UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e
Bioquímicos – TPQB

CAIO RABELLO VAZ MATHEUS

CATALISADORES MULTIFUNCIONAIS PARA A OBTENÇÃO DE PROPENO A PARTIR DO ETANOL EM UMA ETAPA

Rio de Janeiro,
Março de 2019

Caio Rabello Vaz Matheus

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES MULTIFUNCIONAIS PARA A OBTENÇÃO DE PROPENO A PARTIR DO ETANOL EM UMA ETAPA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Orientadores: Eduardo Falabella Sousa-Aguiar, D.Sc.
Lucia Gorenstin Appel, D.Sc.

Rio de Janeiro,
Março de 2019

Matheus, Caio Rabello Vaz M.
Desenvolvimento de Catalisadores Multifuncionais para a Obtenção de Propeno a partir do Etanol em Uma Etapa / Caio Rabello Vaz Matheus -- 2019.
95 f.: il.

Tese de Doutorado (Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2019.

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar.
Dra. Lucia Gorenstin Appel

1. Propeno. 2. Química Verde. 3. Catalisadores Heterogêneos – Teses. I. Sousa-Aguiar, E. F. (Orient); Appel, L. G. (Coorient). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

Caio Rabello Vaz Matheus

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES MULTIFUNCIONAIS PARA A OBTENÇÃO DE PROPENO A PARTIR DO ETANOL EM UMA ETAPA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Aprovado em: / /

BANCA EXAMINADORA

Eduardo Falabella Souza-Aguiar, D.Sc., UFRJ

Lucia Gorenstin Appel, D.Sc., INT

Fatima Maria Zanon Zotin, D.Sc., UERJ

Alexandre Barros Gaspar, D.Sc., INT

Fabio Barboza Passos, D.Sc, UFF

Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc, UFRJ

AGRADECIMENTOS

A Deus.

Aos meus orientadores, que guiaram meu caminho durante esses quatro anos.

Aos meus pais, que me deram as condições e o apoio para chegar até aqui.

À minha esposa, pelo carinho, apoio e compreensão.

Aos meus amigos, companheiros de INT, técnicos e a todos que me ajudaram a chegar aqui.

Aos professores Fabio Passos e Fatima Zotin, que me auxiliaram com técnicas de caracterização em seus laboratórios.

Aos membros da banca por avaliarem meu trabalho.

RESUMO

MATHEUS, Caio Rabello Vaz. **Catalisadores Multifuncionais para a Obtenção de Propeno a partir do Etanol em uma Etapa.** Rio de Janeiro, 2019. Exame de Qualificação (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

Neste estudo, utilizou-se uma mistura física de $AgCeO_2$ com t-ZrO_2 ou MgO para avaliar o papel de cada catalisador na reação de formação de propeno a partir de etanol em uma única etapa, bem como analisar o seu mecanismo. As misturas foram avaliadas em diferentes condições de tempo de contato, de temperatura e de razão entre as massas dos óxidos. Análises de BET, DRX, TPD-CO_2 e TPD-NH_3, FTIR e MS foram utilizadas para esse fim. O estudo revela que apesar de cada óxido separado não ser capaz de gerar propeno, a mistura $AgCeO_2$ + *t*-ZrO_2 o faz com seletividades próximas a 50 % e razão propeno/eteno de 3,5, enquadrando esse sistema como um dos melhores já encontrados na literatura. O primeiro atua na formação da acetona, enquanto o segundo, nas reações de Meerwein-Pondorf-Varley (MPV) e de desidratação. O sistema $AgCeO_2$ + MgO não é capaz de fazê-lo, possivelmente devido às características básicas do MgO, dificultando a retenção das espécies oxigenadas, especialmente na presença de água. A água afeta a acidez dos óxidos e atua como agente oxidante nesse sistema. As propriedades ácido-básicas dos catalisadores também são importantes na reação indesejada de desidratação e na desejada de cetonização. A temperatura possui um efeito positivo na produção de propeno apenas em uma faixa estreita, visto que ela facilita mais a produção de eteno, retirando o etanol, reagente necessário para a reação. Testes de FTIR e MS reafirmam a presença de intermediários, a redução da água e traz à tona importantes características do sistema, como a produção de acetaldeído na reação de MPV e o seu retorno para o sistema reacional. As etapas reacionais propostas, então, são: etanol → acetaldeído → espécies de acetato → acetona → isopropanol → propeno.

Palavras-chave: propeno; catálise heterogênea; etanol; uma etapa.

ABSTRACT

MATHEUS, Caio Rabello Vaz. **Multifunctional Catalysts for Propene Generation from Ethanol in One Step. R**io de Janeiro, 2019. Qualifying Examination (Doctor in Chemical Engineering) – Post-Graduation Program in Chemical and Biochemical Technology, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

In this study, physical mixtures of $AgCeO_2$ and t-ZrO_2 or MgO were employed to evaluate the role of each catalyst in the reaction of propene generation from ethanol in one step, in an attempt to analyze the reaction mechanism. The mixtures have been tested under different conditions of space time, temperature and ratio between the oxides. Analyses of BET surface area, XRD, TPD-CO_2 and TPD-NH_3, FTIR and MS have been conducted to this proposal. The study revealed that although each single oxide cannot promote the reaction itself, a simple physical mixture of $AgCeO_2$ + *t*-ZrO_2 can do it with selectivity above 50 % in propylene and a propene/ethene ratio above 3.5. Such results are comparable to the best found in the literature. The first catalyst acts upon the acetone generation, while the second is able to conduct the Meerwein-Pondorf-Varley (MPV) reaction and the isopropanol dehydration. The $AgCeO_2$ + MgO mixture was not capable of generating propene, mainly due to the lack of acidity from MgO, making difficult the adsorption of oxygenate species, especially in the presence of water, which has been used as the oxidative agent, besides altering the acidity of the catalysts. The acid-basic properties of the oxides are essential for the balance between dehydration and dehydrogenation, as well as for the ketonization reaction. Temperature has a positive effect in the propene generation, although it happens only in a short range, as it enhances the ethanol dehydration. FTIR and MS tests showed the presence of intermediates, the reduction of H_2O and enlightened important features of the system, as the production of acetaldehyde in the MPV reaction and its return to the reaction system. They also indicate that the acetone generation is the slow step of the propene reaction. The reaction path proposed by this work then is: ethanol → acetaldehyde → acetate species → acetone → isopropanol → propene.

