

Conversão de álcoois C1-C2 em hidrocarbonetos catalisada por zeólitas**Conversion of C1-C2 alcohols in hydrocarbons catalyzed by zeolites**

DOI:10.34117/bjdv6n10-313

Recebimento dos originais: 13/09/2020

Aceitação para publicação: 15/10/2020

Zilacleide da Silva Barros Sousa

Formação acadêmica mais alta: Doutora pela Universidade do Rio de Janeiro
Instituição de atuação atual: Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Endereço completo Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.
Rua São Francisco Xavier, 524 - Pav. Haroldo Lisboa - sala 310
Maracanã
Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Email: zila_barros@uerj.br

Cristiane Assumpção Henriques

Formação acadêmica mais alta: Doutora pela Universidade do Rio de Janeiro
Instituição de atuação atual: Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Endereço completo Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.
Rua São Francisco Xavier, 524 - Pav. Haroldo Lisboa - sala 310
Maracanã
Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Email: cah@uerj.br@uerj.br

Victor Teixeira da Silva (*in memoriam*)

Formação acadêmica mais alta: Doutor pela Universidade do Rio de Janeiro
Instituição de atuação atual: Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Engenharia
Química.
Centro de Tecnologia - Sala G-116
Ilha do Fundão
21941-972 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

RESUMO

Metanol (MeOH) e etanol (EtOH) podem ser convertidos em hidrocarbonetos utilizando zeólitas ou sólidos ácidos como catalisadores, sendo uma rota alternativa para a geração de insumos petroquímicos, particularmente eteno e propeno. Nos últimos anos aumentou o interesse por novos catalisadores com propriedades físico-químicas que maximizem a atividade e a seletividade aos produtos de interesse. Neste trabalho foram investigadas as zeólitas ZSM-5 e MCM-22 em sua forma ácida (HZSM-5 e HMCM-22) e a zeólita HITQ-2 obtida por deslaminação da MCM-22. Todas as amostras foram caracterizadas por difratometria de raios X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), espectrometria de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico, MAS/RMN de ^{27}Al , fisissorção de N_2 e dessorção de NH_3 à temperatura programada (TPD de NH_3). A comparação do desempenho catalítico dos diferentes catalisadores a 500 °C permitiu observar que tanto a distribuição dos produtos quanto a estabilidade dos catalisadores foram significativamente influenciadas pelo álcool estudado o que está de acordo com as diferenças nos mecanismos de formação de hidrocarbonetos.

Brazilian Journal of Development

Palavras chave: Conversão de álcoois, olefinas leves, HZSM-5, HMCM-22, HITQ-2.

ABSTRACT

Methanol (MeOH) and ethanol (EtOH) can be converted into hydrocarbons using zeolites as acid catalysts. It is an alternative technology for the generation of petrochemical feedstocks, particularly ethene and propene. Methanol conversion into hydrocarbons is catalyzed by solid acids. Thus, the search for catalysts with physicochemical properties that maximize activity and selectivity to products of interest in the reaction has increased. In this study, ZSM-5 and MCM-22 zeolites in its acid form (HZSM-5 and HMCM-22) as well as ITQ-2, the delaminated form of MCM-22, were investigated as catalysts for MeOH and EtOH conversion. All samples were characterized by X-ray diffractometry (XRD), X-ray fluorescence spectrometry (XRF), ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectrometry (^{27}Al MAS/NMR), N_2 physisorption and temperature programmed desorption of ammonia (TPD of NH_3). Comparison of the catalytic performance at 500°C showed that the product distribution and catalyst stability were significantly influenced by the studied alcohol, suggesting that these results reflected the differences in the mechanism for the formation of hydrocarbons.

Keywords: Conversion of alcohols, light olefins, HZSM-5, HMCM-22, HITQ-2.

1 INTRODUÇÃO

A zeólita ZSM-5 vem sendo estudada há algum tempo na conversão do metanol ou do etanol em hidrocarbonetos. Este catalisador exibe características ácidas e texturais que, dependendo da razão Si/Al, direcionam a transformação do álcool ao produto de interesse. De forma contrária à zeólita ZSM-5, os estudos empregando a zeólita MCM-22 na transformação desses álcoois em hidrocarbonetos são bastante escassos.

