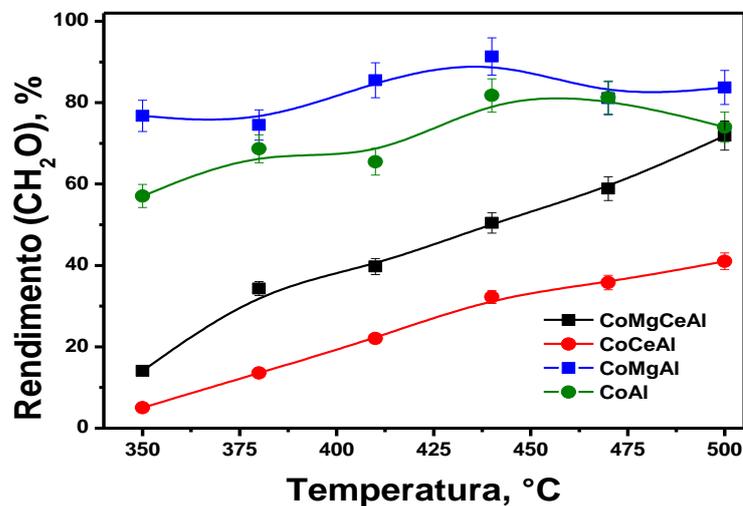


Figura 3.5. Rendimento a CH_2O sobre os diferentes catalisadores. (Massa do catalisador = 200 mg; fluxo de gás = 50 mL/min; razão molar $CH_2OH/N_2O = 3:1$).

O rendimento médio a H_2 (350 – 500 °C) foi de 46 % e 22 % para $CoMgCeAl$ e $CoCeAl$, respectivamente. A formação de H_2 por desidrogenação do metanol a formaldeído (Equação 36), está relacionada ao aumento da basicidade dos catalisadores, conforme observado pelo TPD- CO_2 . O rendimento dos demais subprodutos da reação são apresentados na Figura 3.6.a-c, na faixa de temperatura estudada.

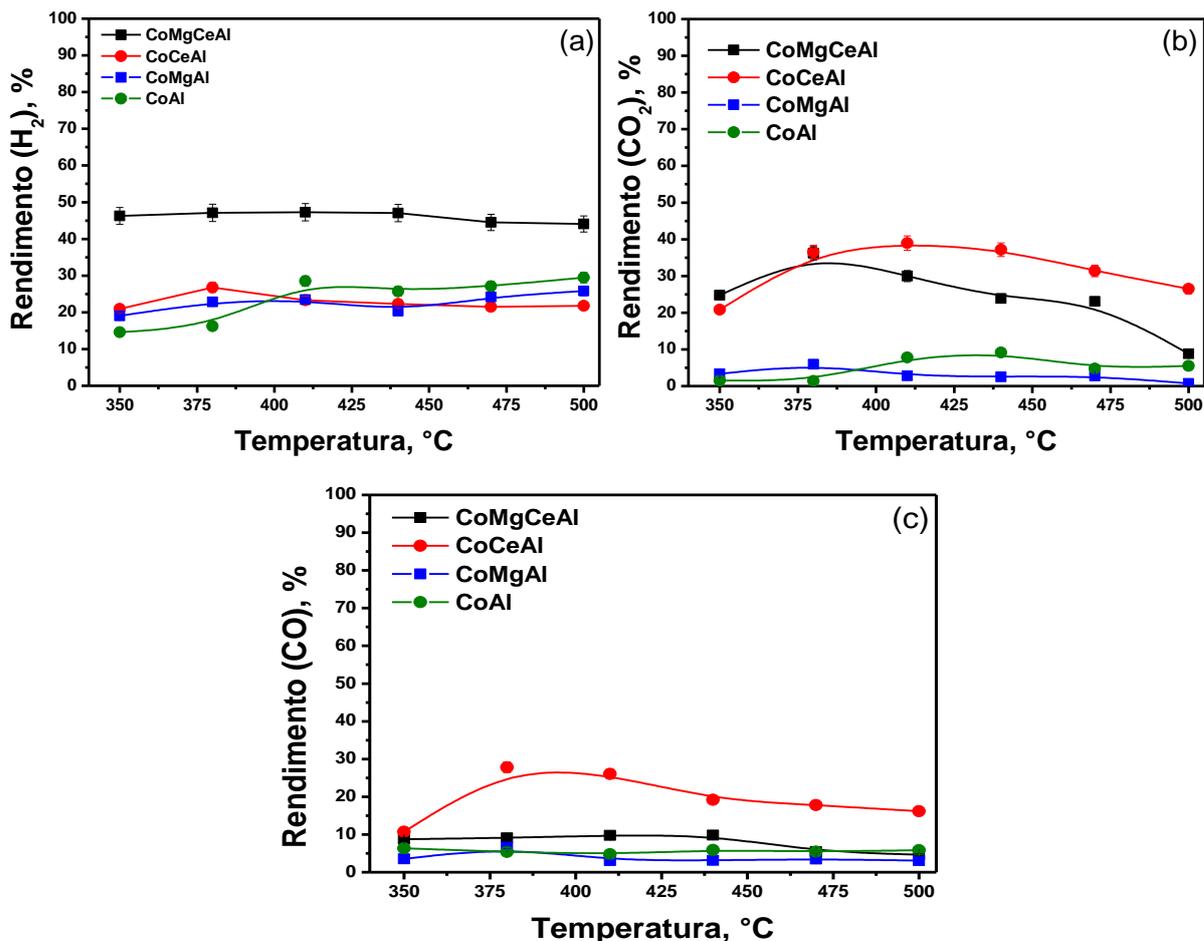


Figura 3.6 - Rendimento em (a) H₂ (b) CO₂ e (c) CO sobre os diferentes catalisadores. (Massa do catalisador = 200 mg; fluxo de gás= 50 mL/min; razão molar CH₂OH/N₂O= 3:1).

Sugere-se que pode haver uma combinação de reações catalisadas por sítios redox e básicos, como descritos nas Equações 36 – 41.

Os resultados apresentados indicam que a dopagem de Ce favorece a conversão de N₂O e do metanol na faixa de 350 – 410 °C, em comparação aos catalisadores sem Ce. No entanto, o rendimento de CH₂O é diminuído devido ao aumento da produção de CO₂ e CO.

Assim, com base nos resultados apresentados, a presença de Ce no catalisador CoCeMgAl favorece a oxidação das espécies superficiais a CO e CO₂, contribuindo para o consumo dos oxigênios ativados na superfície (reações 38 e 39) e, conseqüentemente, limitando a formação de H₂O (reação 40) e liberando H₂ produzido nos sítios básicos (reação 37).

5 CONCLUSÃO

Os catalisadores contendo Ce melhoraram a conversão do N_2O em baixas temperaturas e favoreceram as reações de desidrogenação nos catalisadores contendo Mg, porém diminuíram o rendimento a formaldeído e aumentaram os rendimentos a CO_x , provavelmente porque a oxidação do metanol competiu pelos sítios que geraram os oxigênios ativos da superfície.

Melhores rendimentos a formaldeído durante a conversão de metanol assistida por N_2O foram obtidos com os catalisadores CoMgAl e CoAl, em toda faixa de temperatura estudada (350 - 500 °C). Sugere-se que a reação ocorre em uma combinação de sítios catalíticos redox e básicos.

CAPÍTULO 4

DESIDRATAÇÃO DE METANOL A DIMETIL ÉTER ASSISTIDA POR N₂O SOBRE Co-ZSM-5

1 INTRODUÇÃO

O dimetil éter (DME), também chamado metoximetano, ou éter dimetílico, é um gás à temperatura e pressão ambiente, mas pode ser facilmente liquefeito. Além de ser um composto orgânico volátil, não é carcinogênico e nem tóxico (PARK E LEE, 2014). O DME tem muitas aplicações, pois é um intermediário para produção de diversos produtos, como por exemplo, as olefinas (CATIZZONE, *et al.*, 2019) e os polioximetileno dimetil éteres (POMEs), que são combustíveis alternativos para motores a diesel (PARK E LEE, 2014). O DME também pode substituir os clorofluorcarbonetos (CFC) em aerossóis (MASIH, *et al.*, 2017) com a mínima emissão de compostos poluentes, uma vez que sofre fácil decomposição na atmosfera (KISS & SUSZWALAK, 2012) e sua queima é livre de óxidos de enxofre e fuligem. Além disso, devido a sua estrutura química, o DME pode fornecer grande quantidade de hidrogênio, podendo ser aplicado em células a combustível (AGUAYO *et al.*, 2007).

Com um aumento da demanda de DME nas diversas aplicações, será necessário aumentar a sua produção global. O dimetil éter pode ser produzido por duas rotas: por desidratação catalítica do metanol e pela conversão direta do gás de síntese. Na rota indireta para obtenção do DME, o metanol é produzido a partir do gás de síntese (CO+H₂) para, posteriormente ser convertido a DME por desidratação, em outro reator (CLAUSEN, *et al.*, 2011), ou seja, o processo ocorre em dois estágios. A reação de desidratação do metanol é mostrada na Equação 44:



Esta rota garante uma maior conversão e seletividade, assim como uma menor geração de subprodutos, além de ser economicamente mais viável (MIGLIORI, 2014; BAI *et al.*, 2013). Neste sentido, procura-se desenvolver novos catalisadores, que sejam

ativos, seletivos e estáveis, de modo a favorecer economicamente o processo de desidratação catalítica do metanol (MTD – *metanol to dimethyl ether*).

Catalisadores ácidos, a exemplo dos zeólitos, sílica-alumina, alumina, etc., e catalisadores bifuncionais têm sido empregados comercialmente para produzir DME por desidratação do metanol (MORADI *et al.*, 2007; FU *et al.*, 2005; XIA, *et al.*, 2004). Nesta reação, os catalisadores baseados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exibem alta seletividade, mas por apresentarem forte acidez de Lewis, são vulneráveis a água e ao coque formados durante o processo, que bloqueia os sítios ativos, levando à desativação do catalisador. A fim de melhorar as propriedades texturais e catalíticas neste suporte, são empregados metais como Cu, Fe, Zn, Rh e óxidos bimetálicos (ABOUL-FOTOUH, 2014; MASIH *et al.*, 2017).

Os catalisadores bifuncionais são utilizados em diversas reações catalíticas (TIAN *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2012), inclusive no processo para produção de DME a partir do gás de síntese (TANG *et al.*, 2008; KANG *et al.*, 2010) e no de desidratação do metanol (ARMENTA *et al.*, 2018; ZHOU *et al.*, (2016). Este tipo de catalisador apresenta propriedades físicas e químicas melhores, podendo até reduzir etapas em processos catalíticos porque apresentam melhores seletividades e rendimentos aos produtos de interesse, além de geração de menos subprodutos.

Outros catalisadores bifuncionais começaram a ser estudados a fim de suprimir o problema da desativação e os zeólitos, especialmente o ZSM-5, têm se revelado promissores, com boa conversão do metanol, alta seletividade e com maior estabilidade hidrotérmica que os catalisadores baseados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Objetivamente, devido às limitações termodinâmicas e cinéticas, a desidratação do metanol apresenta diversos problemas operacionais que ainda precisam ser considerados. Por exemplo, se a reação ocorre em altas temperaturas, pode ocorrer a deposição de materiais carbonáceos, genericamente tratados como “coque”, e formação de outros subprodutos. Em contrapartida, em baixas temperaturas, os principais desafios, são: obter uma conversão adequada de metanol e a remoção de água, que é produto da reação. Todavia, na faixa de temperatura mais estudada para a desidratação do metanol ($\leq 350\text{ }^\circ\text{C}$), os catalisadores ácidos podem começar a promover outras reações, perdendo seletividade.

O zeólito ZSM-5, por ter elevada acidez de Brönsted, apresenta alta atividade, que leva à formação de produtos secundários, como hidrocarbonetos (metanol para hidrocarboneto, MTH), e à deposição de coque que, por sua vez, leva à desativação do catalisador. Para melhorar o rendimento em DME, o desafio é minimizar a contribuição dessas reações secundárias para o processo, sem perda de conversão.

Uma das maneiras de resolver o problema da desativação por formação de depósitos carbonáceos é o uso de um oxidante, por exemplo, o O₂ (ARMENTA *et al.*, 2018). Pensando na problemática ambiental que o N₂O traz ao meio ambiente, a possibilidade de usá-lo com oxidante em reações catalíticas para melhoria de conversões, seletividade e rendimento de produtos de interesse é uma aplicação sustentável.

Por outro lado, está documentado na literatura que a introdução de metais em zeólitos, por exemplo, Fe (RUTKOWSKA *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2008), Co (SMEETS *et al.*, 2008; CRUZ *et al.*, 1998) e Cu (MENG, *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2015, MASCARENHAS e ANDRADE, 1998) os torna ativos na decomposição de N₂O. Durante a reação catalítica de decomposição do N₂O, forma-se a espécie de α -oxigênio altamente reativa na superfície do catalisador, que pode ser utilizada como agente oxidante versátil em diversos processos de oxidação (OBALOVA e FÍLA, 2007). Não foi encontrado na literatura o uso do N₂O como agente oxidante para regeneração de catalisadores desativados por coqueamento. Esta aplicação apresenta vantagens tanto do ponto de vista econômico, quanto ambiental.

O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso do N₂O como agente oxidante durante a desidratação do metanol sobre o catalisador bifuncional Co-ZSM-5, visando minimizar a desativação do catalisador por deposição de carbono, para melhores rendimentos em DME e maior estabilidade.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Preparação do catalisador

Foi utilizado como precursor o zeólito H-ZSM-5 comercial (Zeolyst, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$). O catalisador Co-ZSM-5 foi obtido por impregnação via úmida, em um evaporador rotativo, com 70 mL de uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para 3 g de H-ZSM-5, a 70°C por 3 h. Posteriormente, o catalisador foi seco em estufa a 65°C , por 15h. O catalisador foi calcinado aquecendo-se a amostra da temperatura ambiente até 500°C , a uma razão de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$, sob vazão de 50 mL min^{-1} de nitrogênio, sendo este gás substituído por 50 mL min^{-1} de ar sintético e mantido nesta temperatura por 3 h. O teor nominal impregnado no catalisador foi de 5% de cobalto.

2.2 Caracterização do catalisador

Os padrões de difração de raios-X (XRD) foram coletados utilizando um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6000 com um monocromador de grafite, operando a 40 kV e 30 mA e radiação Cu K_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), com varredura de $1,4$ a 80° (2θ) com velocidade de varredura a 2° min^{-1} .

A isoterma de adsorção de N_2 a -196°C foi coletada em um equipamento Micromeritics ASAP2020. A amostra foi pré-tratada à 350°C por 3 h, sob vácuo de $5 \text{ }\mu\text{mHg}$ com a finalidade de limpar a superfície do material e remover água e outras substâncias fisissorvidas. As isotermas foram tratadas pelos métodos BET, BJH, t-plot e NLDFIT para cálculo das propriedades texturais.

As composições da amostra foram determinadas por espectrometria de fluorescência de raios-X por dispersão de energia (EDX) em um espectrômetro EDX-720 Shimadzu, operando com fonte de radiação de ródio a 15kV (Na a Sc) ou 50 kV (Ti a U), e fenda colimadora de 10 mm. A amostra foi analisada na forma de pó em suportes de polipropileno (5 mm), sob vácuo.

A morfologia dos catalisadores foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV em um equipamento S-3400N Hitachi. Os catalisadores foram previamente metalizados por eletrodeposição de ouro.