Keywords: propene; heterogeneous catalysis; ethanol; one step;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 9
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS 15
2.1. Processos industriais para a obtenção de propeno 15
Processos *MTO* 15
2.2. Processos de geração de propeno a partir de etanol 17
2.2.1. Processo ethanol to olefins (ETO) 17
2.2.2. Metátese 19
2.2.3. Obtenção de propeno via rota da acetona 20
Obtenção de acetona a partir do acetaldeido 21
Hidrogenação da acetona via MPV 26
Desidratação do isopropanol 30
2.3. Observações Finais 30
3. OBJETIVOS 33
4. METODOLOGIA 35
4.1. Preparação de catalisadores 35
4.1.1. Catalisadores para a produção de acetona 35
4.1.2. Catalisadores para a reação de MPV 35
4.2. Caracterizações 37
4.3. Testes catalíticos 38
4.3.1. Teste da reação com isopropanol 39
4.3.2. Teste da reação de MPV 40
4.3.3. Testes para a formação de propeno a partir de etanol 40
4.4. Análise termodinâmica 42
5. RESULTADOS 43
5.1. Reações modelo 43
5.1.1. MPV e seleção de catalisadores 43
5.1.2. Reação modelo de desidrogenação/ desidratação do isopropanol 45
5.2. Propriedades ácido-básicas 46
5.3. Testes catalíticos 47
5.4. Mecanismo reacional 54
5.4.1. TPD-DRIFTS e TPD-MS de etanol 54
5.4.2. Análise termodinâmica das reações 58
5.4.3. Discussão 60

6. Conclusões 65
7. Próximos trabalhos 67
REFERÊNCIAS 69
APÊNDICE A – CÁLCULOS TERMODINÂMICOS 79
ANEXO A – Análise textural 83
Isotermas de adsorção 83
Análise textural 84
ANEXO B – Análise estrutural 87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de bioetanol dos EUA (linha tracejada) e do Brasil (linha contínua): 1980-2015 (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2016 e UNICA, 2016) 10

Figura 2 - Percentual da produção mundial de bioetanol em 2015 por país produtor (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2016) 10

Figura 3 – Produtos a partir do etanol. 11

Figura 4 – Principais produtos obtidos a partir do propeno e seus percentuais em relação ao consumo dessa matéria prima. Adaptado de AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (2015). 12

Figura 5 – Mecanismo proposto para a síntese de hidrocarbonetos a partir de metanol em dois ciclos: um baseado em olefinas e outro em aromáticos. Adaptado de Ilias *et al.*, 2013. Espécies reativas como H + e CH3+ podem ocorrer na superfície catalítica pela quebra de hidrocarbonetos ou do próprio metanol. 16

Figura 6 - Esquema do processo ETO, com formação de hidrocarbonetos maiores e a quebra desses em menores. DEE refere-se a dietil-éter, EtOH ao etanol, o sobrescrito * indica espécies reativas, enquanto os subscritos ali e aro, compostos alifáticos e aromáticos, respectivamente. Adaptado de Batchu *et al.* (2017). 18

Figura 7 – Mecanismo postulado para a produção de propeno a partir de eteno em zeólitas. Adaptado de Oikawa *et al.* (2006). 18

Figura 8 - Formação de acetona a partir de ácido acético. Na figura, M representa o metal do catalisador e Ac um grupo acetil. Adaptado de Yamada *et al.* (2011) 22

Figura 9 - Mecanismo da reação de MPV em um catalisador ácido (A), básico forte (B) e ácido e básico (C) (LIU, JAENICKE e CHUAH, 2002; IVANOV *et al.*, 1994; KOMANOYA *et al.*, 2015). 29

Figura 10 – Possíveis etapas reacionais para a produção de propeno a partir de etanol. O_L e V_0 representam, respectivamente, oxigênio da rede do óxido e vacâncias de oxigênio (Adaptado de Iwamoto, 2015). 31

Figura 11 - Reação modelo de desidrogenação (esquerda) e desidratação (direita) do isopropanol. 39

Figura 12 - Reação modelo de transferência de hidrogênio (MPV) do etanol para a acetona. 40

Figura 13 - Seletividades em isoconversão (~40%) para os catalisadores de $AgCeO_2$, *t*-ZrO_2 e MgO, separados ou em misturas físicas de $AgCeO_2$ com *t*-ZrO_2 (MF), MgO ou ZrO_2/ SiO_2, com proporção de 2:1 em $AgCeO_2$:*t*-ZrO_2, ZrO_2/ SiO_2 e MgO. A composição molar da mistura gasosa, a temperatura da reação e a vazão gasosa foram, respectivamente, N_2:H_2O:C_2H_5OH = 91:8:1, 400 ºC e 50 $mLmin^{-1}$. Massa de catalisador/ vazão de gás x 10^3 ($gsmL^{-1}$) = 90 (LD), 54 (*t*-ZrO_2), 60 ($AgCeO_2$), 124 (MgO), 91 ($AgCeO_2$ + *t*-ZrO_2 MF) e 92 (AgCeO2 + MgO) 47

Figura 14 - Seletividades e conversões a mistura catalítica de $AgCeO_2$ + *t*-ZrO_2 com 50 mg do primeiro e 25 mg do segundo. A composição molar da mistura gasosa, a temperatura da reação e a vazão gasosa foram, respectivamente, N_2:H_2O:C_2H_5OH = 91:8:1, 400 ºC e 50 $mLmin^{-1}$. 49

Figura 15 - Conversão de etanol e seletividades para diferentes razões $AgCeO_2$/*t*-ZrO_2. A composição molar da mistura gasosa, a temperatura da reação e a vazão gasosa foram, respectivamente, N_2:H_2O:C_2H_5OH = 91:8:1, 400 ºC e 50 $mLmin^{-1}$. 51