Neste sentido, a zeólita MCM-22 de poros médios e com um sistema poroso bem diferente daquele da HZSM-5 poderia ser um material promissor para aumentar a seletividade aos produtos de interesse. Esta zeólita caracteriza-se por apresentar uma estrutura porosa complexa, devido à presença de dois sistemas de canais independentes, ambos acessíveis por aberturas de anéis 10-MR. Um dos sistemas é bidimensional, formado por canais sinuosos com diâmetro efetivo de $4,0 \times 5,9 \text{ \AA}$, enquanto que o outro consiste em supercavidades com $7,1 \text{ \AA}$ de diâmetro livre, definido por um anel 12-MR, e com altura interna de $18,2 \text{ \AA}$. As cavidades são interligadas por aberturas com diâmetro $4,0 \times 5,4 \text{ \AA}$ (anéis 10-MR). Os dois sistemas não são conectados, uma vez que o sistema de canais sinuosos está disposto na forma de camadas e as supercavidades localizam-se entre essas camadas. Além disso, pequenas cavidades ($6,4 \times 6,9 \text{ \AA}$), denominadas bolsos, copos ou $\frac{1}{2}$ taças, definidas por anéis 12-MR estão localizadas na superfície externa dos cristais [1], podendo abrigar em seu interior sítios ácidos com força similar à dos sítios ácidos localizados no interior dos poros. Embora o interior dos poros seja acessível apenas pelas aberturas de 10-MR, a MCM-22 apresenta uma seletividade de forma

Brazilian Journal of Development

intermediária entre as zeólitas de poros médios (10-MR) e as de poros grandes (12-MR), como resultado da contribuição dos sítios ácidos localizados na superfície externa (bolsos ou $\frac{1}{2}$ taças).

Sendo assim, o estudo do efeito da localização dos sítios ácidos (nas cavidades, nos poros médios ou nas semicavidades) sobre a natureza dos produtos formados na HMCM-22 permitiria identificar o papel de cada um dos tipos de sítios nas reações de transformação do metanol ou do etanol. Sabe-se que a deslaminação da zeólita HMCM-22 resulta na HITQ-2 que é um material que não apresenta o sistema de canais formado pelas grandes cavidades o que permite assim estudar o efeito dos sítios localizados nos canais sinuosos e nas $\frac{1}{2}$ taças externas da zeólita sobre a formação dos produtos [2,3].

Assim, o objetivo deste trabalho foi o de investigar a conversão do metanol ou do etanol em hidrocarbonetos, particularmente eteno e propeno, catalisada pelas zeólitas ZSM-5 e MCM-22 em suas formas ácidas (HZSM-5 e HMCM-22). Foi estudada também a zeólita HITQ-2 resultante da deslaminação da MCM-22. O desempenho catalítico destes materiais foi comparado quanto à atividade, estabilidade e seletividade aos produtos de interesse.

2 EXPERIMENTAL

2.1 CATALISADORES

Foi utilizada uma zeólita HZSM-5 fornecida pelo CENPES/PETROBRAS com relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) nominal igual 28. A zeólita MCM-22 foi sintetizada segundo a metodologia proposta por Corma et al. [4]. A forma ácida da zeólita, denominada HMCM-22, foi obtida por tratamento térmico do precursor sob corrente de N_2 , de 30 °C a 550 °C, a uma taxa de 5 °C/min, permanecendo a 550 °C por 1 h. Findo este período, o N_2 era substituído por ar sintético e a amostra permanecia por mais 9 h a 550 °C, sendo a seguir resfriada até à temperatura ambiente. A síntese da zeólita HITQ-2 foi realizada de acordo com o procedimento proposto por Corma et al. [4].

2.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A composição química das amostras foi determinada por FRX utilizando-se um espectrômetro Rigaku RIX3100. Para avaliar a cristalinidade e para identificação das fases presentes nas amostras foi usada a técnica de DRX, empregando-se o difratômetro Rigaku Miniflex II, operado a 30 Kv e 15 mA. A varredura foi feita no intervalo de 4,0 a 50° (2 θ) com intervalos de 0,02° e tempo de aquisição de 2 s. As análises por MAS/NMR do ^{27}Al foram realizadas visando determinar a razão molar Si/Al da rede e o percentual de alumínio extra-rede (ALER) das zeólitas estudadas. O equipamento utilizado foi o BRUKER AVANCE- 400 equipado com sonda VT CP/MAS de 7,0 mm.