As propriedades ácidas da superfície do catalisador foram investigadas por dessorção termoprogramada de NH_3 (TPD) em um equipamento Micromeritics Chemsorb 2720. A amostra (~100 mg) foi pré-tratada a 350 °C por 1 h, sob fluxo de argônio (30 mL min^{-1}), em seguida, resfriado a 25 °C e, submetido a um fluxo de 10% de NH_3/He (25 mL min^{-1}) por 1 h. A amostra foi então aquecida até 150 °C e mantida nesta temperatura durante 1 h, para eliminar NH_3 fisicamente adsorvida e, depois aquecida até 1000 °C com uma razão de aquecimento de $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. O NH_3 dessorvida foi monitorada usando um TCD. Os picos de dessorção de amônia foram classificados como fracos nas temperaturas abaixo de 220 °C e para temperaturas acima de ~350 °C como ácidos fortes (TRIANAFILLIDIS *et al.*, 2001).

A redução termoprogramada por H_2 (TPR- H_2) foi realizada em um instrumento Micromeritics Chemsorb 2720 equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Tipicamente, uma massa de ~100 mg da amostra foi, primeiramente, pré-tratada num reator de quartzo a 350°C durante 1 h com um fluxo de ar (30 mL min^{-1}). Depois que a amostra foi resfriada à temperatura ambiente, uma mistura de 10, % (v/v) de H_2/Ar (30 mL min^{-1}) foi introduzida no reator, e a temperatura foi aumentada para da temperatura de 25°C até 1000°C a uma razão de aquecimento de $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Alternativamente, a amostra de catalisador foi pré-tratada com uma mistura $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$ e analisado nas mesmas condições anteriores.

2.3 Teste catalítico

O desempenho catalítico foi avaliado em uma unidade de bancada constituída de forno microprocessado e estação de gases. Em todos os testes foram usados 200 mg do catalisador em um reator tubular de leito fixo em forma de U, em vidro borossilicato e a mistura reacional foi analisada por meio de um cromatógrafo a gás (GC), operando com dois detectores, um de condutividade térmica (DCT) acoplado a coluna empacotada de peneira molecular carbônica Carboxen 1000 (4,5 m x 0.32mm x 2.1 μm) e, o segundo por ionização de chama (FID) com coluna Carbowax (25 m x 0.25 mm x 0.25 μm).

Inicialmente, o catalisador foi pré-tratado durante 1 h em hélio em fluxo, a 500 °C. Os testes foram conduzidos na faixa de temperatura de 300 a 450 °C. A composição

dos gases empregada foi de 22,7% de CH₃OH com balanço em hélio, ou contendo 8,2 % em N₂O; e balanço em He. Em ambos os casos a vazão total foi de em 50 mL min⁻¹.

Conversão, seletividade e rendimentos forma calculados pelas seguintes equações 45 - 47:

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{n_{\text{metanol,entrada}} - n_{\text{metanol,saída}}}{n_{\text{reagente,entrada}}} \times 100 \quad (45)$$

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{2n_{\text{produto,formado}}}{n_{\text{metanol,consumido}}} \times 100 \quad (46)$$

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Conversão} \cdot \text{Seletividade}}{100} \quad (47)$$

no qual:

$n_{\text{reagente,entrada}}$ é a quantidade de entrada de metanol;

$n_{\text{reagente,saída}}$ é a quantidade de saída de metanol;

$n_{\text{produto,formado}}$ é a quantidade de substância de um dado produto;

$n_{\text{reagente,consumido}}$ é a quantidade de metanol consumido na reação química.

2.4 Testes de estabilidade e reciclagem – A ação do óxido nitroso na reação

Com base na temperatura reacional que resultou em melhores conversões de metanol e rendimentos a DME, foram realizados testes de longa duração de 12 h com mistura reacional CH₃OH/N₂O/He a 300 °C.

Para avaliar a possibilidade de reciclagem do catalisador, foram realizados testes de longa duração de 12 h (ciclo 1) com mistura reacional CH₃OH/He a 300 °C. Após este período, o catalisador passou por um tratamento por 2 h com 8,2 % de N₂O/He a 450 °C, sob vazão de 50 mL min⁻¹. Em seguida, após arrefecimento até 300 °C prosseguiu-se o teste de longa duração por mais 12 h (ciclo 2) nas mesmas condições reacionais do ciclo 1 (Figura 4.1).

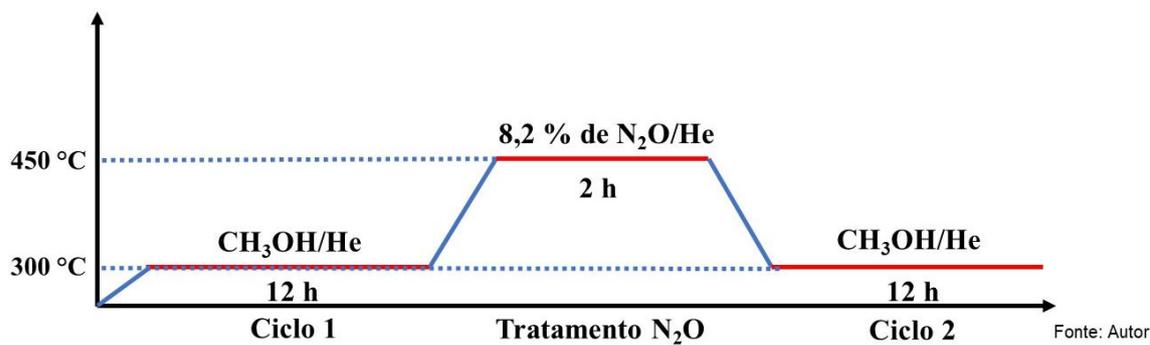


Figura 4:1 Esquema do teste de reciclagem.

2.5 Caracterização do catalisador pós-teste de longa duração e reciclagem

O catalisador foi caracterizado por termogravimetria (TG/DTG) para quantificar o teor de material carbonáceo depositado após o ciclo 1, após o tratamento com N_2O e, após o ciclo 2. A análise TG/DTG foi conduzida em um equipamento Shimadzu DTG-60 faixa de temperatura de 25 – 1000 °C com razão de aquecimento de 10 °C min^{-1} sob vazão volumétrica de ar sintético de 50 mL min^{-1} .

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas de raios-X obtidos para os catalisadores são mostrados na Figura 4.2. Observam-se picos intensos característicos da estrutura cristalina do zeólito ZSM-5, confirmando uma topologia do tipo MFI (YU et al., 2013).

Os difratogramas são superponíveis com seu respectivo padrão e com esta técnica nenhum pico referente a óxido de cobalto pode ser identificado, mesmo com aproximadamente 5% em massa de cobalto. Este resultado sugere que as espécies de cobalto estão bem dispersas nos canais e/ ou na superfície externa do catalisador.

A quantificação e identificação das fases foi realizada usando o software X'Pert HighScore PlusTM e a base de dados ICSD, comprovando que não há fases segregadas de cobalto.

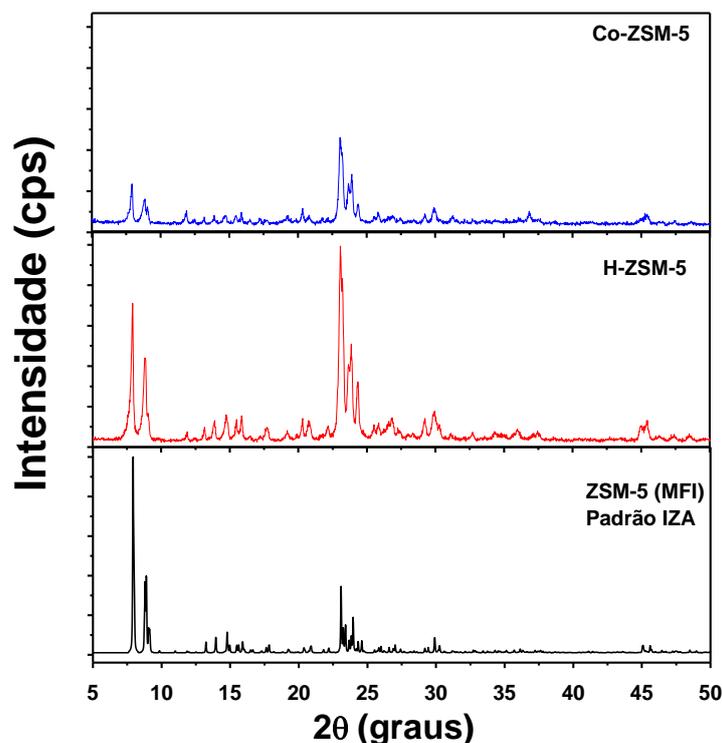


Figura 4.2: Padrões de difração de raios X dos materiais.

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio do catalisador Co-ZSM-5 e da H-ZSM-5 de partida estão apresentadas na Figura 4.3 para fins de comparação. De modo semelhante ao zeólito de partida, o catalisador Co-ZSM-5 apresenta isoterma de adsorção do tipo I, característica de materiais microporosos, mas com um loop de histerese tipo H4, que é indicativo de mesoporos secundários formados por agregados de cristais de zeólitos (THOMMES *et al.*, 2015) (Figura 4.3a). O maior alargamento observado no loop

de histerese do Co-ZSM-5 sugere que há uma maior contribuição de mesoporos secundários nesse material, formados durante as diferentes etapas de impregnação.

Na Figura 4.3.b é possível comparar a distribuição de poros, através da Teoria de Funcional de Densidade Não-localizada (NLDFT), como recomendado pela IUPAC (THOMMES *et al.*, 2015). A inclinação da curva do volume acumulado, seguindo o platô, é referente ao preenchimento de microporos (até 2 nm) e entre 2 – 50 nm (mesoporos), quantificados na Tabela 4.1

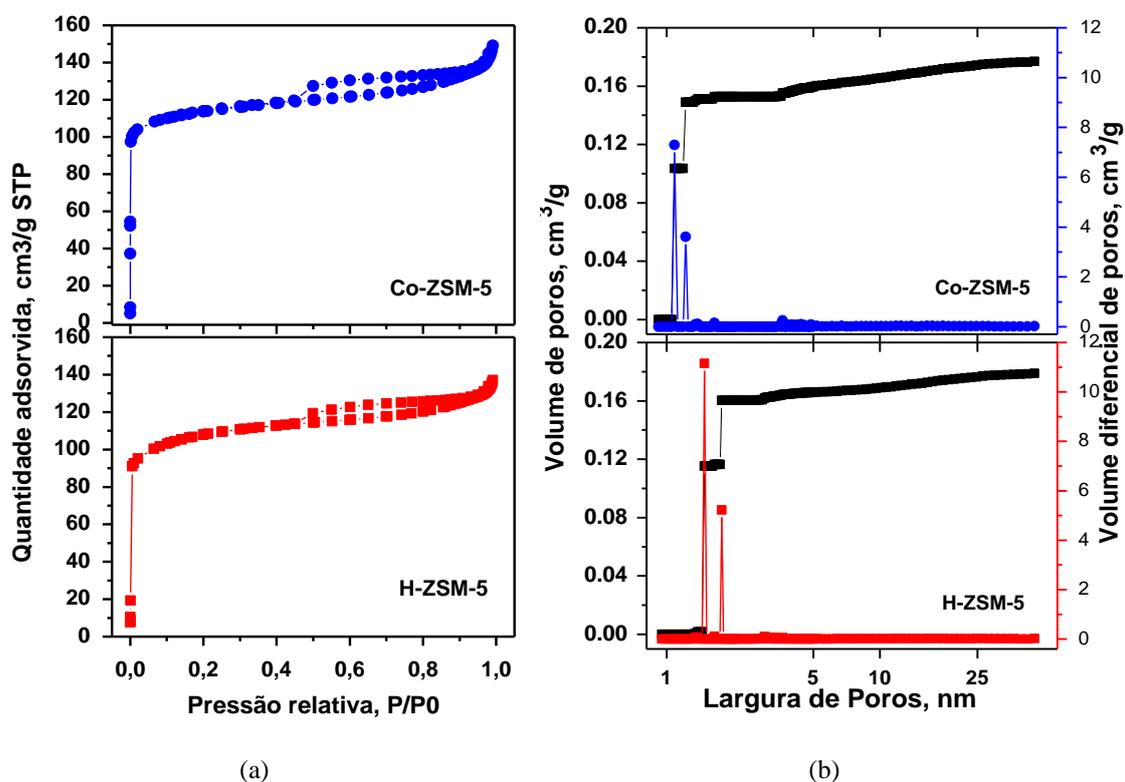


Figura 4.3: (a) Isoterma de fisissorção de N₂; e (b) Distribuição de Poros por NLDFT dos zeólitos H-ZSM-5 e Co-ZSM-5.

As propriedades texturais dos catalisadores estão apresentadas na Tabela 4.1. Observa-se que a área BET, o volume de mesoporos, estimados pelo método NLDFT, aumentaram levemente após a impregnação com cobalto, sugerindo que não houve obstrução dos canais do catalisador, ao contrário do volume de microporos que diminuiu.

A área de microporos estimada pelo método Dubinin-Radushkevich, foi de 466 e 487 m² g⁻¹ para H-ZSM-5 e Co-ZSM-5, respectivamente. No entanto, as diferenças referidas estão dentro do erro da técnica, de modo que pode se considerar que as

propriedades texturais do zeólito H-ZSM-5 não foram afetadas pelo procedimento de preparo do catalisador Co-ZSM-5.

A composição e os teores experimentais, obtidos por EDX, para a amostra de partida e a impregnada com cobalto também estão apresentados na Tabela 4.1. Observa-se que o valor experimental da razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ do zeólito H-ZSM-5 está coerente com fabricante Zeolyst ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 23$). A impregnação com o cobalto não afetou significativamente esta razão (24,3).

As imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de varredura – MEV, estão apresentadas na Figura 4.4. Os materiais são formados por aglomerados de tamanhos variados de cristalitos prismáticos, característicos da topologia MFI. Para Co-ZSM-5 (Figura 4.4-b) é possível observar cristalitos menos definidos e ligeiramente menores quando comparado com H-ZSM-5 (Figura 4.4-a), provavelmente devido ao processo de impregnação.

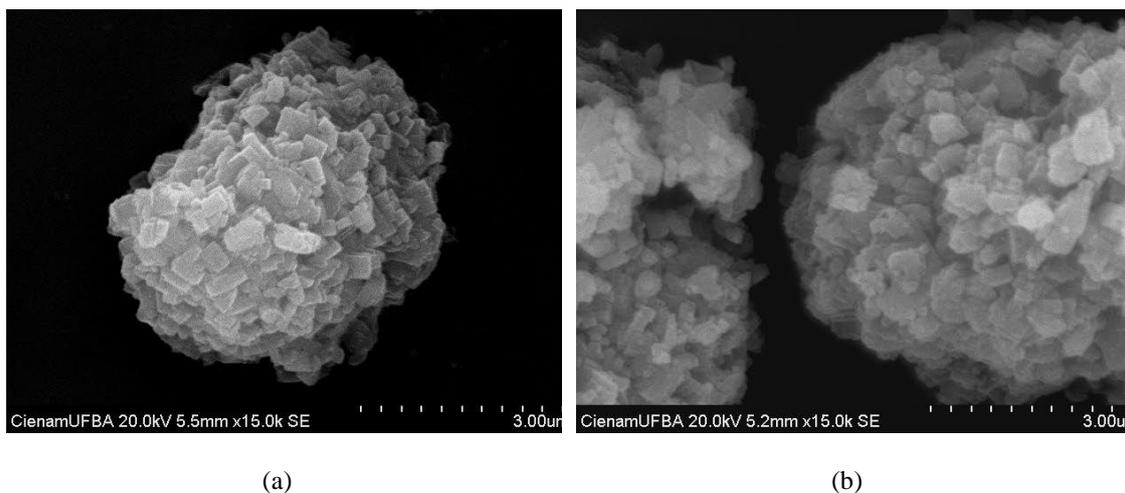


Figura 4.4: Microscopia eletrônica de varredura para (a) H-ZSM-5 e (b) Co-ZSM-5, com aumento de 15.000 vezes.

Tabela 4.1. Análise elementar, propriedades texturais, ácidas e redox do catalisador Co-ZSM-5.