Figura 16 - Conversões de etanol e seletividades do da mistura contendo $AgCeO_2$ e *t*-ZrO_2 na proporção 2:1 para diferentes razões $massa_{MP1}$/vazão gasosa. A composição molar da mistura gasosa e a temperatura da reação foram, respectivamente, N_2:H_2O:C_2H_5OH = 91:8:1, 400 ºC e 50 $mLmin^{-1}$. 52

Figura 17 - Conversões de etanol e seletividades da mistura contendo $AgCeO_2$ e *t*-ZrO_2 na proporção 2:1 para diferentes temperaturas. A composição molar da mistura gasosa, massa de catalisadores e vazão gasosa foram, respectivamente, N_2:H_2O:C_2H_5OH = 91:8:1, 75mg, 50 $mLmin^{-1}$ 52

Figura 18 - Seletividades e conversões para a mistura física de $AgCeO_2$ (50 mg) e t-ZrO_2 (25 mg), com proporção de 2:1 em AgCeO2 : t-ZrO2. A temperatura da reação e a vazão gasosa foram, respectivamente, 400 ºC e 50 $mLmin^{-1}$. O percentual molar de água na corrente de entrada do reator está expressa na abscissa do gráfico, enquanto o de etanol foi mantido em 1%. A massa de $AgCeO_2$ usada foi de 50 mg. 53

Figura 19A e B – Espectro do TPD de etanol em *t*-ZrO_2 a 50 °C (a), 100°C (b), 200°C (c), 300°C (d) e 400°C (e). Números sublinhados, pretos, brancos e itálicos estão relacionados a espécies de acetato, carbonato, etóxido e a etanol adsorvido, respectivamente. 56

Figura 20A e B – Espectro do TPD de etanol na mistura $AgCeO_2$ + *t*-ZrO_2 (2 : 1) a 50 °C (a), 100°C (b), 200°C (c), 300°C (d) e 400°C (e). Números sublinhados, pretos, brancos e itálicos estão relacionados a espécies de acetato, carbonato, etóxido e a etanol adsorvido, respectivamente. 56

Figura 21A, B e C – Espectro do TPD-MS de etanol na *t*-ZrO_2 (A), $AgCeO_2$ (B) e AgCeO2 + t-ZrO2 (2 : 1) (C). 57

Figura 22 - Constantes de equilíbrio termodinâmico para as reações envolvidas na síntese de propeno a partir de etanol 59

Figura 23 - Constantes de equilíbrio termodinâmico para as possíveis reações de conversão de acetaldeído em ácido acético 59

Figura 24 - Mecanismo proposto para a produção de propeno a partir de etanol pela mistura física AgCeO2 + t-ZrO2. 63

Figura 25 - (a) t-ZrO_2, (b) SiO_2, (c) CeO_2, (d) MgO. Essas isotermas também representam as desses materiais dopados, visto que a área e os poros foram pouco afetados pela presença dos materiais dopantes. 84

Figura 26 - Difratogramas dos catalisadores utilizados nesse trabalho 87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes e catalisadores para a reação de transferência de hidrogênio (MPV), com os sítios propostos como ativos por diversos autores. 27

Tabela 2 - Taxas de formação de acetaldeído (R_a) e de isopropanol (R_i) para a reação de MPV e taxas de formação de propeno (r_p) e de acetona (r_a) para a reação de isopropanol. Valores dados em $\mu mol g^{-1} h^{-1}$ a 200 ºC para conversões < 10%. 44

Tabela 3 - densidade de sítios ácidos e básicos, representada como sítios fracos + médios e fortes 46

Tabela 4 - ΔH de cada reação em diferentes temperaturas 81

Tabela 5 - ΔS de cada reação em diferentes temperaturas 81

Tabela 6 - ΔG de cada reação em diferentes temperaturas 81

Tabela 7 - ΔG/T de cada reação em diferentes temperaturas 82

Tabela 8 - Área BET, volume e diâmetro de poros dos catalisadores estudados. 85

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

CG – Cromatografia Gasosa

DFT – Teoria do Funcional da Densidade

DRIFTS – Espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier

DRX – Difração de Raios X

ETO- Ethanol to Olefin

FCC – Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado

FID –Detetor de Ionização de Chama

GLP – Gás Liquefeito de Petróleo

INT – Instituto Nacional de Tecnologia

MF – Mistura física

MPV – Meerwein-Pondorf-Verley

MS – Espectrometria de Massas

MTG – Methanol to Gasoline

MTO – Methanol to Olefins

MVK – Mars e van Krevelen

OSC – Oxygen Storage Capability

P&D – Pesquisa e Desenvolvimento

S_{BET} –Superfície Específica pelo método de Brunauer, Emmett e Teller

TCD – Detetor de Condutividade Térmica

TPD – Dessorção a Temperatura Programada

1. INTRODUÇÃO

A substituição da matriz energética fóssil por uma renovável é, atualmente, um dos temas de maior relevância na catálise heterogênea (DE LIMA *et al.*, 2017; IWAMOTO *et al.*, 2014; SUSHKEVICH *et al.*, 2014 (1)). Nesse contexto, a utilização de biomassa como matéria-prima e fonte energética está ganhando espaço (IWAMOTO *et al.*, 2014).

Produzido em larga escala a partir da cana de açúcar no Brasil e do amido de milho nos EUA, o etanol é utilizado majoritariamente como aditivo à gasolina ou diretamente como combustível em motores do ciclo Otto (GALLO, BUENO e SCHUCHARDT, 2014; RIBEIRO *et al.*, 2014; SUN e WANG, 2014). A sua produção mundial cresceu anualmente nas últimas décadas, sendo o Brasil o maior produtor mundial de etanol até 2005, quando perdeu esse posto para os EUA, que permanecem até hoje nessa posição. A Figura 1 e a Figura 2 ilustram, respectivamente, a produção americana e a brasileira de bioetanol desde 1980 até 2017 e o percentual relativo aos principais países produtores em 2015. Grandes investimentos estão sendo empregados com o intuito de aumentar essa produção de etanol, proveniente tanto da cana de açúcar quanto do milho.