Brazilian Journal of Development

A caracterização textural, incluindo a área específica (B.E.T), a área e o volume de microporos (t-plot) e o volume de mesoporos (BJH), foi feita por adsorção/dessorção de N₂ a -196°C, empregando-se um analisador ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity), modelo 2020 da Micromeritics.

A acidez das amostras foi medida por dessorção de NH₃ com programação de temperatura. Para tal, foi utilizado um sistema dinâmico acoplado a um detector de condutividade térmica. A acidez total foi determinada pela quantidade de amônia quimissorvida a 150 °C, valor que foi obtido pela diferença entre a quantidade total adsorvida e a adsorvida fisicamente [5].

2.3 TESTES CATALÍTICOS

A conversão de metanol ou etanol foi estudada em uma unidade de testes catalíticos dotada de microreator de leito fixo, operando à pressão atmosférica e temperatura de 500 °C com pressão parcial do álcool de 0,12 atm e WHSV igual a 6,5 g_{álcool} h⁻¹g_{cat}⁻¹ durante 4,5 h. Os efluentes do reator foram analisados em linha por cromatografia em fase gasosa empregando-se um cromatógrafo Varian CP 3800, dotado de coluna capilar CP-PoraPlot Q-HT de 25 m e detector de ionização por chama. Antes do teste catalítico, para a reação de conversão de metanol, o catalisador foi diluído com SiC numa proporção de 1:1 em função da exotermicidade da reação. Os catalisadores foram pré-tratados termicamente sob corrente de N₂ (50 mL/min) a 150 °C por 1 h e, posteriormente, a temperatura foi elevada a 500 °C, numa taxa de 2 °C/min, permanecendo a 500 °C por 1 h.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS

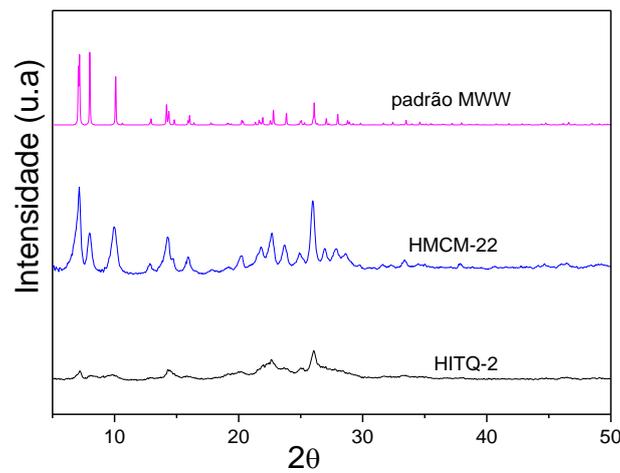
Os difratogramas de raios X das amostras HMCM-22 e HITQ-2 são mostrados na Figura 1. Por comparação com os difratogramas padrão da literatura, constata-se que tanto a HZSM-5 (resultado não apresentado) quanto a HMCM-22 (Figura 1) originais caracterizam-se por elevada pureza e cristalinidade [6,7]. A formação da zeólita HITQ-2, que apresenta uma estrutura muito menos ordenada do que a HMCM-22 [7] foi comprovada pelo difratograma de raios X apresentado na Figura 1, que mostra a presença de picos pouco intensos e alargados, sugerindo uma estrutura quase amorfa. A análise por microscopia eletrônica de varredura (resultados não apresentados neste trabalho) revelou que a HITQ-2 é formada por pequenas lâminas pouco espessas e dispostas de modo desordenado o que também contribui para o alargamento dos picos no difratograma [8].

A Tabela 1 apresenta os resultados de análise textural, de composição química global e de composição química de rede das zeólitas estudadas.