Catalisador	Co (wt %) ^a	Razão molar SiO ₂ /Al ₂ O ₃ ^b	S _{BET} (m ² g ⁻¹) ^b	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹) ^b	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹) ^b	V _{micro} (cm ³ g ⁻¹) ^c	V _{meso} (cm ³ g ⁻¹) ^c	Total de sítios ácidos (mmol g ⁻¹) ^d	Consumo de H ₂ (mmol g ⁻¹) ^e	Razão molar H ₂ /Co ^e
H-ZSM-5	-	22.5	380.9	0.1175	0.0715	0.1603	0.0185	1.94	-	-
Co-ZSM-5	4.7	24.3	400.4	0.1395	0.0789	0.1528	0.0242	0.61	1.04	1.30

^a Determinado por EDX.

^b Determinado pelos métodos BET, t-plot e BJH, respectivamente.

^c Determinado pelo método NLDFT.

^d Determinado por TPD-NH₃.

^e Determinando por TPR-H₂.

A Figura 4.5 apresenta o perfil de TPR-H₂ referente à redução de espécies de Co presentes nos catalisadores Co-ZSM-5. Os catalisadores apresentaram dois picos de redução na região de temperatura estudada, os quais foram atribuídos à redução das espécies de Co (MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ e FUENTES (2005); CRUZ *et al.*, 1988).

O pico da baixa temperatura (~370 °C) é atribuído à redução de Co₃O₄ disperso na superfície externa dos cristallitos do zeólito. A deconvolução deste pico sugere redução em duas etapas: Co³⁺ → Co²⁺ e Co²⁺ → Co⁰ (CHE *et al.*, 2009; SMEETS *et al.*, 2008; CRUZ *et al.* 1998). Em altas temperaturas observa-se um segundo pico de redução (~740 °C), que também pode ser deconvoluído em duas componentes: em 718 °C, atribuído à redução de íons Co³⁺ → Co²⁺, e em 755 °C, atribuído a redução do Co²⁺ → Co⁰, ambos em *clusters* óxidos em forte interação com a rede zeolítica e/ou em sítios de compensação de carga (WANG *et al.*, 2000; MHAMDI *et al.*, 2008; BEZNIS *et al.*, 2010)

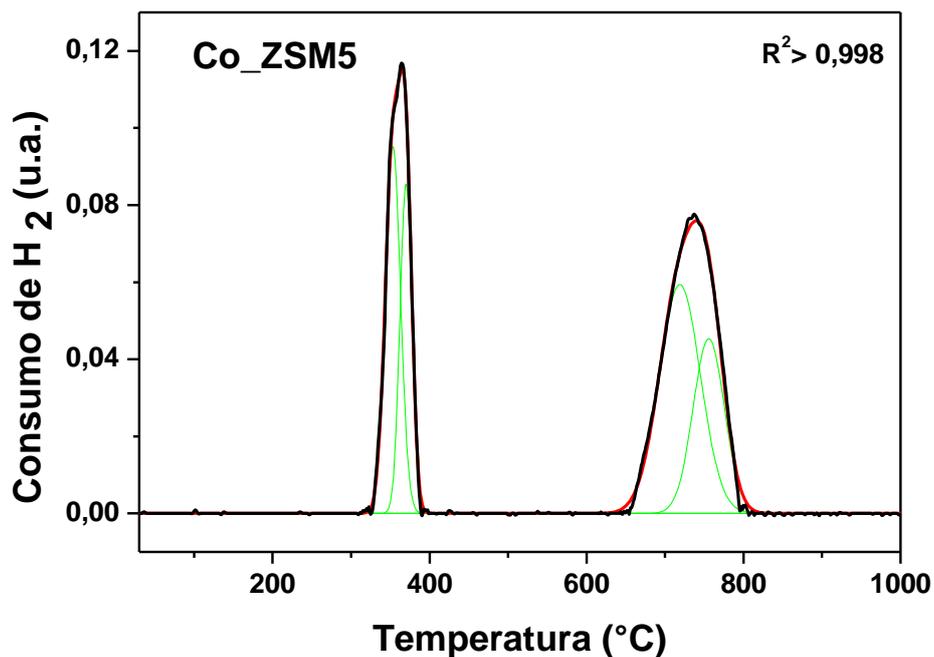


Figura 4.5: Perfis de TPR-H₂ do catalisador Co-ZSM-5.

A partir da deconvolução do perfil foi possível quantificar o consumo de H₂ (mmol g⁻¹) e a razão H₂/Co de 1.30, sugerindo a presença de Co₃O₄ (Co₃O₄ + 4 H₂ → 3Co + 4H₂O = 4/3) (CRUZ *et al.* 1998) (Tabela 4.1).

A acidez total dos catalisadores foi caracterizada em função da temperatura de dessorção da amônia como: fracos ($T_{max} < 250^{\circ}\text{C}$), médios ($250^{\circ}\text{C} < T_{max} < 350^{\circ}\text{C}$) e fortes ($T_{max} > 350^{\circ}\text{C}$) (CARVALHO; URQUIETA-GONZALEZ, 2015). A densidade de sítios ácidos foi quantificada a partir da área sob as curvas de dessorção e os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.1. Os valores obtidos mostram que a introdução de cobalto levou a redução da densidade de sítios ácidos, de 1,94 a 0,61 mmol.g^{-1} , sendo essa redução significativa no número de sítios ácidos fortes.

Observa-se que o perfil de dessorção de amônia para H-ZSM-5 apresenta 3 picos nas temperaturas de 194, 250 e 440 $^{\circ}\text{C}$, correspondendo a acidez, majoritariamente, de sítios de força moderada e forte (Figura 4.6-a).

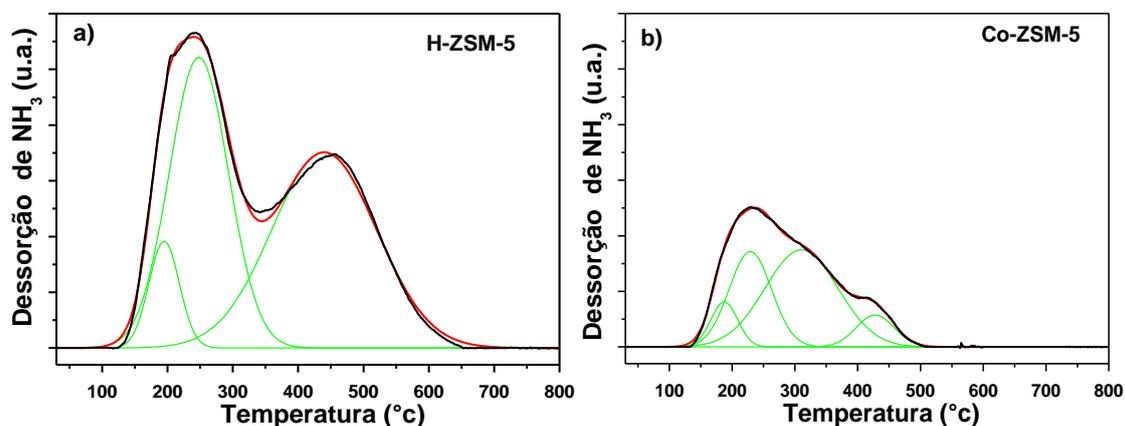


Figura 4.6: Perfis de TPD – NH_3 do zeólito (a) H-ZSM-5 e (b) Co-ZSM-5

O pico de dessorção a baixa temperatura é atribuído à NH_3 fisissorvida, enquanto que o pico à temperatura mais elevada é atribuído a NH_3 fortemente adsorvida sobre os sítios ácidos de Brönsted. Entretanto, após a impregnação com cobalto, ocorreu uma diminuição da acidez total (BEN BOUBAKER *et al.*, 2004) (Tabela 4.1), principalmente, os sítios de força forte. O mesmo comportamento foi observado por BIN *et al.*, (2012) e anteriormente explicado por BRANDENBERGER *et al.*, (2009) que os sítios ácidos de Brönsted criados pelos centros de alumínio do ZSM-5 não apenas ligam e dispersam os íons cobalto, mas também adsorvem e ativam a amônia.

3.1 Teste Catalítico

A Figura 4.7 apresenta os resultados da reação de desidratação do metanol ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{He}$) sobre os catalisadores H-ZSM-5 (Figura 4.7.a) e Co-ZSM-5 (Figura 4.7.b).

O H-ZSM-5, como esperado, apresentou alta conversão do metanol em toda faixa de temperatura estudada, assim com seletividade e rendimento em DME. Estes resultados estão em concordância aos obtidos por YANG et al., 2013 e ZHOU *et al.*, 2016, apresentando maiores conversões em faixa mais ampla de temperatura.

Em relação à formação de hidrocarbonetos, a existência de sítios ácidos fortes na superfície leva à formação deste tipo de subprodutos mais pesados, que são responsáveis pela formação de coque (YANG et al., 2013). Além disso, esses depósitos dificultam o acesso aos sítios ácidos por entupimento dos poros e cavidades do zeólito, com consequente perda da atividade catalítica.

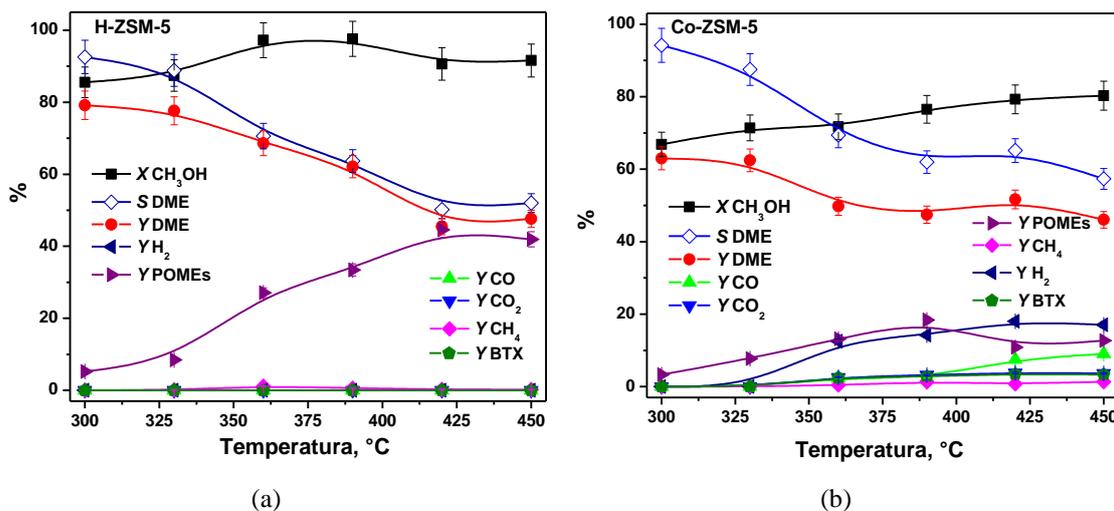


Figura 4.7: Reação de desidratação do metanol a DME com a mistura He/ CH_3OH sobre os catalisadores (a) H-ZSM-5, (b) Co-ZSM-5: Condições: 200mg do catalisador; temperatura de reação 300 – 450 °C com vazão total de 50 mL min^{-1} ; X= conversão, S seletividade e Y rendimento.

De modo geral, a conversão de metanol sobre o catalisador Co-ZSM-5 foi sempre inferior à obtida com o catalisador H-ZSM-5, na mesma temperatura. Isso está coerente com os resultados obtidos por TPD, indicando menor número de sítios ácidos totais e menor porcentagem de sítios ácidos fortes no catalisador Co-ZSM-5. Na presença do

catalisador Co-ZSM-5 (Figura 4.7.b), a seletividade a DME foi ligeiramente melhor, mas o rendimento teve uma perda de ~16 %, atingindo 63 % a 300 °C, em comparação com o H-ZSM-5 (Figura 4.7.a). Além disso, a partir de 330 °C, observa-se produção de H₂ e de outros subprodutos leves, como olefinas e CO, e diminuição na produção de Polioximetileno dimetil éter (POMEs), enquanto o rendimento a DME permanece estável. Esse conjunto de reações pode ser atribuído à presença de cobalto na matriz de H-ZSM-5.

A decomposição de N₂O sobre os catalisadores estudados estão apresentadas na Figura.4.8. Altas conversões e seletividade foram obtidas sobre o catalisador Co-ZSM-5, na faixa de 300 - 450 °C. Conforme o esperado, não foi observada atividade (<3%) para essa reação sobre o catalisador H-ZSM-5, já que a decomposição do N₂O é catalisada sobre sítios redox. Com base nos resultados da Figuras 4.7 e 4.8, foram então realizados estudos sobre a conversão do metanol assistida por N₂O e os resultados exploratórios em função da temperatura são mostrados na Figura 4.9.

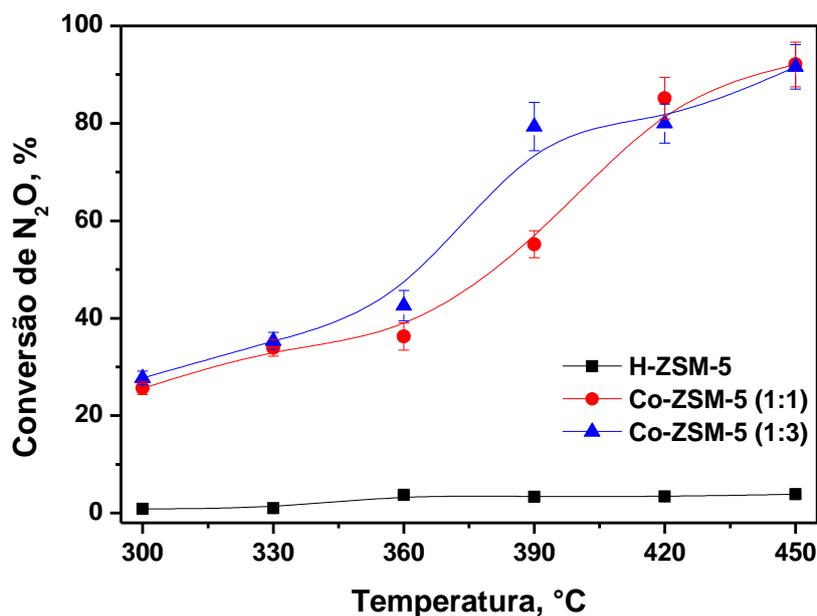


Figura 4.8: Reação de conversão catalítica de N₂O durante a reação de desidratação do metanol a DME sobre os catalisadores H-ZSM-5 e Co-ZSM-5. Condições: razões N₂O/CH₃OH = 1:1 e 1:3; 200 mg do catalisador; T= 300 – 450 °C com vazão total de 50 mL min⁻¹.

A influência do N₂O na conversão do metanol é evidenciada na Figura 4.9.a, de modo que a conversão do metanol aumenta com o aumento do teor de N₂O na carga. Por

outro lado, a conversão de N_2O aumenta com o aumento da temperatura e da concentração de metanol na carga. Esse comportamento era esperado pois estudos anteriores mostraram que o metanol atua como agente redutor, facilitando a conversão do N_2O (MASCARENHAS e ANDRADE, 1998).

O rendimento a DME diminui levemente com o aumento da temperatura, mas é maior e mais estável (65-70%) em toda a faixa de temperatura estudada sobre o catalisador Co-ZSM-5 na razão molar $N_2O:CH_3OH = 1:3$ (Figura 4.9.b). Por outro lado, o rendimento aos POMEs em geral é inferior a 15% em toda a faixa de temperatura estudada, sendo <5% até 340 °C.