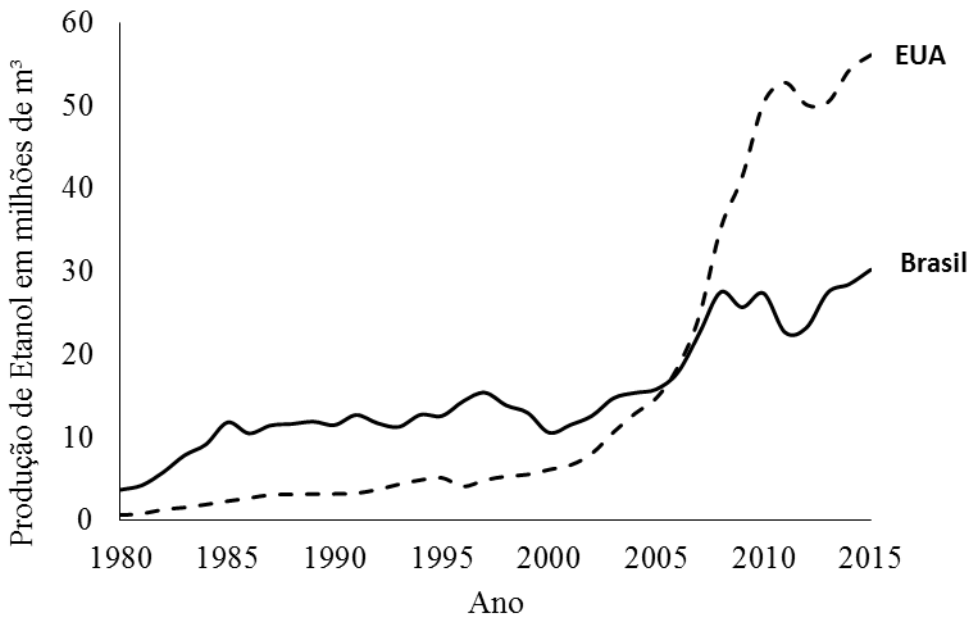


Figura 1 - Produção de bioetanol dos EUA (linha tracejada) e do Brasil (linha contínua): 1980-2015 (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2016 e UNICA, 2016)

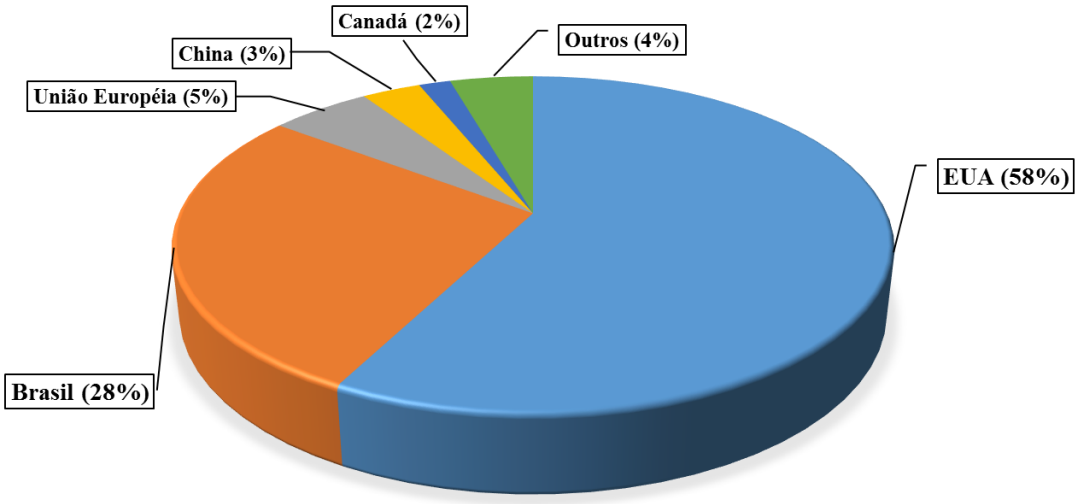


Figura 2 - Percentual da produção mundial de bioetanol em 2015 por país produtor (RENEWABLE FUELS ASSOCIATION, 2016)

A pesquisa relativa a catalisadores multifuncionais vem mostrando que o etanol pode ser usado como molécula plataforma diferenciada. Ele não só é capaz de se empregado para produzir diversos compostos químicos, mas também fazê-lo em uma única etapa através do emprego de catalisadores multifuncionais em uma única etapa (GALLO, BUENO e SCHUCHARDT, 2014; IWAMOTO *et al.*, 2014; SUSHKEVICH *et al.*, 2014 (2); MAKSHINA *et al.*, 2012). Muitos desses compostos são chamados de

drop in, ou seja, podem ser utilizados imediatamente na indústria química, substituindo aqueles produzidos por fontes fósseis (PLOTKINS, 2016), como os apresentados na Figura 3. Dessa forma, a união de fatores como a poluição ambiental provocada por matérias-primas fósseis e o potencial do etanol ser utilizado como molécula plataforma está atraindo o interesse por P&D no mundo todo.

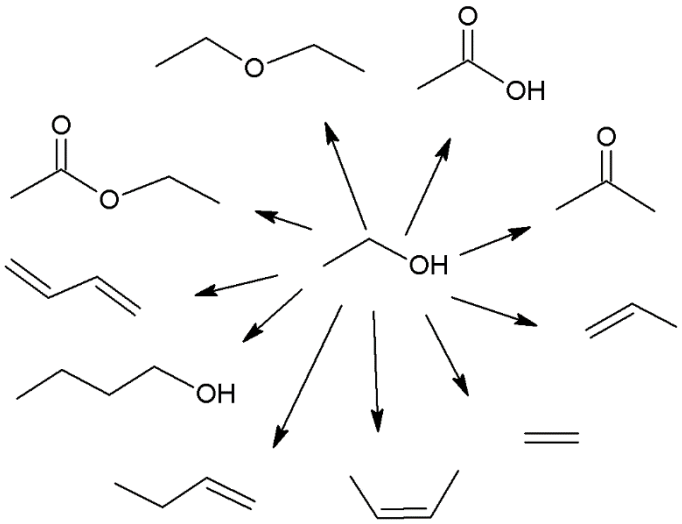


Figura 3 – Produtos a partir do etanol.