Brazilian Journal of Development

Para a amostra comercial HZSM-5, a análise por espectrometria de fluorescência de raios X visou confirmar a composição química fornecida pelo fabricante (SAR nominal = 28). Tendo-se encontrado um valor de SAR global igual a 25. Para a HMCM-22, os resultados obtidos evidenciaram que a metodologia de preparo foi eficiente, tendo em vista que se obteve um valor de SAR próximo ao valor desejado de 30.

Figura 1. Difratogramas de raios X das amostras estudadas. Para facilitar a interpretação o difratograma do padrão MWW foi inserido.



Os resultados de análise química global e de rede para a amostra HITQ-2 (Tabela 1) mostram que o valores de SAR deste material são menores do que os do precursor HMCM-22. Esta diminuição do valor de SAR pode estar associada ao fato da etapa de intercalação (inchamento – swelling) ocorrer em meio fortemente alcalino, o que promove a lixiviação preferencial das espécies de silício da zeólita, originando um material deslaminado com SAR inferior ao do precursor [8].

Tabela 1. Composição química e análise textural

| Amostra | SAR | | S_{BET} (m^2/g) | V_{mic} (cm^3/g) | V_{mes} (cm^3/g) |
|---------|-----|-----|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | (a) | (b) | | | |
| HZSM-5 | 25 | 25 | 360 | 0,17 | 0,02 |
| HMCM-22 | 27 | 35 | 509 | 0,20 | 0,36 |
| HITQ-2 | 23 | 28 | 633 | 0,19 | 0,82 |

(a) SAR Global: FRX, (b) SAR de rede: MAS-RMN ^{27}Al , (c) t-plot; (d) método BJH (17-600Å)

Quando são comparados os valores de SAR de rede com os de SAR global, com exceção da zeólita HZSM-5, é possível verificar alterações na rede cristalina das demais zeólitas tendo em vista

Brazilian Journal of Development

o aumento nos valores de SAR de rede que é indicativo da presença de espécies de alumínio extra-rede (ALER) nestes materiais.

Em relação às propriedades texturais da amostra HZSM-5, os resultados confirmam que a mesma é predominantemente microporosa e que o volume de microporos é consistente com o esperado para materiais com estrutura do tipo MFI de elevada cristalinidade [9]. No caso da zeólita HMCM-22, o resultado encontrado para área específica B.E.T foi superior ao reportado por Min et al. [10], que relataram um valor de 460 m²/g para materiais sintetizados por procedimento idêntico.

Como pode ser observado da análise dos dados da Tabela 1, a HITQ-2 apresentou, em relação à HMCM-22, um aumento considerável na área específica B.E.T. e no volume de mesoporos, sendo o efeito da deslaminação pouco significativo sobre o volume de microporos. As tendências observadas na caracterização textural da HITQ-2 podem também estar refletindo o menor tamanho de cristalitos deste material.

A densidade total e a distribuição de força de sítios ácidos foram determinadas por TPD de NH₃. Os valores de densidade total de sítios ácidos, correspondentes à amônia quimicamente adsorvida, são apresentados na Tabela 2, juntamente com as percentagens relativas de sítios ácidos fracos, moderados e fortes. Estas percentagens foram determinadas a partir da decomposição dos perfis de dessorção, sendo o primeiro pico, correspondente à dessorção a temperaturas inferiores a 290 °C, associado aos sítios fracos; o segundo, associado à amônia dessorvida em temperaturas entre 290 e 350 °C, relacionado aos sítios moderados; e, o terceiro pico, correspondente à dessorção a temperatura maiores do que 350 °C, associado aos sítios ácidos fortes. A Tabela 2 mostra também as temperaturas de máxima dessorção de NH₃ correspondentes aos três tipos de sítios.

Tabela 2. Densidade total e distribuição de força ácida.

| Amostra | Total μmol NH ₃ /g | Distribuição de força ácida | | | | | |
|---------|-------------------------------------|-----------------------------|----|--------------------------|----|--------------------------|----|
| | | Fracos | | Moderados | | Fortes | |
| | | T _{max} (°C) | % | T _{max} (°C) | % | T _{max} (°C) | % |
| HZSM-5 | 1628 | 243 | 16 | 294 | 35 | 471 | 49 |
| HMCM-22 | 938 | 283 | 24 | 323 | 18 | 452 | 58 |
| HITQ-2 | 1102 | 268 | 43 | 329 | 24 | 420 | 33 |

Embora as amostras HZSM-5 e HMCM-22 tenham apresentado composição química global similar (SAR global igual a 25 e a 27, respectivamente), os resultados referentes à densidade total de sítios ácidos foram significativamente diferentes já que apresentam valores de quimissorção total de amônia completamente distintos.