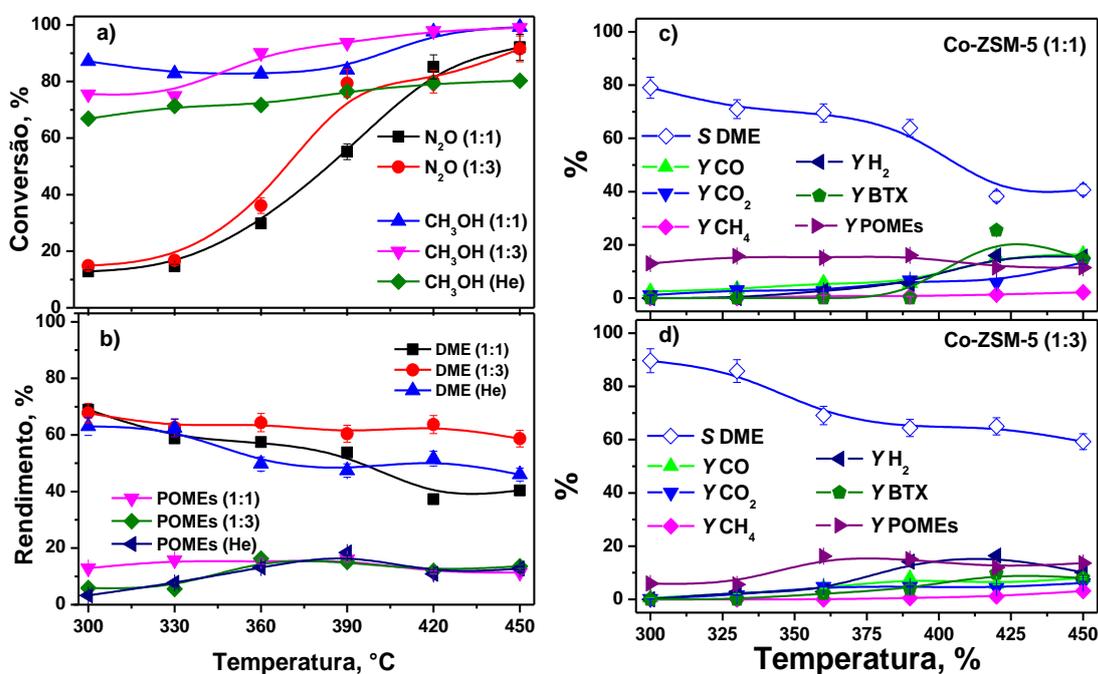
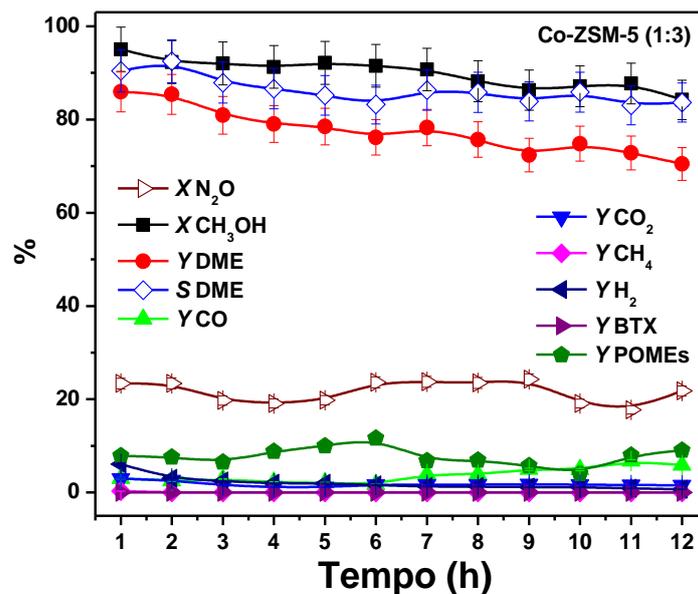


Figura 4.9: Reação de desidratação do metanol a DME sobre o catalisador Co-ZSM-5. Em (a) Conversão do CH_3OH e N_2O e (b) Rendimento a DME e POMEs. os rendimentos e a seletividade a DME são apresentadas em c) razão 1:1 e d) razão 1:3. Condições: 200 mg do catalisador; $T = 300 - 450$ °C com vazão total de 50 mL min^{-1} ; S seletividade e Y rendimento.

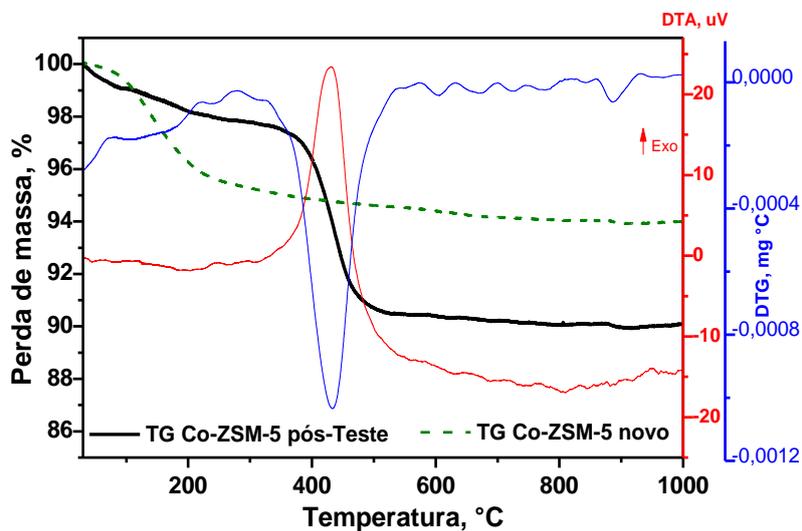
A seletividade e o rendimento dos produtos estão detalhados nas Figuras 4.9.c-d. para as razões molares $N_2O:CH_3OH = 1:3$ e 1:1. Rendimentos semelhantes foram obtidos por ARMENTA *et al.*, (2018) que funcionalizaram o catalisador convencional $\gamma-Al_2O_3$ com Cu e Fe e o melhor resultado foi obtido com o catalisador $CuO-Fe_2O_3/Al_2O_3 \sim 70$ % em DME. Cabe ainda destacar a formação de CO (<14 %) e CO_2 (<16 %) entre os

produtos de reação na presença de N_2O , conforme pode ser verificado nos resultados anteriores.

Otimizando os parâmetros, como a melhor razão e temperatura de reação para assistida com N_2O , foi proposto uma reação de longa duração a fim de testar a estabilidade e, principalmente, o rendimento a DME durante 12 h de teste (Figura 4.10.a).



(a)



(b)

Figura 4.10: Em (a) Teste de estabilidade sobre o catalisador Co-ZSM-5 e em (b) Análise do material pós teste por TG. Condições de teste: 200 mg do catalisador; N_2O/CH_3OH (1:3) por 12 h e vazão total de 50 mL.

A 300 °C, observou-se que a conversão de metanol e o rendimento a DME apresentaram um pequeno declínio a partir de 7 h de reação, enquanto a seletividade a DME, a conversão de N₂O e o rendimento aos POMEs (<10 %) foram mantidos aproximadamente constantes por todo o período. O declínio de conversão pode ser associado à formação de produtos mais pesados (POMEs), cuja remoção da superfície do catalisador é mais lenta e favorece a formação e o depósito de coque.

Aparentemente, com a mistura N₂O/CH₃OH, o oxigênio proveniente da decomposição do N₂O no sistema reacional contribuiu para a queima dos produtos oxigenados mais pesados (POMEs) e de depósitos carbonáceos (Figura 4.10.b), levando à formação de CO e CO₂ (~5 %, a 300 °C), contribuindo para a estabilidade da seletividade a DME.

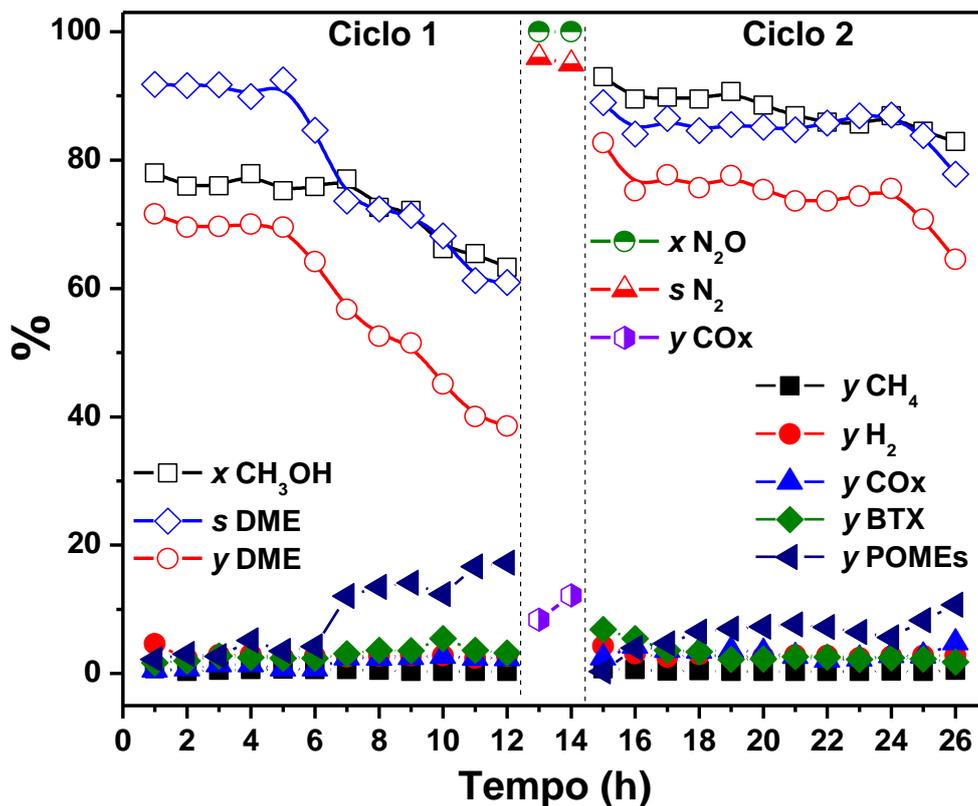
Para avaliar a extensão dos depósitos de material carbonáceo sobre o catalisador, foram obtidas as curvas térmicas apresentadas na Figura 4.10.b. O pico exotérmico na faixa de 375 - 500 °C corresponde à remoção de material carbonáceo retido na superfície, totalizando 7,2 %.

3.2 Regeneração dos catalisadores após teste de longa duração com He e ação do óxido nitroso

Os resultados anteriores sugerem que na desidratação do metanol, o óxido nitroso atua na restauração do catalisador Co-ZSM-5 pela ação das espécies de oxigênio superficiais resultantes da decomposição do N₂O nos sítios redox, simultânea à reação de desidratação que ocorre nos sítios ácidos do catalisador. Assim, foi realizado um teste catalítico de regeneração com catalisador Co-ZSM-5, a 300 °C, na qual se obteve o maior rendimento em DME com a mistura reacional de CH₃OH/He. Os resultados estão na Figura 4.11.

Durante o ciclo 1 (CH₃OH/He) observa-se que o catalisador apresenta conversão de metanol estável até a 7^a. hora, após esse tempo começa a perder atividade de forma acentuada e, conseqüentemente, uma queda da seletividade e rendimento a DME e o favorecimento a POMEs.

Após o tratamento por 2 h com a decomposição do N_2O , como descrito no procedimento experimental, no ciclo 2 (CH_3OH/He), mostra que o catalisador recuperou sua capacidade catalítica com melhorias na conversão do metanol e uma melhor estabilidade durante as 12 h seguintes de teste. Somente na 23^a h que o catalisador começa a diminuir a conversão do metanol (Figura 4.11).



(a)

Figura 4.11. Teste de regeneração de reação de longa duração com os ciclos 1 e 2 sobre o catalisador e tratamento com N_2O sobre o catalisador Co-ZSM-5. Condições: Ciclo 1 e 2 – 22,7 % mol de $CH_3OH:He$; tratamento 8,2 % N_2O/He ; massa do catalisador = 200 mg; fluxo de 50 mL min^{-1} .

A seletividade e o rendimento da reação não ocorrem com 100 % a DME devido a formação de subprodutos. Na Figura 4.11, é possível comparar os subprodutos obtidos durante o ciclo 1 e ciclo 2, antes e após o tratamento com decomposição do N_2O , respectivamente. Observa-se que ocorreu um rendimento maior de subprodutos no ciclo 1. No ciclo 2, devido a melhoria na seletividade e, conseqüentemente, no rendimento em DME, a produção de subprodutos é menor e mais estável que no ciclo 1. Este comportamento sugere uma mudança na superfície do catalisador após o tratamento com

N₂O entre os ciclos, destacando ainda a formação de CO e CO₂, resultante da queima do material carbonáceo depositado sobre o catalisador.

O catalisador Co-ZSM-5 novo, após o ciclo 1, após o tratamento com N₂O e após o ciclo 2 (Figura 4.12a.b) foram caracterizados por TG sob atmosfera oxidante (F(ar)=50 mL. min⁻¹).

Embora os perfis obtidos sejam semelhantes, observa-se que durante o ciclo 1 ocorreu a formação de uma maior quantidade de coque (9,9 %) quando comparado com o ciclo 2 (7,0 %). Observa-se também na Figura 4.12.b que não há pico de perda de massa correspondente à queima de coque na curva DTA do catalisador pós-ciclo 1, tratado com N₂O. Esse fato sugere que o tratamento foi eficaz na remoção dos depósitos carbonáceos, resultando em um perfil térmico mais semelhante ao do catalisador Co-ZSM-5 novo (calcinado). Em ambos os casos, perdas de massa (4,5-7 %) são observadas na faixa de baixa temperatura (<250 °C), correspondentes a dessorção de água (produto da reação), remoção de produtos leves e/ou mesmo de oxigênio adsorvido, resultante da decomposição do N₂O.

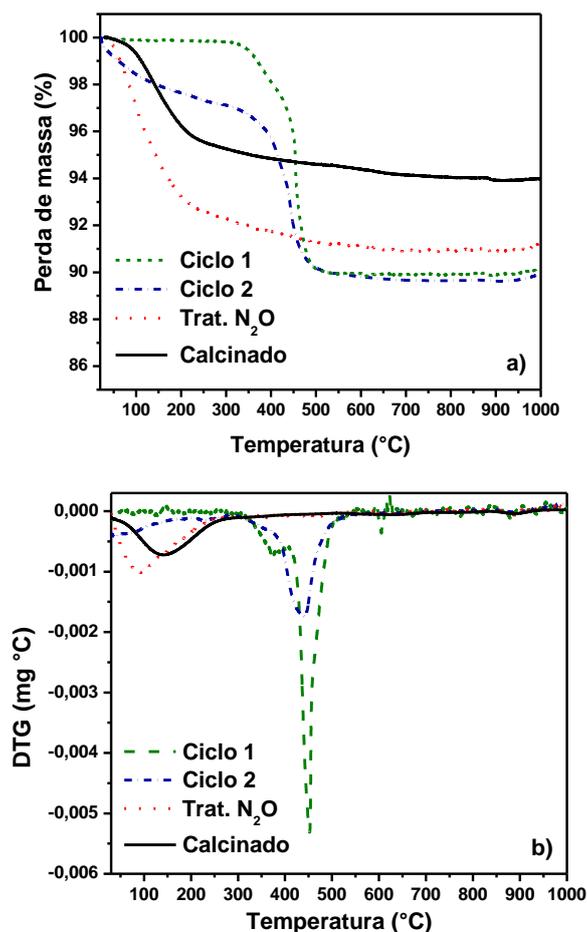


Figura 4.12: Análise termogravimétrica (a) e sua derivada (b) de todas as etapas realizadas no teste de regeneração de longa duração.

Na Tabela 4.2, é evidente que a etapa de tratamento com o N₂O após ciclo 1 favoreceu a conversão do metanol, a seletividade e consequentemente o rendimento a DME quando se compara com o ciclo 2, após o tratamento com N₂O. Para a quantificação, foi realizado uma média das 12 h de teste de cada ciclo. Ao tempo em que confirmam a ação do N₂O na remoção dos depósitos de carbono, regenerando o catalisador, esses resultados também sugerem que o óxido nitroso pode assistir a reação de desidratação atuando diretamente sobre a natureza dos sítios ativos do catalisador. Para avaliar essa última hipótese, foram obtidos perfis de TPR (Figura 4.13) dos catalisadores nas condições dos testes das Figuras 4.11 e 4.12.