Entre esses compostos, o propeno possui grande relevância, sendo a segunda *commodity* petroquímica mais produzida e uma das mais versáteis, visto a grande quantidade de produtos obtidos a partir dele (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2016; IWAMOTO, 2015; HAYASHI *et al.*, 2014). A Figura 4 apresenta os mais importantes, com o percentual do total de propeno utilizado na obtenção de cada um em 2015. Percebe-se que o polipropileno é o produto para o qual a maior parte do propeno é destinada.

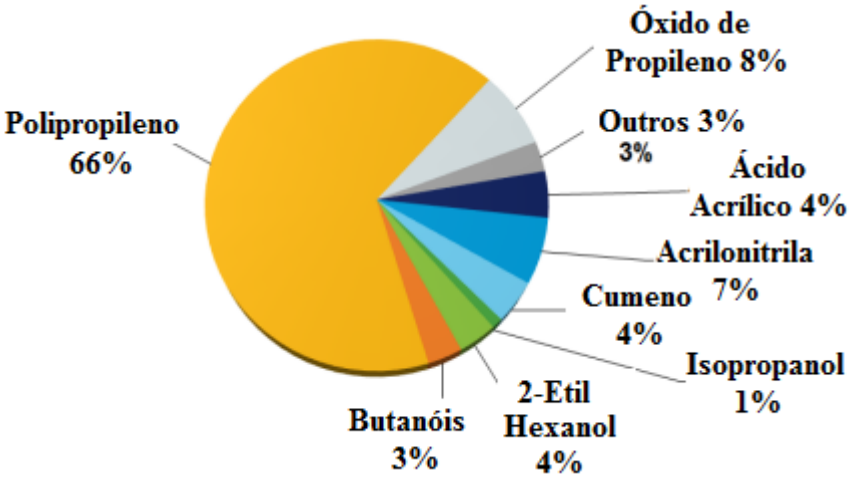


Figura 4 – Principais produtos obtidos a partir do propeno e seus percentuais em relação ao consumo dessa matéria prima. Adaptado de AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (2015).

A demanda por essa importante olefina cresce a uma taxa média de 4% ao ano (IHS, 2017). Sua produção atual está em grande parte ligada ao craqueamento a vapor de nafta ou de gás liquefeito de petróleo (GLP), os quais possuem o eteno como produto principal, e ao craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). No entanto, o crescimento da demanda por propeno mais acelerado que o do eteno, associado à preocupação com os prejuízos ambientais decorrentes do uso de insumos fósseis, atraem o interesse pelo desenvolvimento de novos processos *on demand*, que empreguem matéria-prima oriunda de recursos renováveis (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2016; HAYASHI *et al.*, 2014).

Diversas rotas têm sido propostas para a obtenção de propeno, tais como a desidrogenação do propano, a metátese entre eteno e 2-buteno e as baseadas no *methanol to olefins* (MTO), as quais utilizam matéria-prima fóssil. Além dessas, algumas que utilizam insumos renováveis estão sendo consideradas, tais como as baseadas no *ethanol to olefins* (ETO) e na rota da acetona. Estudos mais recentes apontaram para essa última como promissora. Nela, o etanol deve ser desidrogenado a acetaldeído, o qual condensa para formar acetona. Essa acetona é convertida em isopropanol, o qual é facilmente desidratado a propeno. A formação e redução da acetona podem ocorrer por diversas rotas e ainda há dúvidas quanto ao mecanismo envolvido (DE LIMA 2017; IWAMOTO, 2015).

Os trabalhos que buscaram um único sistema catalítico capaz de gerar propeno partindo do etanol encontrados até o momento não foram satisfatórios. Em geral, os sistemas envolvidos promovem reações paralelas indesejáveis e/ou utilizam catalisadores que desativam com o decorrer da reação (HAYASHI e IWAMOTO, 2013). Ainda há

espaço para pesquisa e desenvolvimento de catalisadores que se desempenhem bem nessa síntese, assim como se faz necessário um melhor entendimento das etapas reacionais, visto que ainda não há consenso sobre essas (GALLO, BUENO e SCHUCHARDT, 2014).

Visando a apoiar o desenvolvimento do processo de obtenção de propeno a partir do etanol em uma única etapa, esse trabalho tem como foco principal gerar informações sobre as etapas reacionais e o desenvolvimento de catalisadores aptos a conduzir essa reação, bem como identificar as características físico-químicas necessárias neles para que sejam ativos e seletivos nesse sistema.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1. Processos industriais para a obtenção de propeno

Atualmente, o propeno é produzido principalmente por meio de dois processos: o craqueamento a vapor de frações do petróleo como nafta e gás liquefeito de petróleo e o Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (*FCC*). Em ambos os processos, o propeno é formado como subproduto. Apesar disso, historicamente essas duas fontes têm sido capazes de suprir a demanda por esse composto petroquímico (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2016). No entanto, dois fatos estão alterando esse cenário:

- O craqueamento a vapor (processo mais relevante) teve sua importância diminuída nesse contexto devido à ascensão do gás de xisto, especialmente nos EUA. A exploração dessa fonte de hidrocarbonetos possibilitou o barateamento do gás e, consequentemente, do etano, um dos seus componentes. A sua utilização nas unidades de craqueamento produz pouco propeno como subproduto, diminuindo a sua oferta;
- A demanda por propeno está crescendo de forma mais acelerada (4% ao ano – IHS (2017)) que a de outras olefinas, como o eteno, fato que está levando ao desenvolvimento de tecnologias ditas *on purpose*, ou seja, focadas na obtenção de propeno (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2015).

Entre os processos *on purpose* aplicados atualmente estão a desidrogenação do propano, a metátese entre eteno e 2-buteno e o *Methanol to Olefins* (*MTO*) (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2016). Devido aos avanços recentes no último processo, ele será brevemente explicado a seguir.