Brazilian Journal of Development

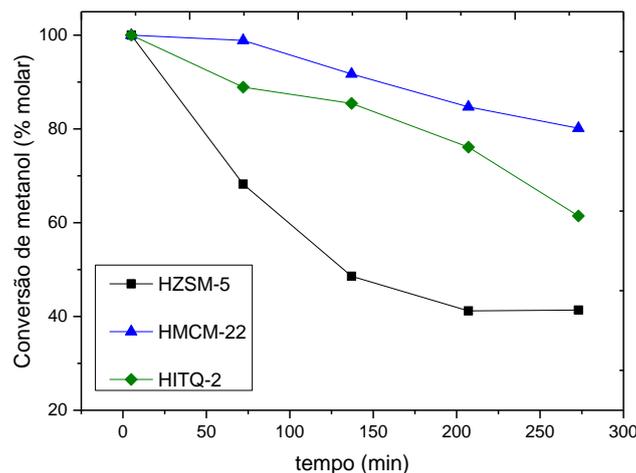
Considerando-se que a densidade total de sítios ácidos pode ser diretamente relacionada à presença de átomos de alumínio na rede cristalina, os valores de densidade total de sítios ácidos são consistentes com os valores de SAR de rede observados para a HZSM-5 e para a HMCM-22. Assim, a maior proporção de átomos de alumínio na rede da HZSM-5 explica o maior valor de quimissorção de amônia apresentado por esta zeólita. Um outro fator que deve estar atuando no sentido de reduzir a densidade de sítios ácidos da HMCM-22 é a presença de espécies de ALER, que podem atuar neutralizando parte dos sítios ácidos presentes, conforme proposto por Mihályi et al. [11]. Segundo Corma e Pérez-Pariente [4], a formação e presença de tais espécies na HMCM-22 podem estar associada ao processo de calcinação visando a eliminação do direcionador.

Comparando-se as zeólitas HMCM-22 e HITQ-2, observa-se que a segunda apresenta maior densidade total de sítios ácidos devido à maior proporção de alumínio na rede cristalina (menor valor de SAR de rede), muito embora o predomínio seja de sítios ácidos fracos.

3.2 TESTES CATALÍTICOS

A variação da conversão do metanol ao longo da reação para todas as zeólitas avaliadas é apresentada na Figura 2 onde se pode observar que inicialmente a conversão do álcool é total. Com o progresso da reação, cada uma das zeólitas sofre desativação segundo diferentes cinéticas.

Figura 2. Variação da conversão de metanol em função do tempo de reação empregando-se HZSM-5, HMCM-22 e HITQ-2 como catalisadores.