Para avaliar o efeito da interação do N₂O com o catalisador, o pré-tratamento padrão com ar foi substituído pelo pré-tratamento com uma mistura 8,2 % N₂O/He, na temperatura de 470 °C. Comparando o perfil de redução obtido nessa condição com o perfil obtido na condição padrão, observa-se que em geral houve aumento na quantidade

de sítios redox, com o surgimento de um novo pico de baixa temperatura, centrado em 250 °C, associado às espécies de oxigênio superficiais resultantes da decomposição do N₂O. Observa-se também que esse pico aparece no perfil do catalisador Co-ZSM-5 pós-teste pré-tratado com N₂O, que conforme os resultados da Figura 4.11, torna-se ainda mais ativo do que na sua origem (Ciclo 1). Assim, considerando os resultados das Figuras 4.9 a 4.12, pode-se inferir que os sítios resultantes da decomposição do N₂O contribuem para a reação de desidratação do metanol.

Tabela 4.2: Comparativo entre ciclos antes e após a tratamento com N₂O.

	Ciclo 1	Ciclo 2
Catalisador	Co-ZSM-5	
\bar{x} Conversão de CH ₃ OH (%)*	75.5	87.7
\bar{x} Seletividade a DME (%)*	79.1	85.3
\bar{x} Rendimento a DME (%)*	60.4	75.3
\bar{x} Rendimento a Outros (%)*	11,2	9.1
Coque (%)^a	9.9	7.0
Conversão de N₂O (%)^b	100.0	

* Estes valores foram obtidos pela média do ciclo (12 h)

^a Determinado pela perda de massa por TG em atmosfera oxidante ao final de cada ciclo.

^b Tratamento de N₂O entre o ciclo 1 e o ciclo 2.

Para avaliar o efeito da interação do N₂O com o catalisador, o pré-tratamento padrão com ar foi substituído pelo pré-tratamento com uma mistura 8,2 % N₂O/He, na temperatura de 470 °C. Comparando o perfil de redução obtido nessa condição com o perfil obtido na condição padrão, observa-se que em geral houve aumento na quantidade de sítios redox, com o surgimento de um novo pico de baixa temperatura, centrado em 250 °C, associado às espécies de oxigênio superficiais resultantes da decomposição do N₂O. Observa-se também que esse pico aparece no perfil do catalisador Co-ZSM-5 pós-teste pré-tratado com N₂O, que conforme os resultados da Figura 4.11, torna-se ainda mais ativo do que na sua origem (Ciclo 1). Assim, considerando os resultados das Figuras 4.9 a 4.12, pode-se inferir que os sítios resultantes da decomposição do N₂O contribuem para a reação de desidratação do metanol.

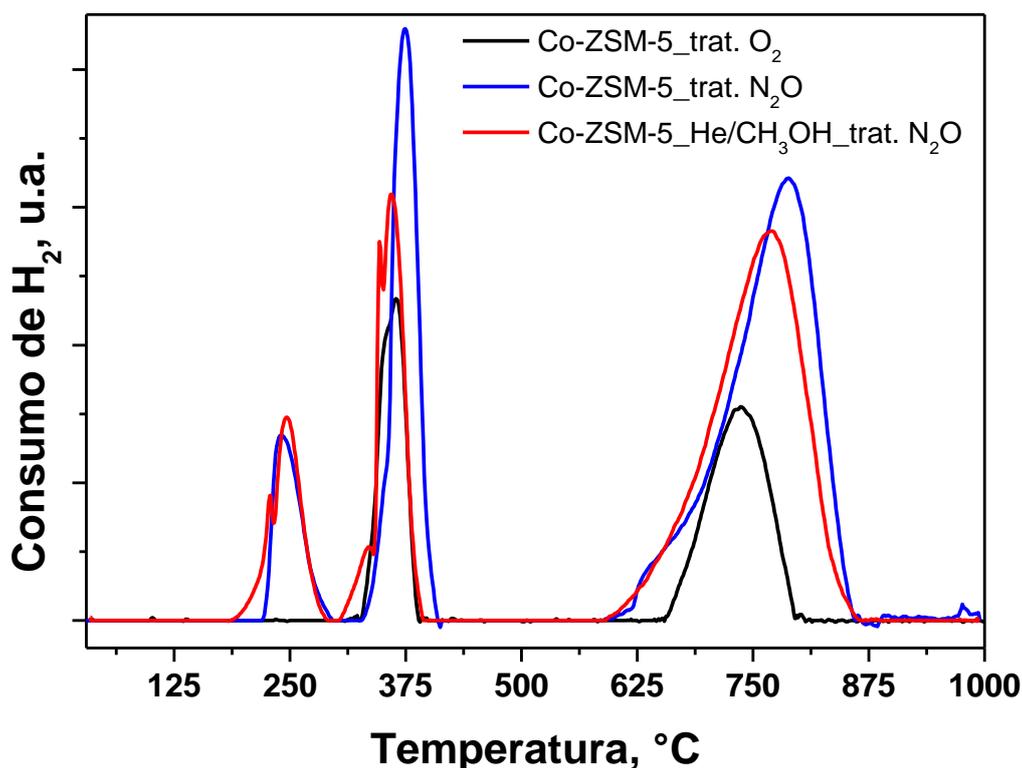
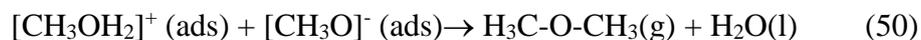
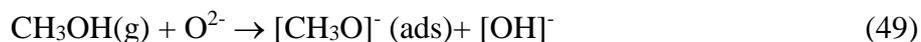
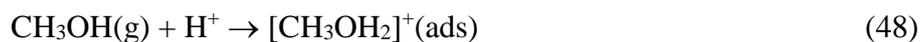


Figura 4.13: Perfis de TPR do catalisador Co-ZSM-5 após diferentes tratamentos.

Está bem relatado na literatura a formação de espécies ativas de oxigênio superficiais, os “Oxigênios α ”, como espécies oxidantes muito ativas (PARRES-ESCLAPEZ *et al.*, 2010; OBALOVÁ *et al.*, 2006). De acordo com a literatura, a desidratação do metanol para a produção de DME pode seguir um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood ou de Eley-Rideal), sobre pares de sítios ácido de Bronsted – básico de Lewis em que tanto a água quanto o DME atuam como inibidores (AZIZI *et al.*, 2014; TAVAN *et al.*, 2013; TAKEGUCHI, *et al.*, 2000). Por outro lado, de acordo com diferentes estudos, DME é formado sobre sítios ácidos moderados a fracos, enquanto os sítios ácidos fortes levam preferencialmente à formação de coque (JIN *et al.*, 2007).

Com base no exposto, a desidratação do metanol envolve a abstração do grupo OH de uma molécula de metanol sobre um sítio ácido de Brønsted moderado sobre o catalisador Co-ZSM-5, gerando um grupo metila adsorvido e liberando uma molécula de água. A metila adsorvida reage então com um grupo metóxi resultante da abstração de um próton de outra molécula de metanol, formando o DME (Equação 48 – 50) (BANDIERA e NACCACHE, 1991).



Portanto, o enriquecimento da superfície com sítios eletronegativos, como os oxigênios – α , favorece a formação dos grupos metóxi, por vez sua favorecendo a reação. Tendo em vista ainda que a presença desses sítios é mais significativa em temperaturas moderadas e os maiores rendimentos a DME foram também observados nessa faixa de temperatura (<330 °C). Adicionalmente, cabe destacar o duplo papel do cobalto adicionado ao zeólito H-ZSM-5, de moderador da acidez do catalisador (Figura 4.6 e Tabela 4.1) e centro redox para a decomposição do N₂O (Figura 4.8).

No entanto, estudos mais detalhados por DRIFTS *in operando* são necessários para confirmar os resultados preliminares aqui apresentados.

4 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados mostraram que a presença de cobalto no catalisador tem ação moderadora da força ácida do suporte e na decomposição do N₂O.

Foi demonstrado que o N₂O atua na remoção dos depósitos de carbono evitando o coqueamento intensivo do catalisador. Por outro lado, a formação de espécies de oxigênio superficiais devidos a decomposição N₂O gerou um maior número de sítios básicos (ou densidade de carga) moderados, contribuindo para a formação seletiva do DME.

É importante destacar que estes resultados são inéditos e trará importantes avanços para a catálise.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram desenvolvidos catalisadores óxidos básicos derivados de HDLs do tipo espinélios ativos e seletivos na decomposição do N_2O e na oxidação seletiva de metanol assistida por N_2O para produção de formaldeído, contribuindo para a remoção simultânea dos gases estufa (N_2O), resultando em compostos de maior valor agregado que são considerados “blocos de construção” (*building blocks*) na indústria química.

Para a reação básica, os resultados sugerem que a reação global ocorre com uma combinação de caminhos de reação catalisados por sítios redox e básicos, e que o N_2O auxilia a conversão do metanol em formaldeído.

A sinergia Co/Ce favoreceu a oxidação das espécies superficiais com rendimentos maiores a CO e CO_2 , contribuindo para o consumo dos oxigênios ativados na superfície. Entretanto, ocorreu melhor conversão do N_2O em baixas temperaturas e favoreceu as reações de desidrogenação nos catalisadores contendo Mg, provavelmente porque a oxidação do metanol competiu pelos sítios que geraram os oxigênios ativos da superfície.

Na catálise ácida, a contribuição do N_2O durante a reação de desidratação do metanol foi essencial porque os sítios resultantes da decomposição do N_2O contribuíram para a reação de desidratação do metanol. Devido ao enriquecimento de oxigênios – α superficiais que favoreceram a formação dos grupos metóxi.

O N_2O ganhou destaque pela atuação como oxidante para remoção dos depósitos de carbono formados durante a reação de desidratação do metanol, evitando o coqueamento intensivo do catalisador.

Em geral, a relevância deste trabalho está em usar o óxido nitroso (N_2O), que é um poluente ambiental e que contribui para o efeito estufa e a destruição do ozônio na estratosfera e aplicá-lo como agente oxidante em processos industriais na catálise ácida e/ou básica para produção de produtos de importância econômica, ambientalmente mais limpos.

Este trabalho trouxe novidade e ineditismo dentro da catálise básica no processo de oxidação do metanol a formaldeído e na catálise ácida para o processo de desidratação do metanol a dimetil éter. Em ambos os casos ainda não havia sido descrito nada na literatura com o uso do N_2O para assistir as reações supracitadas.

ETAPAS FUTURAS

Como forma de complemento ou até mesmo o desenvolvimento de novos projetos pode-se ainda:

- Investigar outras composições de catalisadores ativos na oxidação e desidratação seletiva do metanol assistidas por N_2O .
- Realizar estudos mecanísticos por DRIFTS – Reações por DRIFTS de decomposição de N_2O para investigar as condições que favoreçam a formação de oxigênio- α e, conseqüentemente, a oxidação e desidratação do metano.
- Estudar a influência da presença de CO , CO_2 , O_2 , NO e H_2O sobre a atividade catalítica.
- Ampliar os estudos sobre os processos de desativação e regeneração dos catalisadores.

REFERÊNCIAS

- ABOUL-FOTOUH, S. M. K. Production of dimethylether (DME) as a clean fuel using sonochemically prepared CuO and/or ZnO-modified γ -alumina catalysts, *J. of Fuel Chem. and Technology*, 42(3): 350–356, 2014.
- ABU-ZIED, B.M.; SOLIMAN, S.A.; ABDELLAH, S.E. Enhanced direct N₂O decomposition over Cu_xCo_{1-x}Co₂O₄ (0.0 ≤ x ≤ 1.0) spinel-oxide catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014.
- ADACHI, Y. et al., Effective utilization of remote coal through dimethyl ether synthesis, *Fuel*, 79, (3-4), 229-234, 2000.
- ADKINS, H.; PETERSON, W. R. The oxidation of metanol with air over iron, molybdenum, and iron-molybdenum oxides. *J. Am. Chem. Soc.* 53(1) 1512-20, 1931.
- AGUAYO, A. T. et al., Kinetic Modeling of Dimethyl Ether Synthesis in a Single Step on a CuO-ZnO-Al₂O₃/ γ -Al₂O₃ Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Research*, 46, 5522-5530, 2007.
- AMROUSSE, R.; KATSUMI, T. Substituted ferrite M_xFe_{1-x}Fe₂O₄ (M=Mn, Zn) catalysts for N₂O catalytic decomposition processes. *Catalysis Communications* 26, 194–198, 2012.
- ANP - <http://www.anp.gov.br/> - Acessado em 22 de maio de 2019.
- ARMENTA et al., Highly selective CuO/ γ - Al₂O₃ catalyst promoted with hematite for efficient methanol dehydration to dimethyl ether. *Int. j. of Hydrogen Energy*, 43, 6551 – 6560, 2018.
- ARMOR, J.N. Catalytic reduction of nitrogen oxides with methane in the presence of excess oxygen: a review. *Catalysis Today* 26, 147-158, 1995.
- ASLAM, W. *et al.* Selective synthesis of linear alkylbenzene by alkylation of benzene with 1-dodecene over desilicated zeolites. *Catalysis Today*, 227, 187–197, 2014.
- Associação Brasileira de Química – ABIQUIM (acessado em 13 de janeiro de 2019), <https://www.abiquim.org.br/>
- AZIZI, Z. et al., Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges, *Chemical Engineering and Processing*, 82,150–172, 2014.
- BADLANI, M.; WACHS, I.E. Methanol: A “Smart” Chemical Probe Molecule, *Catal. Lett.* 75, 137–149, 2001.
- BAI, Z. et al. Process simulation of dimethyl ether synthesis via methanol vapor phase dehydration. *Polish Journal of Chemical Technology*, v.15, p. 122-127, 2013.
- BALSAMO, N. et al., Synthesis and Characterization of Metal Mixed Oxides from Layered Double Hydroxides, *Procedia Mat. Science*, 1, 506 – 513, 2012.
- BANDIERA, J.; NACCACHE, C. Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: Model with acid and basic active centres, *Applied Catalysis*, 69, 139-148, 1991.
- BELLERT, D. et al., Reply to the Comment on “The binding energy of Ni⁺ · (N₂O). *Chemical Physics Letters*, 247, 4–6, 614-615, 1995.
- BEN BOUBAKER H. et al., Effect of the preparative variables on the acidity and reactivity of Co-ZSM-5 catalysts in ethylene ammoxidation, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 154, 2655-2660, 2004.
- BEN-DANIEL, R.; Neumann, R. Activation of Nitrous Oxide and Selective Oxidation of Alcohols and Alkylarenes Catalyzed by the [PV₂Mo₁₀O₄₀]⁵⁻ Polyoxometalate Ion. *Angew. Chem. Int. Ed.* 42, No. 1, 2003.
- BESTE, A.; OVERBURY, S. H. Dehydrogenation of methanol to formaldehyde catalyzed by pristine and defective ceria surfaces. *Phys. Chem*, 18, 9990—9998, 2016.