Processos *MTO*

Entre os anos 70 e 80, em resposta às crises causadas pelo aumento do preço do petróleo, processos capazes de usar outras matérias-primas na produção de hidrocarbonetos ganharam atenção. Pesquisas visando à transformação do carvão em gasolina de alta octanagem foram desenvolvidas, mas logo expandidas na direção de outros combustíveis, bem como de outros compostos químicos. Especial destaque pode ser dado à rota *MTG (methanol-to-gasoline)*, a qual usava uma então nova zeólita (ZSM-5) para promover a síntese de hidrocarbonetos a partir de metanol. Dita rota produzia olefinas e aromáticos, e foi a base para o desenvolvimento de novas tecnologias. Devido

à demanda por olefinas, especialmente as de menor massa molecular, ajustes nos catalisadores e no processo foram realizados de forma a obtê-las, resultando no processo *MTO*, o qual gera desde eteno e propeno até olefinas mais pesadas (C_7) a partir do metanol, utilizando catalisadores zeolíticos ácidos (BJORGEN *et al.*, 2007; STOCKER, 1999). Esse processo foi comercializado pela primeira vez em 2010, na China, estando a planta ainda em operação para a produção de olefinas leves, principalmente eteno e propeno (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2016).

Muitos mecanismos já foram propostos para essa reação. O mais aceito indica a formação de um conjunto de hidrocarbonetos que passam por dois ciclos catalíticos: um baseado em olefinas, que são metiladas e ramificadas, tornando-se suscetíveis ao craqueamento, e outro baseado em aromáticos, os quais sofrem metilação e desalquilação, formando olefinas de baixa massa molecular. Ambos os ciclos estão representados na Figura 5. Os produtos formados dependem, dentre outros fatores, da arquitetura dos poros e da acidez do catalisador (ILIAS *et al.* 2013; BJORGEN *et al.*, 2007; WANG, JIANG e HUNGER, 2006).

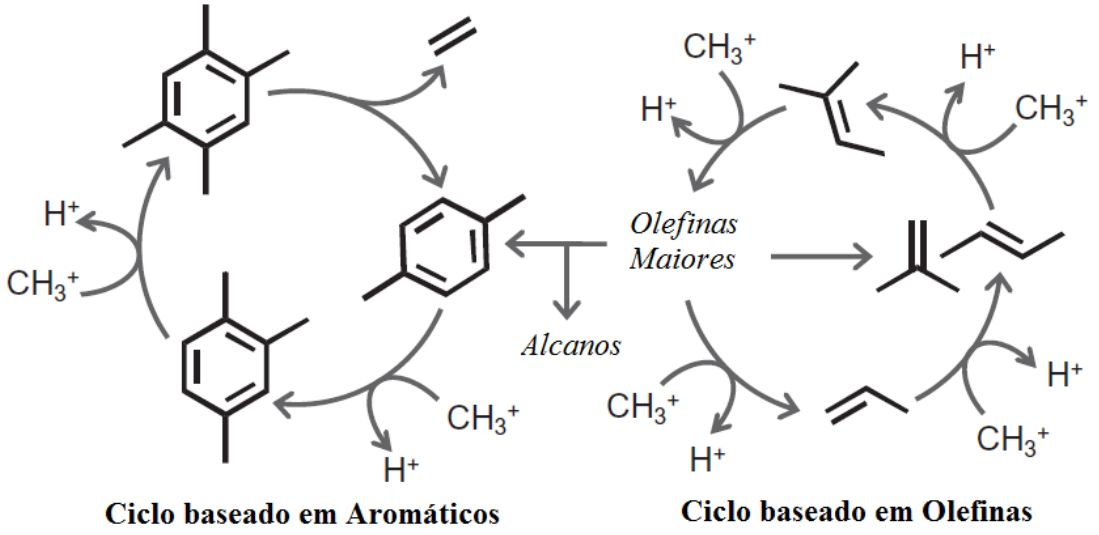


Figura 5 – Mecanismo proposto para a síntese de hidrocarbonetos a partir de metanol em dois ciclos: um baseado em olefinas e outro em aromáticos. Adaptado de Ilias *et al.*, 2013. Espécies reativas como H + e CH3+ podem ocorrer na superfície catalítica pela quebra de hidrocarbonetos ou do próprio metanol.

A reação simplificada que origina esses anéis e outros compostos presentes no processo está exemplificada na Equação 2.1. O metanol gera o éter metílico, o qual sofre desidratação, formando, principalmente, eteno. Esse pode condensar com outras olefinas ou com espécies metóxi formadas pelo metanol, aumentando a massa molecular dos

compostos presentes, como na Figura 5 (STOCKER, 1999; CHANG, CHU e SOCHA, 1984; CHU e CHANG, 1984):

$$\frac{n}{2}[2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O] \xrightarrow{-nH_2O} C_nH_{2n} \longrightarrow n[CH_2] \quad \textbf{(2.1)}$$

Alguns problemas costumam ser encontrados nesses sistemas, como o bloqueio dos sítios com a formação de coque e a desestruturação da zeólita pelo vapor de água gerado nas reações, ambos levando a um processo de desativação. Além disso, devido às altas temperaturas envolvidas, a regeneração dos catalisadores também prejudica a estrutura zeolítica (quando zeólitas são usadas) e, consequentemente, a atividade deles (STOCKER, 1999).

2.2. Processos de geração de propeno a partir de etanol

Apesar do avanço nos estudos referentes ao *MTO*, outros processos menos poluentes que utilizam matérias-primas exclusivamente renováveis ganharam maior atenção recentemente. Isso ocorre porque apesar de poder ser obtido a partir de biomassa, o metanol possui origem majoritariamente fóssil, no processo de gaseificação do carvão. Nesse sentido, a síntese de olefinas a partir de etanol foi considerada como uma opção mais limpa.

2.2.1. Processo ethanol to olefins (ETO)

Por tratar-se de um álcool homólogo ao anterior, os mecanismos presentes na literatura para os processos denominados *Ethanol to Olefins* (ETO) são semelhantes aos apresentados no processo *MTO*, sendo zeólitas modificadas do tipo H-ZSM-5 (INOUE *et al.*, 2010; SONG *et al.*, 2009; MURATA, INABA e TAKAHARA, 2008) e silicoaluminofosfatos SAPO-34 (OIKAWA *et al.*, 2006) os materiais mais estudados nessa rota. Um esquema geral pode ser visto na Figura 6, a qual retrata um conjunto de hidrocarbonetos que levam à formação de olefinas.