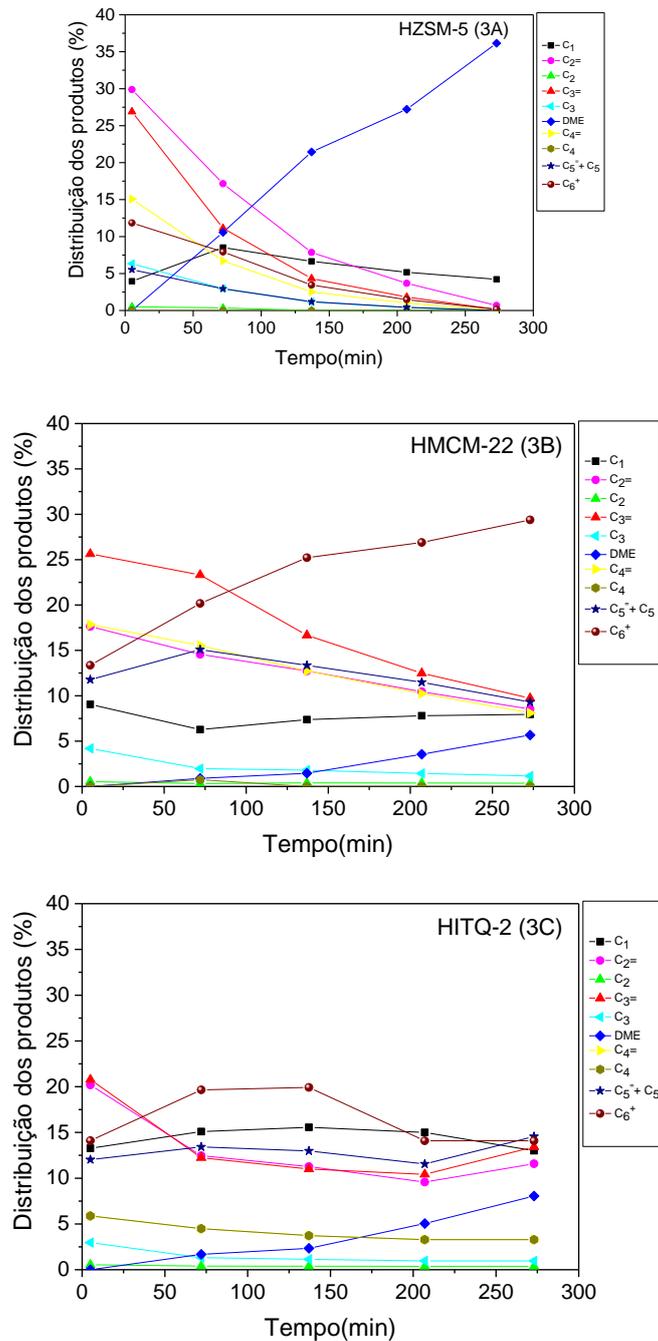
É importante ressaltar que quando etanol foi empregado como reagente nenhuma das zeólitas sofreu desativação no intervalo de tempo avaliado.

As Figuras 3 e 4 apresentam a variação da distribuição dos produtos com o tempo de reação para as amostras HZSM-5, HMCM-22 e HITQ-2. A análise das figuras revela, de imediato, que

Brazilian Journal of Development

enquanto que quando metanol foi empregado como reagente há, dependendo da zeólita, a formação de diferentes produtos cuja distribuição varia com o tempo de reação. Já quando o etanol foi empregado como reagente não há a formação de tantos produtos e enquanto que com as zeólitas HMCM-22 e HTIQ-2 houve a formação seletiva de eteno, no caso da HZSM-5 o principal produto formado foi o propeno.

Figura 3. Variação da distribuição dos produtos de reação em função do tempo quando se empregou metanol como reagente.