- BEZNIS, N. V.; WECKHUYSEN, B. M.; BITTER J. H. Partial Oxidation of Methane Over Co-ZSM-5: Tuning the Oxygenate Selectivity by Altering the Preparation Route, *Catal Lett.* 136, 52–56, 2010.
- BIN, F. et al., Structural Characterization and Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides with Ammonia: A Comparison between Co/ZSM-5 and Co/SBA-15. *J. Phys. Chemistry C*, 116, 26262–26274, 2012.
- BORÓN, P. *et al.* Effect of Co content on the catalytic activity of CoSiBEA zeolites in N₂O decomposition and SCR of NO with ammonia. *Catalysis Today* 258, 507–517, 2015.
- BORTOLI, M. *et al.* Nitrous oxide emission in the biological nitrogen removal process *Eng Sanit Ambient*, 17, 1- 6, 2012.
- BRANCO, J. B. *et al.* Light hydrocarbons production over bimetallic calcium–actinideoxide catalysts using N₂O as oxidant. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2014.
- BRANDENBERGER, S. et al., The role of Bronsted acidity in the selective catalytic reduction of NO with ammonia over Fe-ZSM-5. *J. Catalysis*, 357, 42–50, 2009.
- BRIAND, L.E.; HIRT, A.M.; WACHS, L.E. J. Quantitative Determination of the Number of Surface Active Sites and the Turnover Frequencies for Methanol Oxidation over Metal Oxide Catalysts: Application to Bulk Metal Molybdates and Pure Metal Oxide Catalysts, *J. of Catal.* 202 , 268–278, 2001.
- BULÁNEK, R et al., Oxidation of propane with oxygen and/or nitrous oxide over Fe-ZSM-5 with low iron concentrations, *Applied Catalysis A-General*, 264, 13-22, 2004.
- Cai W.J. et al. Reforming of CH₄ with CO₂ over Co/Mg–Al oxide catalyst, *Chinese Chemical Letters*, v. 24, p. 777–779, 2013.
- CARVALHO, K. T. G.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. ZSM-12 zeolites: Synthesis by using a soft template and textural, acid and catalytic properties Microporous–mesoporous. *Catalysis Today*, v. 243, p. 92–102, 2015.
- CATIZZONE, E. et al., Ferrierite vs. γ -Al₂O₃: The superiority of zeolites in terms of water-resistance in vapour-phase dehydration of methanol to dimethyl ether. *Journal of Energy Chemistry* 30, 162–169, 2019.
- CAVANI F.; TRIFIRB, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anlonlc clays: preparation, properties and applications. *Catalyst Today*, 11, 173-301, 1991.
- CENTI, G. *et al.* Characterization and reactivity of Fe-[Al,B]MFI catalysts for benzene hydroxylation with N₂O. *Applied Catalysis A: General*, 307, 30-41, 2006.
- CHEN, X-M. et al., In situ DRIFTS study on the partial oxidation of ethylene over Co-ZSM-5 catalyst, *Catal. Communications* 10, 428–432, 2009.
- CHENG, H. *et al.* N₂O decomposition over K-promoted Co-Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89, 391-397, 2009.
- CHIMENTÃO, R. J. Propene epoxidation by nitrous oxide over Au–Cu/TiO₂ alloy catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*. 2007.
- CHMIELARZ *et al.*, Influence of Cu, Co and Ni cations incorporated in brucite-type layers on thermal behaviour of hydrotalcites and reducibility of the derived mixed oxide systems. *Thermochimica Acta*, 395, 1–2, 225-236, January, 2002.
- CHOI, M.; NA, K.; KIM, J.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O.; RYOO, R. Stable single-unit-cell nanosheets of zeolite MFI as active and long-lived catalysts. *Nature*, 461, 246–249, 2009.
- CLAUSEN, L. R. et al., Thermodynamic analysis of small-scale dimethyl ether (DME) and metanol plants based on the efficient two-stage gasifier. *Energy* 36, 5805-5814, 2011.
- COZZOLINO, M et al., Kinetics of the oxidative dehydrogenation (ODH) of methanol to formaldehyde by supported vanadium-based nanocatalysts, *CATALYSIS TODAY*, 128,(3-4), 191-200, 2007.

- CREPALDI, E. L.; VALIN, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. QUÍMICA NOVA, 21(3), 1998.
- CRUZ, da R.S., Mascarenhas A.J.S., Andrade, H.M.C.. Co-ZSM-5 catalysts for N₂O decomposition. Applied Catalysis B: Environmental 18, 223-231, 1998.
- CÜRDANELI, P. E.; ÖZKAR, S. Ruthenium(III) ion-exchanged zeolite Y as highly active and reusable catalyst in decomposition of nitrous oxide to sole nitrogen and oxygen, Microp. and Meso. Materials, 196, 51-58, 2014.
- DANDL, D.; EMIG, G. Mechanistic approach for the kinetics of the decomposition of nitrous oxide over calcined hydrotalcites. Applied Catalysis A: General 168, 261-268, 1998.
- DAVIDSON, E. A., KANTER, D. Inventories and scenarios of nitrous oxide emissions. Environmental Research Letters, 9 105012, 2014.
- DE ROY, A. et al. Anionic clays: trends in pillaring chemistry. In: OCCELLI, M.; ROBSON, H. (Ed.). Expanded clays and other microporous solids. New York: Springer Science. Chap. 7, p. 108-169. (Synthesis of microporous materials, v. 2), 1992.
- DENG, X.; SORESCU, D. C.; LEE, J. Methanol Oxidation to Formaldehyde Promoted at the Step Sites of Ultrathin ZnO. J. Top Catal. 61: 499, 2018.
- Di SERIO, M. et al., Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalyst, Ind. Eng. Chem. Res. 45, 3009-3014, 2006.
- Di STANISLAO, M. et al. Green Fuel Synthesis via Reactive Distillation, Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 94. SPFG, 1-8, 2007.
- DIERCKS, N.R.; ESSIG, O.M.; MAROSI, L.L. Preparation of formaldehyde by oxidative dehydrogenation of methanol in the presence of dinitrogen oxide, U.S. Patent 5,401,884, 1995.
- DOU, J.; TANG, Y.; NIE, L. Complete oxidation of methane on Co₃O₄/CeO₂ nanocomposite: A synergic effect. Catal. Today, 311, 48-55, 2018.
- DZIEMBAJ, R.; ZAITZ, M.M.; RUTKOWSKA, M. Nanostructured Co-Ce-O systems for catalytic decomposition of N₂O. Catal Today, 191:121-124, 2012.
- FEITKNECHT, W.; GERBER, M. Helvetica Chim. Acta, 25, 131-137, 1942.
- FELLAH, M. F. Direct oxidation of methanol to formaldehyde by N₂O on [Fe]¹⁺ and [FeO]¹⁺ sites in Fe-ZSM-5 zeolite: A density functional theory study. Journal of Catalysis, v. 282, p. 191-200, 2011.
- FERENCZ, Z. et al., Mechanochemical synthesis and intercalation of Ca(II)Fe(III)-layered double hydroxides, J. OF SOLID STATE CHEMISTRY, 233, 236-243, 2016,.
- FIRESTONE M. K.; DAVIDSON E. A. Microbiological basis of NO and N₂O production and consumption in soil Exchange of Trace Gases between Terrestrial Ecosystems and the Atmosphere ed M O Andreae and D S Schimel (New York: Wiley), 1989.
- FLANIGEN, E. M. Zeolites and Molecular Sieves: An Historical Perspective. In: BEKKUM, H.; FLANIGEN, E. M. V.; JACOBS P. A.; JANSEN, J. C. Introduction to Zeolite Science and Practice: [S. l.]: Elsevier, 2001. p. 11-35. (Studies in Surface Science and Catalysis, 137)
- FORANO, C et al., Layered double hydroxides. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G (Ed.). Handbook of clay Science: developments in clay Science. v. 1, Oxford: Elsevier, Cap. 13.1, p. 1021 - 1094, 2006.
- FU, et al., Surface acidity and the dehydration of methanol to dimethyl ether, Thermochem. Acta, 434, 22-26, 2005.
- GENNEQUIN, C., SIFFERT, S., COUSIN, R., et al. Co-Mg-Al Hydrotalcite Precursors for Catalytic Total Oxidation of Volatile Organic Compounds. Topics in Catalysis, 52, 482-491, 2009.

- GRANGER, P.; PARVULESCU, V. I.; KALIAGUINE, S. et al. *Perovskites and Related Mixed Oxides: Concepts and Applications*. Ed WILEY 1056, fevereiro, 2016.
- GRZYBEK, G.; STELMACHOWSKI, P.; GUDYKA, S. et al., Strong dispersion effect of cobalt spinel active phase spread over ceria for catalytic N₂O decomposition: The role of the interface periphery, *Appl Catal. B-Environ* 180: 622–629, 2016.
- GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. *Zeólito: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise*; 1a ed., Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2004.
- GÜNTHER, R., DISTELDORF, W., GAMER, A.O., et al. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim, vol. Chapter 4, 2012.
- HADER, R. N. et al. Formaldehyde from metanol. *Industrial and engineering chemistry*, V 44, 1508 – 1518, 1952.
- HASSANPOUR, S.; YARIPOUR, F. TAGHIZADEH, M. Performance of modified H-ZSM-5 zeolite for dehydration of methanol to dimethyl ether, *Fuel Processing Technology*, 91, 1212–1221, 2010.
- HELLIER, P. et al., VO_x/Fe₂O₃ Shell–Core Catalysts for the Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde. *Top Catal.* 61, 357, 2018.
- HENSEN, E. J. M *et al.* Selective oxidation of benzene to phenol with nitrous oxide over MFI zeolites.1. On the role of iron and aluminum. *Journal of Catalysis*. 2005.
- HOSSEININEJAD, S.; AFACAN, A.; HAYES, R.E. Catalytic and kinetic study of methanol dehydration to dimethyl ether. *Che. Eng. research and design*, 90, 825–833, 2012.
- HOUSE, M. P.; SHANNON, M. D.; BOWKER, M. Surface Segregation in Iron Molybdate Catalysts. *Catal Lett* 122:210–213, 2008.
- HOUSE, M.P. *et al.*, Effect of varying the cation ratio within iron molybdate catalysts for the selective oxidation of methanol, *J. Phys. Chem. C*, 112, 4333-4341, 2008.
- HUANG, C. *et al.* Hydroxyapatite-supported rhodium catalysts for N₂O decomposition. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 400, 90–94, 2015.
- ICSD. Inorganic Structure Database. Available at: (Acessado em 12 de março de 2018).
- Iglesias, A H. et al., Structural and thermal properties of Co–Cu–Fe hydrotalcite-like compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 178, 142–152, 2005.
- IHS MARKIT, <https://ihsmarkit.com/index.html> - Acessado em 22 de maio de 2019.
- IIAIK, A. et al. Reactive and functionalized LDH fillers for polymer. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 69, p. 1362-1366, 2008.
- IPCC, 2014: *Climate Change 2014: Synthesis Report*. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 KHAN, et al. Partial oxidation of methane with nitrous oxide forms synthesis gas over cobalt exchanged ZSM-5. *Catalysis Communications*, 53, 42–46, 2014.
- IVANOV, D. V. et al., Effect of surface decoration with LaSrFeO₄ on oxygen mobility and catalytic activity of La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-δ} in high-temperature N₂O decomposition, methane combustion and ammonia oxidation, *Applied Catalysis A: General*, 457, 42-51, 2013.
- IWANEK, E; KRAWCZYK, K.; PETRYK, J.; Direct nitrous oxide decomposition with CoO_x-CeO₂ catalysts. *Appl Catal B-Environ* 106:416–422, 2011.
- IZA - International Zeolite Association (Acessado em 27 de maio de 2019) <http://america.iza-structure.org/IZA-SC/framework.php?STC=MFI>
- JABŁOŃSKA. M. et al., Understanding the origins of N₂O decomposition activity in Mn(Fe)CoAlO_x hydrotalcite derived mixed metal oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 66-75, 2019.

- JAMES, O.O.; MAITY, S.; PET, J. Temperature programme reduction (TPR) studies of cobalt phases in γ -alumina supported cobalt catalysts, *Technol. Altern. Fuels* 7, 1-12, 2016.
- JIANG, D.E. e DAI, S The role of low-coordinate oxygen on $\text{Co}_3\text{O}_4(110)$ in catalytic CO oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 978–984, 2011.
- JIN, D. et al., Dimethyl ether synthesis via methanol and syngas over rare Earth metals modified zeolite Y and dual Cu–Mn–Zn catalysts. *Fuel*, 86, 2707–2713, 2007.
- Kanezaki E., Preparation of layered double hydroxides, *Interface Science and Technology* v.1, 345–373, 2004.
- KANG, SUK-HWAN; BAE, JONG WOOK; KIM, HYO-SIK; et al., Enhanced Catalytic Performance for Dimethyl Ether Synthesis from Syngas with the Addition of Zr or Ga on a Cu-ZnO- $\text{Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Bifunctional Catalyst, *ENERGY & FUELS*, 24, (2), 804-810, 2010.
- KANNAN, S. Decomposition of nitrous oxide over the catalysts derived from hydrotalcite-like compounds. *Applied Clay Science* 13, 347–362, 1998.
- KANNAN, S.; SWAMY, C.S. Catalytic decomposition of nitrous oxide on “in situ” generated thermally calcined hydrotalcites. *Appld Catalyst B Environmental*, 3, 109-116, 1994.
- KAPTEIJN, F. et al. Kinetic analysis of the decomposition of nitrous over ZSM-5 catalysts. *Journal Catalysis* 45, 256, 1997.
- KENTARO, H. *et al.* Nitrous Oxide Oxidation of Secondary and Benzylic Alcohols Using Ruthenium Complex Catalyst. *Chemistry Letters*. 2001.
- KHAN, N. A. et al., Partial oxidation of methane with nitrous oxide forms synthesis gas over cobalt exchanged ZSM-5. *Catalysis Communications* 53, 42–46, 2014.
- KHANDAN, N. et al., Determining an optimum catalyst for liquid-phase dehydration of methanol to dimethyl ether, *APPLIED CATALYSIS A-GENERAL*, 349, (1-2), 6-12, 2008.
- KIM, T. W.; SAHIMI, M.; TSOTSIS, T.T. *Industrial Engineer Chemistry*, 49. 5794-5801, 2009.
- KISS, A. SUSZWALAK, D. J.-P.C. Innovative dimethyl ether synthesis in a reactive dividing-wall column. *Computers and Chemical Engineering*, v. 38, p. 74-81, 2012.
- KLYUSHINA, A. *et al.* Effect of preparation method on catalytic properties of Co-Mn-Al mixed oxides for N_2O decomposition. *J. of Mol. Cat. A: Chemical*, 2016.
- KOEKKOEK, A.J.J. *et al.* Catalytic performance of sheet-like Fe/ZSM-5 zeolites for the selective oxidation of benzene with nitrous oxide. *Journal of Catalysis*, 299, 81-89, 2013.
- KOMVOKIS, V. *et al.* Catalytic decomposition of N_2O over highly active supported Ru nanoparticles (≤ 3 nm) prepared by chemical reduction with ethylene glycol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011.
- KONG, LT et al., Green and rapid synthesis of iron molybdate catalyst by mechanochemistry and their catalytic performance for the oxidation of methanol to formaldehyde. *Chemical Engineering Journal*, 364, 390-400, May 2019.
- KONSOLAKIS, M., CARABINEIRO, S. A. C., MARNELLOS, G. E. et al. Effect of cobalt loading on the solid state properties and ethyl acetate oxidation performance of cobalt-cerium mixed oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 496, p. 141-149, 2017.
- KOVANDA *et al.*, Mixed oxides obtained from Co and Mn containing layered double hydroxides: Preparation, characterization, and catalytic properties, *Journal of Solid State Chemistry* 179, 812–823, 2006.
- KUSTOV, L. *et al.* Selective oxidation of aromatic compounds on zeolites using N_2O as a mild oxidant. A new approach to design active sites *Catalysis Today*. 2000.