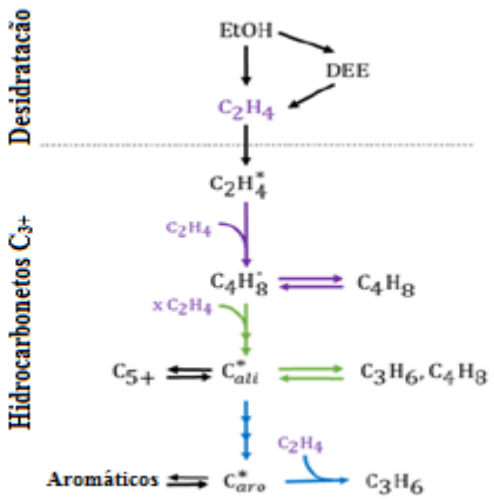


Figura 6 - Esquema do processo ETO, com formação de hidrocarbonetos maiores e a quebra desses em menores. DEE refere-se a dietil-éter, EtOH ao etanol, o sobrescrito * indica espécies reativas, enquanto os subscritos ali e aro, compostos alifáticos e aromáticos, respectivamente. Adaptado de Batchu *et al.* (2017).

Inoue *et al.* (2010), Murata, Inaba e Takahara (2008) e Oikawa *et al.* (2006) propõem que o etanol possa sofrer desidratação e condensação em catalisadores zeolíticos, gerando olefinas maiores, as quais são decompostas em menores. A Figura 7 mostra a formação de propeno por essa rota, a partir da desidratação do etanol, trimerização e fissão beta.

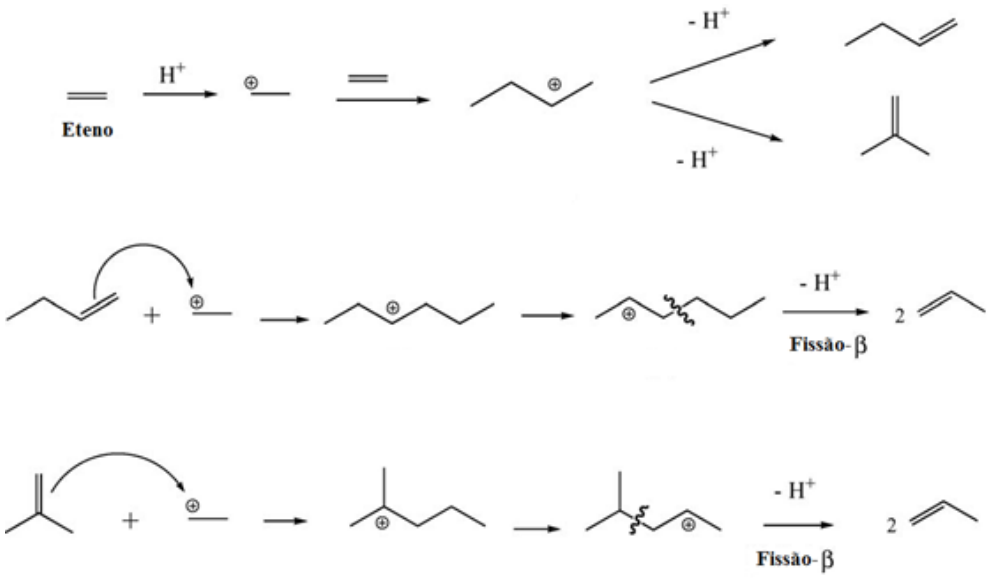


Figura 7 – Mecanismo postulado para a produção de propeno a partir de eteno em zeólitas. Adaptado de Oikawa *et al.* (2006).

As seletividades reportadas para sistemas com essas reações variam de 20-30% em propeno, com queda desses valores ao longo da reação devido à formação de compostos pesados, os quais obstruem os sítios ativos e desativam o catalisador.

2.2.2. Metátese

Iwamoto, Kasai e Haishi (2011) sugerem que o mecanismo mais provável para a reação de formação de propeno em catalisadores de níquel suportado em sílica mesoporosa (Ni-MCM-41) passa pela metátese entre eteno e 2-buteno, como apresentado nas Equações **2.2-2.6**. Segundo esses pesquisadores, o etanol é desidratado a eteno **(2.2 e 2.3)**, o qual sofre dimerização a 1-buteno **(2.4)** e, posteriormente, isomerização a 2-buteno **(2.5)**. Esse reage com o eteno para formar o propeno **(2.6)**. O mecanismo proposto segue a mesma lógica do trabalho de Iwamoto e Kosugi (2007), com eteno como reagente, bem como do processo de metátese realizado industrialmente, que utiliza eteno e 2-buteno (de fontes fósseis) para produzir propeno (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2016). Os pesquisadores conseguiram obter altas seletividades em propeno empregando catalisador de Ni-MCM-4. No entanto, ao tentar aumentar a concentração de etanol na alimentação do processo, essa seletividade não se sustentou.

$$2CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O \quad \textbf{(2.2)}$$
$$CH_3CH_2OCH_2CH_3 \rightarrow CH_2 = CH_2 + CH_3CH_2OH \quad \textbf{(2.3)}$$
$$2CH_2 = CH_2 \rightarrow CH_2 = CHCH_2CH_3 \quad \textbf{(2.4)}$$
$$CH_2 = CHCH_2CH_3 \rightarrow CH_3CH = CHCH_3 \quad \textbf{(2.5)}$$
$$CH_3CH = CHCH_3 + CH_2 = CH_2 \rightarrow 2CH_2 = CHCH_3 \quad \textbf{(2.6)}$$

Uma rota paralela à desidratação do etanol para a formação de eteno também foi proposta por Iwamoto, Kasai e Haishi (2011) ao observarem acetato de etila entre os produtos da reação. Esse é gerado pela condensação entre o acetaldeído (formado na reação **2.7**) e o etanol **(2.8),** pela reação de Tishchenko **(2.9)** ou pela Esterificação de Fisher **(2.10)**. Segundo os autores, o acetato pode ser decomposto em eteno e ácido acético **(2.11)**, onde o primeiro é convertido em olefinas seguindo as reações **2.4-2.6**, enquanto o segundo sofre a Esterificação de Fisher novamente.