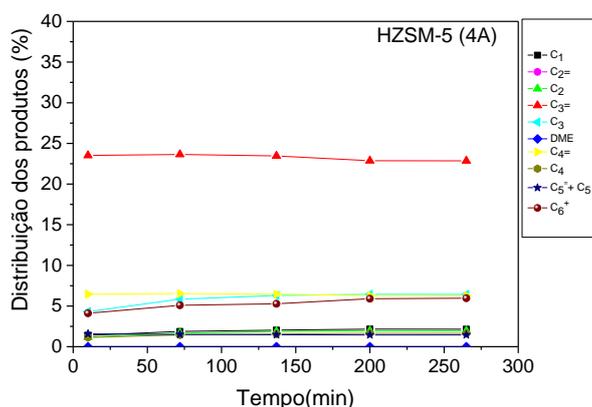


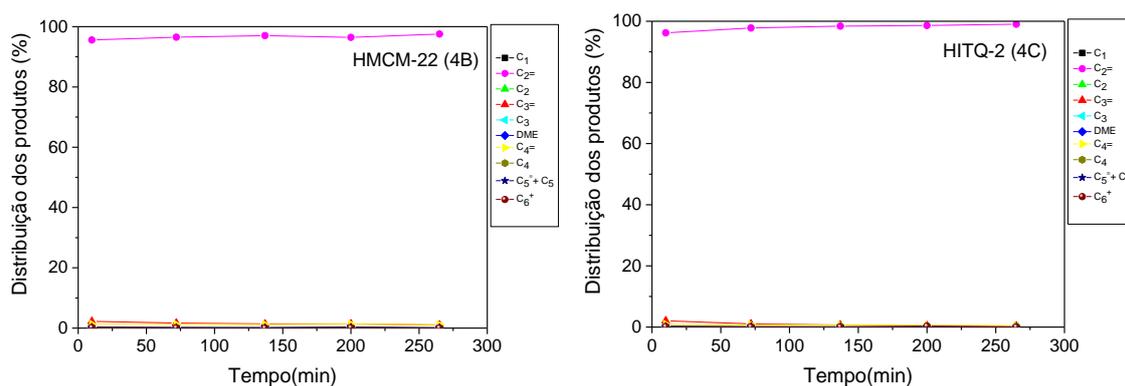
Brazilian Journal of Development

A comparação da distribuição dos produtos formados a partir do etanol (Figuras 4A e 4B) indica que, para as amostras HZSM-5 e HMCM-22, a formação de olefinas C₂-C₄ e de frações com seis ou mais átomos de carbono C₆⁺ foi favorecida para a amostra HZSM-5, enquanto que a amostra HMCM-22 foi altamente seletiva a eteno (> 90 %). Para esses materiais, não apenas as diferenças entre suas propriedades ácidas, mas também aquelas relacionadas às suas propriedades texturais e estruturais devem ser consideradas para explicar as diferenças observadas na distribuição dos produtos de reação.

Com relação à estrutura porosa, tanto a HZSM-5 quanto a HMCM-22 são zeólitas de poros médios, porém com sistemas porosos bastante distintos. A elevada seletividade ao eteno observada para a HMCM-22, permite supor que os sítios ácidos fortes e os de força intermediária localizam-se preferencialmente no sistema de poros formados pelas grandes cavidades e nas ½ taças externas. Deste modo, as reações de oligomerização, ciclização, aromatização e transferência de hidreto, responsáveis pela formação dos produtos mais volumosos, ocorreriam preferencialmente nestes locais [12]. No caso das grandes cavidades, as aberturas de 10-MR restringiriam a difusão dos mesmos para o exterior dos poros, de modo que eles permaneceriam retidos no interior da estrutura evoluindo subsequentemente a coque e, por esse motivo não foi observada nenhuma formação de aromáticos na HMCM-22. Já nas ½ taças externas, a formação de coque bloquearia os sítios ativos, desativando-os, o que explica a redução na formação de hidrocarbonetos com três ou mais átomos de carbono observada ao longo da reação

Figura 4. Variação da distribuição dos produtos de reação em função do tempo de reação quando se empregou o etanol como reagente.





Considerando-se que a conversão de etanol em eteno ocorre mesmo em presença de sítios ácidos fracos [13], a elevada seletividade a essa olefina na HMC22-22 permite sugerir que exista um predomínio de sítios ácidos fracos no sistema de canais sinuosos, onde o eteno seria formado preferencialmente. Assim, a formação de eteno nos canais sinuosos estaria associada não só à presença de sítios ácidos fracos, mas também aos impedimentos estéricos que restringiriam a formação dos produtos mais volumosos (coque), de modo que a zeólita continua ativa e seletiva ao eteno, mesmo após à desativação dos sítios localizados nos outros pontos da estrutura porosa.

Como estabelecido na literatura, a deslaminação elimina o sistema de canais formado pelas supercavidades, de tal modo que a estrutura porosa da HITQ-2 apresenta apenas o sistema de canais sinuosos (abertura 10-MR) e as $\frac{1}{2}$ taças externas. Este fato se refletiu na similaridade dos resultados de distribuição de produtos da HMC22-22.