- LADERA, R. et al., Supported niobium catalysts for metanol dehydration to dimethylether: FTIR studies of acid properties. *Catalysis Today*, 192, 136–143, 2012.
- LAUNAY, H. et al., Vanadium species in new catalysts for the selective oxidation of methane to formaldehyde: Specificity and molecular structure dynamics with water. *J. Catal.* 246, 390–398, 2007.
- LEE, S J.; RYU, I S.; KIM, B M.; MOON, S H. A review of the current application of N₂O emission reduction in CDM projects *Int. J. Greenh. Gas. Con.* 5 167–76, 2011.
- LEOFANTIA, G. *et al.*, Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today* 41, 207-219, 1998.
- LI, E.; RUDOLPH, V. Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel over MgO-Functionalized Mesoporous Catalysts. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 145-9, 2008.
- LI, L. *et al.* Improved performance of hierarchical Fe-ZSM-5 in the direct oxidation of benzene to phenol by N₂O. *Microporous and Mesoporous Materials*, 227, 252-257, 2016.
- LI, L. et al., Iron-exchanged FAU zeolites: Preparation, characterization and catalytic properties for N₂O decomposition, *Applied Catalysis A: General*, 344, 131–141, 2008.
- LI, Y.; ARMOR, J. N. Selective reduction of NO_x by methane on Co-Ferrierite. *J. of Catalysis* 150, 376 – 387, 1994.
- LIANG, Y. et al., Catalytic decomposition of N₂O over M_xCo_{1-x}Co₂O₄ (M = Ni, Mg) spinel oxides. *Applied Catalysis B* 45, 85, 2003.
- LIM S. et al., Synthesis and Characterization of Highly Ordered Co-MCM-41 for Production of Aligned Single Walled Carbon Nanotubes (SWNT) *J. Phys. Chem. B* 107, 11048-1056, 2003.
- LIM, J.B. et al., Direct N₂O decomposition over iron-substituted small-pore zeolites with different pore topologies, *Applied Catal. B: Environmental*, 243, 750-759, 2019.
- LIN T. J.; MENG, X.; SHI, LI. Ni-exchanged Y-zeolite: An efficient heterogeneous catalyst for acetylene hydrocarboxylation. *Applied Catalysis A: General*, 485, 163-171, 2014.
- LIU, N. *et al.* Comparative study on the direct decomposition of nitrous oxide over M (Fe, Co, Cu)–BEA zeolites. *Journal of Catalysis* 294, 99–112, 2012.
- LIU, X. et al., Theoretical study of N₂O decomposition mechanism over binuclear Cu-ZSM-5 zeolites. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 396, 181–187, 2015.
- LUO, J., MENG, M., QIAN, Y. et al. A mesoporous oxidation catalyst La–Co–Ce–O prepared by citric acid complexation and organic template decomposition method. *Catal Letters*, 116: 50, 2007.
- MANASSE, E.; *Atti Soc. toscana Science Nat.*, 24, 92, 1915.
- MARTÍNEZ-HERNÁNDEZ A.; FUENTES, G. A. *Applied Catalysis B: Environmental*, 57, 167-174, 2005
- MASCARENHAS, A.J.S. ANDRADE, H.M.C. Effects of additional gases on the catalytic decomposition of N₂O over Cu-ZSM-5, *React. Kinet. Catal. Lett.* 64, 215–220, 1998.
- MASCOLO, G.; MASCOLO, M. C. On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the "memory effect, *MICROP. AND MESOP. MATERIALS*, 214, 246-248, 2015.
- MASIH et al., Low-temperature methanol dehydration to dimethyl ether over various small-pore zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 217, 2017, 247-255.
- MATUBAYASI, N.; NAKAHARA, M. Hydrothermal reactions of formaldehyde and formic acid: free-energy analysis of equilibrium. *The J. of Chem. Physics*, 122, 2005.
- MENG, T.; REN, N.; ZHEN, M. Effect of copper precursors on the catalytic performance of Cu-ZSM-5 catalysts in N₂O decomposition. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26, 1051-1058, 2018.

- MHAMDI, M.; SIHEM, K-Z.; ABDELHAMID G. Influence of the Co/Al ratio and the temperature of thermal treatment on cobalt speciation and catalytic properties of Co-ZSM-5 prepared by solid-state ion Exchange, *APPLIED CATALYSIS A-GENERAL*, 337, 39-47, 2008.
- MI, J., et al., Effect of Ce modification on the structural and catalytic property of Co-Mo/Mg(Al)O catalyst for water-gas shift reaction. *Applied Catalysis A: General*, v. 553, p. 36-42, 2018.
- MI, J., LAN, Z., CHEN, J., et al. MgAl-LDO mixed oxide derived from layered double hydroxide: A potential support for CoMo sulfur-resistant water-gas shift catalyst. *Catalysis Communications*, v. 78, p. 44-47, 2016.
- MIGLIORI, M., et al. Kinect analysis of methanol to dimethyl ether reaction over h-mfi catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53, 38, 14885-14891, 2014.
- MILLAR, G. J.; COLLINS, M. Industrial Production of Formaldehyde Using Polycrystalline Silver Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 33, 9247-9265, 2017.
- MORADI, G. R.; NOSRATI, S. YARIPOR, F. Effect of the hybrid catalysts preparation method upon direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas. *Catalysis Communications*, 8, 598-606, 2007.
- Moreno, H. et al. IR characteristics of hydrotalcite-like compounds, *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 12, p. 34-38, 1985.
- MOROZOV, L. N. et al., Variation of the activity of CuO·ZnO·K₂O/SiO₂ catalysts during generation in dehydrogenation of methanol to formaldehyde. *Russ J Appl Chem.* 89: 1274, 2016.
- NAVARRO, R. *et al.* Direct hydroxylation of benzene to phenol by nitrous oxide on amorphous aluminium-iron binary phosphates. *Applied Catalysis A: General*. 2014
- NIKOLENKO, N.V.; KOZHEVNIKOV, I.V.; KOSTYNIUK, A.O. et al. Preparation of iron molybdate catalysts for methanol to formaldehyde oxidation based on ammonium molybdoferate(II) precursor. *Journal of Saudi Chemical Society* 22, 372-379, 2018.
- OBALOVÁ, et al., Effect of Mn/Al ratio in Co-Mn-Al mixed oxide catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors on catalytic decomposition of N₂O, *Catalysis Today*, 119, (1-4), 233-238, 2007.
- OBALOVÁ, et al., Structure-activity relationship in the N₂O decomposition over Ni-(Mg)-Al and Ni-(Mg)-Mn mixed oxides prepared from hydrotalcite-like precursors. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 248, 210-219, 2006.
- OBALOVÁ, L. *et al.* Catalytic decomposition of nitrous oxide over catalysts prepared from Co/Mg-Mn/Al hydrotalcite-like compounds. *Applied Catalysis B: Environmental* 60, 289-297, 2005.
- OBALOVA, L.; FÍLA, V. Kinetic analysis of N₂O decomposition over calcined hydrotalcites, *App. Catal. B-Environmental*, 70, (1-4), 353-359, 2007).
- OTSUKA K.; NAKAJIMA, T. Partial Oxidation of Methane Over Rare Earth Metal Oxides Using N₂O and O₂ as Oxidants. *Inorg. Chimica Acta*, 120, L21-L28 1.21, 1986.
- OTSUKA, K.; WANG, Ye. Direct conversion of methane into oxygenates. *Applied Catalysis A: General* 222, 145-161, 2001.
- PACHATOURIDOU, E. *et al.* Nitrous oxide decomposition over Al₂O₃ supported noble metals (Pt, Pd, Ir): Effect of metal loading and feed composition. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3, 815-821, 2015.
- PACULTOVÁ, K. *et al.* Supported Co-Mn-Al mixed oxides as catalysts for N₂O decomposition. *C. R. Chimie* 18, 1114-1122, 2015.
- PARFENOV, M. V. et al., *Quasicatalytic* and catalytic oxidation of methane to methanol by nitrous oxide over FeZSM-5 zeolite. *Journal of Catalysis* 318, 14-21, 2014.
- PARK, K. *et al.* Direct activation of CH₄ to oxygenates and unsaturated hydrocarbons using N₂O on Fe-modified zeolites. *Journal of Molecular Catalysis*. 2017.

- PARK, S. H.; LEE, C. S.; Review: Applicability of dimethyl ether (DME) in a compression ignition engine as an alternative fuel. *Energy Conversion and Management*, 86, 848–863, 2014.
- PARMON, V. N. *et al.*. Nitrous oxide in oxidation chemistry and catalysis: application and production. *Catalysis Today* 100, 115–131, 2005.
- PARRES-ESCLAPEZ, S. *et al.* Study by isotopic gases and in situ spectroscopies (DRIFTS, XPS and Raman) of the N₂O decomposition mechanism on Rh/CeO₂ and Rh/c-Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis* 276, 390–401, 2010.
- PEREZ-RAMIREZ, J. *et al.* Impact of the preparation method and iron impurities in Fe-ZSM-5 zeolites for propylene production via oxidative dehydrogenation of propane with N₂O. *Applied Catalysis*. 2005.
- PÉREZ-RAMÍREZ, J. E. GALLARDO-LLAMAS, A. N₂O-mediated propane oxidative dehydrogenation over steam-activated iron zeolites. *Journal of Catalysis*. 2004.
- PEREZ-RAMIREZ, J. *et al.* Structural promotion and stabilizing effect of Mg in the catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined hydrotalcite-like compounds. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 23, p. 59–72, 1999.
- PEREZ-RAMIREZ, J.; KAPTEJN, F.; MOULIJN, J.A. High activity and stability of the Rh-free Co-based ex-hydrotalcite containing Pd in the catalytic decomposition of N₂O. *Catal. Lett.* 60, 133–138. 1999.
- PIRUTKO, L. V. *et al.* Oxidation of benzene to phenol by nitrous oxide - Activity of iron in zeolite matrices of various composition, *Applied Catalysis A-General*, 227, 143-157, 2012.
- PIRUTKO, L. V. *et al.* The role of α -sites in N₂O decomposition over FeZSM-5. Comparison with the oxidation of benzene to phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 91,174-179, 2009.
- PLÍVIA, J. Molecular Constants of Nitrous Oxide, ¹⁴N₂¹⁶O. *J. of mol. Spectroscopy* 27, 461 – 488, 1968.
- PRINETTO, F. *et al.* Microporous and mesoporous materials, 39, 229-247, 2000. Special Issue. *Appl. Clay Sci.*, 48, pp. 1–290. 2010.
- RAMACHANDRAN, R. *et al.*, Investigations on structural, optical and magnetic properties of solution-combustion-synthesized nanocrystalline iron molybdate. *Bull. Mater. Sci.*, 40 (1), 87-92, 2017.
- RAO, V.N.M.; ZIEMECKI, S.B. Process for oxidation of methanol to formaldehyde with nitrous oxide U.S. Patent 4, 233, 248, 1980.
- RASHID, H. *et al.*, A selective catalyst for methanol conversion into light olefin with a high propylene to ethylene ratio, *Korean J Chem Eng*, 1- 6, 2016.
- RAUN *et al.*, Modeling of molybdenum transport and pressure drop increase in fixed bed reactors used for selective oxidation of methanol to formaldehyde using iron molybdate catalysts. *Chemical Engineering Science*. 202, 20, 347-356, July 2019.
- REUSS, G. *et al.* Formaldehyde in: *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*., 5 ed. New York, VHC, VA11, 619-651, 1991.
- REUSS, G.; DISTELDORF, W.; GAMER, A. O.; HILT, A. Formaldehyde in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 5a. ed., VHC: New York, 1994.
- RIBEIRO R. *Zeolites: Science and Technology*. Book NATO ASI Series, V.80, 1984
- Ribet, S. *et al.* Synthesis and Activation of Co–Mg–Al Layered Double Hydroxides. *Journal of Solid State Chemistry*, volume 142, p. 382–392, 1999.
- RUSSO, N. *et al.* N₂O catalytic decomposition over various spinel-type oxides. *Catalysis Today* 119, 228–232, 2007.

- RUTKOWSKA, M. *et al.* Hierarchical Fe-, Cu- and Co-Beta zeolites obtained by mesotemplate-free method. Part I: Synthesis and catalytic activity in N₂O decomposition. *Microporous and Mesoporous Materials* 209, 54–65, 2015.
- RUTKOWSKA, M.; *et al.* Iron exchanged ZSM-5 and Y zeolites calcined at different temperatures: activity in N₂O decomposition, *Journal of Porous Materials*, 21, 91–98, 2014.
- RYDER, J.A.; CHAKRABORTY, A.K.; BELL, A.T. Density Functional Theory Study of Nitrous Oxide Decomposition over Fe- and Co-ZSM-5. *J. Phys. Chem. B*, 106, 7059-7064, 2002.
- SAID, A. EA. A.; EL-AAL, M. A. Direct dehydrogenation of methanol to anhydrous formaldehyde over Ag₂O/ γ -Al₂O₃ nanocatalysts at relatively low temperature. *Res Chem Intermed*, 43: 3205, 2017.
- SANTOS, O. S., MASCARENHAS, A. J. S., ANDRADE, H. M. C. N₂O-assisted methanol selective oxidation to formaldehyde on cobalt oxide catalysts derived from layered double hydroxides. *Catalysis Communications*, v. 113, p. 32-35, 2018.
- SAZAMA, P *et al.*, Remarkably enhanced density and specific activity of active sites in Al-rich Cu-, Fe- and Co-beta zeolites for selective catalytic reduction of NO_x, *Applied Catalysis B-Environmental*, 189, 65-74, 2016.
- SAZAMA, P *et al.*, Structure and critical function of Fe and acid sites in Fe-ZSM-5 in propane oxidative dehydrogenation with N₂O and N₂O decomposition, *Journal of Catalysis*, 299, 188-203, 2013.
- SCHMIEG, S. J. E BELTON D. N. Effect of hydrothermal aging on oxygen storage/release and activity in a commercial automotive catalyst. *App. Catal. B: Environmental* 6,127-144, 1995.
- SHAN *et al.*, Conversion of Methane to Methanol with a Bent Mono(μ -oxo)dinickel Anchored on the Internal Surfaces of Micropores. *Langmuir*, 30 (28), 8558–8569, 2014.
- SHAN, J. *et al.*, Water co-catalyzed selective dehydrogenation of methanol to formaldehyde and hydrogen. *Surface Science*. 650, 121-129, 2016.
- SHEN, Q. *et al.* High-silica nanoflower hierarchical Fe-MFI with excellent catalytic performance for N₂O decomposition, *Materials Research Bulletin*, 87, 1-5, 2017.
- SING, K. S. W. *et al.*, Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 57, No. 4, pp. 603–619, 1985.
- SMAIL *et al.*, Synthesis of Uniform Mesoporous Zeolite ZSM-5 Catalyst for Friedel-Crafts Acylation. *ChemEngineering*, 3, 35; 2019.
- SMEETS, P. J. *et al.*, Co-ZSM-5 catalysts in the decomposition of N₂O and the SCR of NO with CH₄: Influence of preparation method and cobalt loading. *Applied Catalysis B: Environmental*, 84, 505–513, 2008.
- SMITH, W.D.A. A history of nitrous oxide and oxygen anaesthesi aparti: joseph priestley to humphry davy. *Brit J. Anaesth.* 37, 790, 1965.
- SOARES, A.P.V.; PORTELA, M.F. KIENNEMANN, A. Methanol selective oxidation to formaldehyde over iron-molybdate catalysts. *Catal. Rev. Eng.*, 47 (1), 125-174, 2005.
- SOMORJAI, G. A.; KHAN, M. M. A Kinetic Study of Partial Oxidation of Methane with Nitrous Oxide on a Molybdena-Silica Catalyst. *Journal of Catalysis*. 1985.
- STELMACHOWSKI, P., MANIAK, G., KACZMARCZYK, J., *et al.* Mg and Al substituted cobalt spinels as catalysts for low temperature deN₂O—Evidence for octahedral cobalt active sites. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 146, p. 105-111, 2014.
- SUÁREZ-QUEZADA, M., ROMERO-ORTIZ, G., SUÁREZ, V. *et al.* Photodegradation of phenol using reconstructed Ce doped Zn/Al layered double hydroxides as photocatalysts. *Catalysis Today*, v. 271, p. 213–219, 2016.
- SUTTON, J. E. *et al.*, Below-Room-Temperature C–H Bond Breaking on an Inexpensive Metal Oxide: Methanol to Formaldehyde on CeO₂(111), *J. Phys. Chem. Lett.* 8, 23, 5810-5814, 2017.

- TAKEGUCHI, T. et al., Effect of the property of solid acid upon syngas-to-dimethyl ether conversion on the hybrid catalysts composed of Cu–Zn–Ga and solid acids. *Applied Catalysis A: General*, 192, 201–209, 2000.
- TANG, Y. et al., One-step hydrogenation-esterification of aldehyde and acid to ester over bifunctional Pt catalysts: A model reaction as novel route for catalytic upgrading of fast pyrolysis bio-oil, *ENERGY & FUELS*, 22, (5), 3484-3488, 2008.
- TAVAN, Y. et al., From laboratory experiments to simulation studies of methanol dehydration to produce dimethyl ether—Part I: Reaction kinetic study. *Chemical Engineering and Processing*, 73, 144–150, 2013.
- THAO, N., TRUNG H. Selective oxidation of styrene over Mg–Co–Al hydrotalcite like-catalysts using air as oxidant, *Catalysis Communications*, v. 45 p. 153–157, 2014
- THOMMES et al., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chemistry*, 87, 9-10,1051-1069, 2015.
- TIAN et al., Template-free synthesis of N-doped carbon with pillared-layered pores as bifunctional materials for supercapacitor and environmental applications, *Carbon*, 118, 98-105, 2017.
- TICHIT, et al., Decomposition processes and characterization of the surface basicity of Cl^- and CO_3^{2-} hydrotalcites, *Langmuir*, 14, 8, 2086-2091, 1998.
- TRIANAFILLIDIS et al., Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites. *Microp. and Mesop. Materials*, 47, 369-388, 2001.
- TRIFIRÒ, F. The Chemistry of Oxidation Catalysts Based on Mixed Oxides. *Catal. Today*, 41: 21, 1998.
- TROGLER, W. C. Physical properties and mechanisms of formation of nitrous oxide. *Coordination Chemistry Reviews* 187, 303-327, 1999.
- VACCARI, A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catalysis Today*, 41, 53-71, 1998.
- VISHWANATHAN *et al.*, Surface properties and catalytic activity of TiO_2 – ZrO_2 mixed oxides in dehydration of methanol to dimethyl ether. *Catalysis Letters* Vol. 96, Nos. 1–2, July 2004
- WANG *et al.*, Catalytic oxidation of vinyl chloride emissions over Co-Ce composite oxide catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 315, 392-402, 2017.
- WANG et al., Y_2O_3 promoted Co_3O_4 catalyst for catalytic decomposition of N_2O . *Molecular Catalysis*, 470, 104-111, 2019.
- WANG, J. *et al.* Catalytic decomposition of N_2O over Mg-Fe mixed oxides. *J Fuel Chem Technol*, 42(12), 1464-1469, 2014.
- WANG, L. et al. Experimental and DFT insights of BiVO_4 as an effective photocatalytic catalyst for N_2O decomposition, *Chemical Engineering Journal*, 366, 504-513, 2019.
- WANG, X., CHEN, H., SACHTLER, W. M. H. Catalytic Reduction of NO_x by Hydrocarbons over Co/ZSM-5 Catalysts Prepared with Different Methods. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 26, p. L227-L239, 2000.
- WANG, Y et al., Effect of precipitants on the catalytic activity of Co–Ce composite oxide for N_2O catalytic decomposition. *Reac Kinet Mech Cat.* 123: 707, 2018.
- WU, H. P. *et al.* N_2O decomposition over K-promoted NiAl mixed oxides derived from hydrotalcite-like compounds. *J Fuel Chem Technol*, 39(2), 115–121, 2011.
- WU, L. *et al.* Effect of CaO on the selectivity of N_2O decomposition products: A combined experimental and DFT study. *Surface Science* 651, 128–136, 2016.

- XIA, J.; MAO, D.; ZHANG, B. et al. One-step synthesis of dimethyl ether from syngas with Fe-modified zeolite ZSM-5 as dehydration catalyst, *Catal. Lett.*, 98, 2004.
- XIE, X. et al., Efficient synthesis of benzoin methyl ether catalyzed by hydrotalcite containing cobalt. *Catal. Commun.* 9, 1128–113, 2008.
- XU, et al., Review Article: Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives. *Applied Clay Science* 53, 139–150, 2011.
- XU, L., ZHANG, J., WANG, F. et al. One-step synthesis of ordered mesoporous CoAl_2O_4 spinel-based metal oxides for CO_2 reforming of CH_4 . *RSC Advances*, v. 5, p. 48256-48268, 2015.
- XUE, L. et al., Catalytic decomposition of N_2O over CeO_2 promoted Co_3O_4 spinel catalyst, *Appl. Catal. B-environmental*, 75, (3-4), 167-174, 2007.
- YAMAMOTO, T.; SHIMODA, A.. OKUHARA, T.; MISONO, M.. *Chem. Lett.* 273, 1988.
- YANG, Q.I. et al., Aluminum Fluoride Modified HZSM-5 Zeolite with Superior Performance in Synthesis of Dimethyl Ether from Methanol, *Energy Fuels*, 26, 4475–4480, 2012.
- YANG, Q.I. et al., Aluminum Fluoride Modified HZSM-5 Zeolite with Superior Performance in Synthesis of Dimethyl Ether from Methanol, *Energy Fuels*, 26, 4475–4480, 2012.
- YENTEKAKIS, L. V. *et al.* Stabilization of catalyst particles against sintering on oxide supports with high oxygen ion lability exemplified by Ir-catalyzed decomposition of N_2O . *Applied Catalysis B: Environmental* 192, 357–364, 2016.
- YU et al., Inductive effect of various seeds on the organic template-free synthesis of zeolite ZSM-5. *Cryst. Eng. Comm*, 15, 7680–7687, 2013.
- YU, H. *et al.* $\text{Pb}_0.04\text{Co}$ catalyst for n_2o decomposition in presence of impurity gases. *Applied Catalysis B: Environmental*, V 185, 110–118, 2016.
- YU, H., WANG, X., Apparent activation energies and reaction rates of N_2O decomposition via different routes over Co_3O_4 . *Catalysis Communications*, v. 106, p. 40-43, 2018.
- YUAN, Q.; ZHANG, Q.; WANG, Y. Direct conversion of methane to methyl acetate with nitrous oxide and carbon monoxide over heterogeneous catalysts containing both rhodium and iron phosphate, *J. of Catalysis*, 233, 221-233, 2005.
- YURANOV, I. *et al.* Benzene to phenol hydroxylation with N_2O over Fe-Beta and Fe-ZSM-5: Comparison of activity per Fe-site. *Applied Catalysis A: General*. 319, 128–136, 2007.
- ZAAROUR, M.; DONG, B.; NAYDENOVA, I.; RETOUX, R.; MINTOVA, S. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. *Microporous Mesoporous Mater.* 189, 11–21, 2014.
- ZAYAT, M. LEVY, D. Blue CoAl_2O_4 Particles Prepared by the Sol–Gel and Citrate–Gel Methods *Chem. Mater.* 12, 2763-2769, 2000.
- ZENG, S. *et al.* Mesoporous materials from zeolite seeds as supports for nickel tungsten sulfide active phases: Part 1. Characterization and catalytic properties in hydrocracking reactions. *Applied Catalysis A: General*, 294, 59–67, 2005.
- ZHANG, R. *et al.* $\text{M}(\text{Fe}, \text{Co})$ -BEA washcoated honeycomb cordierite for N_2O direct decomposition. *Catalysis Today*, 273, 273–285, 2016
- ZHANG, X. *et al.* Effective catalytic decomposition of nitrous oxide over highly active and stable bimetallic CoIn -mordenite zeolite. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 395, 202–209, 2014.
- ZHAO, L. *et al.* Mechanisms for the Ni^{+} -mediated oxidation of benzene to phenol by N_2O . *Chemical Physics Letters*, 463, 54-59, 2008.
- Zhao, X. et al, A novel method for synthesis of Co-Al layered double hydroxides and their conversions to mesoporous CoAl_2O_4 nanostructures for applications in adsorption removal of fluoride ions. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 201 p. 91–98, 2015.

- ZHAO, X. et al., Investigation of methanol conversion over high-Si beta zeolites and the reaction mechanism of their high propene selectivity, *Catal. Sci. Technol.*, 7, 5882-5892, 2017.
- ZHE, D. et al., Catalytic decomposition of N₂O over potassium-modified Cu-Co spinel oxides. *Journal of Fuel Chemistry Technology*, 42(2), 238-245, 2014.
- ZHEN, K. J. *et al.* Partial oxidation of methane with nitrous oxide over V₂O₅□SiO₂ catalyst. *J. Catal.* 94, 501. 1985.
- ZHEN, X.; WANG, Y. An overview of methanol as an internal combustion engine fuel. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 52, 477–493, 2015.
- ZHOU et al., Efficient Synthesis of Dimethyl Ether from Methanol in a Bifunctional Zeolite Membrane Reactor, *Angewandte Chemie Int.* 55, 12678–12682, 2016.
- ZHOU, C.H. (Ed.). *Synthetic Clay-Based Materials and Layered Double Hydroxides*: ZHU, J. et al. In situ synthesis of surfactant/silane-modified hydrotalcites. *J. Colloid. Interf. Sci.*, v. 319, p. 498- 504, 2008.
- ZHU et al., Plasma-catalytic removal of formaldehyde over Cu–Ce catalysts in a dielectric barrier discharge reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* 170-171, 293–300, 2015.
- ZHU, J. *et al.* Partial oxidation of methane by O₂ and N₂O to syngas over yttrium-stabilized ZrO₂. *Catalysis Today*, 112, 82–85, 2006.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA DURANTE O DOUTORAMENTO (2015 – 2019)

FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

2018 - Escola Brasileira de Síncrotron: Fundamentos e Aplicações. . (Carga horária: 60h).
Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, CNPEM, Campinas, Brasil.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos completos publicados em periódicos

1. MINHO, L.; BRANDAO, G. C.; SANTANA, D. A.; **O. S. SANTOS**; ANDRADE, H. M. C.; SANTOS, W. Cellulose-coated CoFe₂O₄ nanoparticles as an adsorbent for extraction and pre-concentration of bioactive compounds in vinegars. MICROCHEMICAL JOURNAL, v.147, p.102 - 111, 2019.

Palavras-chave: Spinel Nanoparticles, Biopolymer Coat, Phenolic Acids, Solid-Phase Extraction, Multivariate Optimization, HPLC-DAD

Áreas do conhecimento : Química

Referências adicionais : Inglês. Meio de divulgação: Vários. Home page: [http://https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X18315431]

2. **Oséas S. Santos**; MASCARENHAS, A. J. S.; ANDRADE, H. M. C. N₂O-assisted methanol selective oxidation to formaldehyde on cobalt oxide catalysts derived from layered double hydroxides. CATALYSIS COMMUNICATIONS, v.113, p.32 - 35, 2018.

Palavras-chave: Nitrous oxide (N₂O), Selective oxidation of methanol, Formaldehyde, Layered double hydroxides (LDH)

Áreas do conhecimento : Química, Engenharia Química

Referências adicionais : Inglês. Meio de divulgação: Vários. Home page: [http://https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736718301961]

3. NASCIMENTO, CRISTIANE C.; ANDRADE, GEORGE R.S.; **SANTOS, OSEAS S.**; NETO, ERICO TEIXEIRA; COSTA, SILVÂNIO S.L.; GIMENEZ, IARA F. Biosilica from diatomaceous earth as support to CdS-mediated photocatalysis in dry and aqueous phase. MATERIALS & DESIGN. , v.127, p.8 - 14, 2017.

Palavras-chave: Biosilica, Diatomite, CdS nanocrystals, Photocatalysis, Methylene blue

Áreas do conhecimento : Química Inorgânica

Referências adicionais : Inglês. Meio de divulgação: Meio digital. Home page: [http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127517304276][doi:10.1016/j.mates.2017.04.070]

Capítulo de livro

(aceito para publicação)

SANTOS, O. S.; OLIVEIRA, G. F.; MASCARENHAS, A.J.S.; ANDRADE, H.M.C. Oxidação seletiva do metanol a formaldeído assistida por N₂O sobre catalisador Co,Ce derivados de hidróxidos duplos lamelares. Estudos Interdisciplinares nas Ciências Exatas e da Terra e Engenharias". Ed. ATENA, setembro, 2019.

Apresentação de trabalho e palestra

1. OLIVEIRA, G. F.; **O. S. SANTOS**; MASCARENHAS, A. J. S.; ANDRADE, H. M. C. **Adsorção de compostos voláteis orgânicos clorados e não clorados sobre carvões ativados obtidos a partir de resíduos carbonáceos da produção de furfural**, 2018.

(Congresso,Apresentação de Trabalho)

Evento: XII Encontro de Catálise do Norte, Nordeste e Centro-Oeste; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Catálise

2. SANTOS, M. B.; **O. S. SANTOS**; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S. **Catalisadores Bifuncionais H,Fe-MCM-22 para conversão de metanol assistida por óxido nitroso (N₂O)**, 2018. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

XII Encontro de Catálise do Norte, Nordeste e Centro-Oeste; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Catálise

3. SANTOS, K. R.; **O. S. SANTOS**; MASCARENHAS, A. J. S.; ANDRADE, H. M. C. **DESIDRATAÇÃO SELETIVA DO METANOL A DIMETIL ÉTER ASSISTIDA POR N₂O SOBRE CATALISADORES H,Co-MCM-22**, 2018. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Evento: XII ENCAT - Encontro de Catálise Norte, Nordeste e Centro-Oeste; Inst.promotora/financiadora: SBCAT

4. **O. S. SANTOS**; OLIVEIRA, G. F.; MASCARENHAS, A. J. S.; ANDRADE, H. M. C. **OXIDAÇÃO SELETIVA DO METANOL A FORMALDEÍDO ASSISTIDA POR N₂O SOBRE CATALISADORES Co,Ce DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES**, 2018. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Evento: XII Encontro de Catálise do Norte, Nordeste e Centro-Oeste; Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Catálise

5. **SANTOS, O. S.**; MASCARENHAS, A. J. S.; ANDRADE, H. M. C.

Óxidos derivados de hidrotalcitas para oxidação seletiva do metanol a formaldeído assistida por decomposição de N₂O, 2017. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Evento: Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat); Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Catálise

6. LIMA, G. L.; SANTOS, O. S.; ANDRADE, H. M. C.; MASCARENHAS, A. J. S. Redução catalítica do 4-nitrofenol em catalisadores magnéticos derivados de resíduos de biomassa: Efeito sinérgico entre Ag e gama-Fe₂O₃, 2017. (Congresso,Apresentação de Trabalho)

Evento: Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat); Inst.promotora/financiadora: Sociedade Brasileira de Catálise

EVENTOS

Participação em eventos

1. XII Encontro de Catálise do Norte, Nordeste e Centro-Oeste, 2018. (Encontro)
OXIDAÇÃO SELETIVA DO METANOL A FORMALDEÍDO ASSISTIDA POR N₂O SOBRE CATALISADORES Co,Ce DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.

2. XII Encontro de Catálise do Norte, Nordeste e Centro-Oeste, 2018. (Encontro)
OXIDAÇÃO SELETIVA DO METANOL A FORMALDEÍDO ASSISTIDA POR N₂O SOBRE CATALISADORES Co,Ce DERIVADOS DE HIDRÓXIDOS DUPLOS LAMELARES.

3. Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat), 2017. (Congresso).
REDUÇÃO CATALÍTICA DO 4-NITROFENOL EM CATALISADORES MAGNÉTICOS DERIVADOS DE RESÍDUOS DE BIOMASSA: EFEITO SINÉRGICO ENTRE AG E GAMA-Fe₂O₃.

4. Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat), 2017. (Congresso)
ÓXIDOS DERIVADOS DE HIDROTALCITAS PARA OXIDAÇÃO SELETIVA DO METANOL A FORMALDEÍDO ASSISTIDA POR DECOMPOSIÇÃO DE N₂O.