As zeólitas HMC22-22 e HZSM-5 (Figuras 3A e 3B) apresentaram uma diferença importante com relação à distribuição de produtos na reação de conversão do metanol. Embora o propeno e o eteno tenham sido os principais produtos formados no início da reação ($t = 5$ min), as frações de compostos com quatro, cinco, seis ou mais átomos de carbono formaram-se também em quantidades importantes na HMC22-22. A partir dos cinco minutos iniciais, a formação de hidrocarbonetos gradualmente decresceu (exceto para a amostra HMC22-22), enquanto que a formação de éter dimetílico (DME) aumentou continuamente ao longo da reação. Admitindo que a transformação de metanol em olefinas leves (eteno e propeno) ocorre através do mecanismo como “hydrocarbon pool” que envolve as espécies de polimetilbenzenos como intermediários [14] pode-se admitir que esses compostos são alquilados por um grupo metoxi que conduz à formação de eteno e propeno por uma rota de eliminação. Essas olefinas sofrem, então, reações sucessivas de oligomerização, ciclização, aromatização e transferência de hidreto que levam à formação dos hidrocarbonetos de maior cadeia. No limite, o mecanismo de “hydrocarbon pool” leva à formação de grandes quantidades de coque que bloqueia os poros causando a desativação observada.

Brazilian Journal of Development

Por outro lado, para a amostra HMCM-22, pode-se inferir que há espaço suficiente nas supercavidades para acomodar não apenas as espécies de polimetilbenzeno, mas também as moléculas de coque e, com isso, o efeito da formação de coque é menos deletério e a formação de olefinas leves e hidrocarbonetos maiores é observada para tempos de reação superiores a 5 minutos. Para a HITQ-2 (Figura 3C), ocorre uma redução na formação de olefinas leves e hidrocarbonetos maiores ao longo da reação.

4 CONCLUSÕES

A análise da comparação da distribuição dos produtos formados a partir dos álcoois indicou que a formação dos produtos de interesse foi fortemente influenciada pelo álcool empregado. Para as zeólitas estudadas, não apenas as diferenças entre suas propriedades ácidas, mas também aquelas relacionadas às suas propriedades texturais e estruturais devem ser consideradas para explicar as diferenças observadas tanto na distribuição dos produtos de reação quanto no mecanismo de reação.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, ao Programa Prociência da UERJ pelo apoio financeiro e ao LABRMN-1/IQ/UFRJ pelas análises por NMR/MAS de ^{27}Al .

REFERÊNCIAS

- [1] H. Du, M. Kalynaraman, M. A. Cambor, D.H. Olson, *Microporous Mesoporous Mater.* 40 (2000) 305-312.
- [2] A. Corma, V. Fornés, J.M. Guil, S. B. Pergher, TH. L. M. Maesen, J.G. Buglass, *Microporous Mesoporous Mater.*, 38 (2000) 301-309.
- [3] V. V. Narkhede, H. Gies, *Chemistry of Materials*, 21 (2009) 4339-4346.
- [4] A. Corma, C. Corell, J. Perez-Pariente, *Zeolites*, 15 (1995) 2-8.
- [5] Z. S. B. Sousa, D. V. Cesar, C. A. Henriques, V. Teixeira da Silva, *Catal. Today*, 234 (2014) 182.
- [6] J. Xia, D. Mao, W. Tao, Q. Chen, Y. Zhang, Y. Tang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 91 (2006) 33-39.
- [7] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, 4a Ed. Elsevier, Amsterdam, 2001.

Brazilian Journal of Development

- [8] P. Frontera, F. Testa, R. Aiello, S. Candamano, J. B. Nagy, *Microporous Mesoporous Mater.*, 106 (2007) 107–114.
- [9] T. Blasco, A. Corma, J. Martínez-Trigueiro, *Journal of Catalysis*, 237 (2006) 267-277.
- [10] Min, H. K., Park, M. B., Hong, S. B., *Journal of Catalysis*, 271(2010)186-194.
- [11] R. M. Mihályi, M. Kollár, P. Király, Z. Karoly, V. Mavrodinova, *Applied Catalysis A: General*, 417-418(2012)76–86.
- [12] M.Inaba, K. Murata, M. Saito, I. Takahara, *Kinet Catal. Letter* 88 (2006) 135-142.
- [13] F. S. Ferrato, T. F. Braga, K. A. Resende, C. E. Hori, S. C. D., *Braz. J. of Develop.*, Curitiba, v. 5, n. 10, p. 20348-20356 oct. 2019 ISSN 2525-8761
- [14] U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T.V.W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 5810.