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO + H_2 \quad \textbf{(2.7)}$$
$$CH_3CHO + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + H_2 \quad \textbf{(2.8)}$$
$$2CH_3CHO \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3 \quad \textbf{(2.9)}$$
$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O \quad \textbf{(2.10)}$$

$$CH_3COOCH_2CH_3 \rightarrow CH_3COOH + CH_2 = CH_2 \quad \textbf{(2.11)}$$

Como Iwamoto e Kosugi (2007) haviam obtido seletividade elevada trabalhando com eteno para produzir propeno, o mesmo era esperado para o trabalho partindo do etanol. No entanto, isso não ocorreu. Os autores acreditam que a alteração dos sítios catalíticos provocada pela presença de etanol, ácido acético ou outros intermediários possa ser relevante o suficiente para levar à diferença observada (IWAMOTO, KASAI e HAISHI, 2011).

Os trabalhos expostos até então relacionam a produção de propeno à de subprodutos (eteno, buteno entre outros compostos) e à consequente baixa seletividade em propeno ou desativação dos catalisadores nos sistemas, os quais ou seguem um processo autocatalítico como no *MTO* e no *ETO* ou a metátese ou condensação e fissão na *conversão de etanol a propeno*. Buscando evitar essas reações de oligomerização que levam à formação de compostos mais pesados, outros catalisadores foram estudados de forma a possibilitar a obtenção de propeno a partir de etanol por rotas alternativas. Iwamoto, Mizuno e Tanaka (2013) avaliaram que aqueles que forem capazes de converter etanol em acetona e essa em propeno poderiam ser interessantes. Entre os principais óxidos metálicos modificados já estudados e que seguem essa rota, os mais relevantes são os de Sc/In_2O_3 e de $Y_2O_3_CeO_2$. Ambos parecem realizar as mesmas etapas até a produção de acetona, a partir de onde apresentam distintos mecanismos propostos pelos autores.

2.2.3. Obtenção de propeno via rota da acetona

A síntese de acetona a partir do etanol é bem descrita na literatura. Dessa forma, realizá-la em conjunto com as reações que promovem a hidrogenação da acetona a isopropanol e posterior desidratação desse álcool em apenas um reator torna-se interessante. Iwamoto, Mizuno e Tanaka (2013) estudaram essa reação com catalisadores de óxido de índio e observaram que a atividade para a formação de propeno foi limitada pela redução do catalisador durante a reação, com sua consequente desativação. Com a impregnação de escândio, os autores foram capazes de aumentar o tempo de vida do catalisador, mantendo seletividades acima de 30%, alcançando cerca de 60% no início da reação. Além disso, a adição de vapor de água teve o mesmo efeito, mas, segundo os autores, por diminuir a formação de coque, o que evita a obstrução dos sítios ativos. A injeção de hidrogênio, por sua vez, aumentou o rendimento em propeno, pois acredita-se

que ele participe da etapa de hidrogenação da acetona. Essa é obtida pela cetonização de ácidos carboxílicos **(2.12)**, que, por sua vez, têm origem na decomposição do acetato de etila **(2.11)** advindo da reação de Tishchenko **(2.9)** ou da condensação entre o etanol e o acetaldeído **(2.8)** que dele deriva **(2.7)**.

$$2CH_3COOH \rightarrow CH_3COCH_3 + CO_2 + H_2O \qquad \textbf{(2.12)}$$

Em outro trabalho, Hayashi *et al.* (2014) testaram diversos metais como aditivos à ceria na reação de interesse. Dentre eles, a presença de Y, Sm, Ti, Nb e Ta favoreceram a reação, com variadas estabilidades e seletividades, enquanto os de Co, Cu, Fe, Zn, Sn e Bi aumentaram apenas a produção de acetona. O composto com óxido de ítrio se mostrou mais estável e ativo, alcançando seletividade de cerca de 30% em propeno, sendo o selecionado pela equipe para prosseguir nos testes. A adição de vapor de água ainda apresentou um efeito positivo na seletividade em propeno, sendo isso atribuído à inibição que ela provoca ao interagir com sítios ácidos, dificultando a geração de eteno. No entanto, essa olefina continua sendo produzida em percentuais comparáveis aos do propeno. Foi verificado que, diferente do catalisador de In_2O_3, o comportamento do catalisador de CeO_2 não foi afetado pela presença de hidrogênio, sugerindo que a hidrogenação da acetona deva seguir o caminho da redução via mecanismo de Meerwein-Pondorf-Verley (MPV) (HAYASHI *et al.*, 2014). Esse mecanismo envolve a transferência de um hidreto de um álcool para um aldeído ou cetona, e será melhor explicado mais adiante. Entretanto, vale citar que poucas caracterizações foram realizadas nesse sistema, dificultando a análise das propriedades dos diferentes catalisadores.

Obtenção de acetona a partir do acetaldeido

A acetona pode ser sintetizada a partir da desidrogenação do etanol a acetaldeído, seguida de condensação e decomposição, com saída de CO_2. Para que a condensação possa ocorrer, faz-se necessária a produção de ácido acético ou de espécies de acetato que fiquem adsorvidas à superfície catalítica, tal como no mecanismo apresentado na Figura 8. Isso pode ocorrer de três formas:

1. Formação de acetato de etila pela condensação entre etanol e acetaldeído e a decomposição desse éster em eteno e ácido acético (IWAMOTO, 2015; SUN e WANG, 2014; NAKAJIMA *et al.*, 1989);

2. Formação de acetato de etila como no primeiro caso, mas com a sua hidrólise em etanol e ácido acético (SUN e WANG, 2014; NAKAJIMA *et al.*, 1989);
3. Oxidação do acetaldeído a espécies de acetato que ficam adsorvidas na superfície catalítica (RODRIGUES *et al.*, 2017; DE LIMA *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2013; NAKAJIMA *et al.*, 1989).

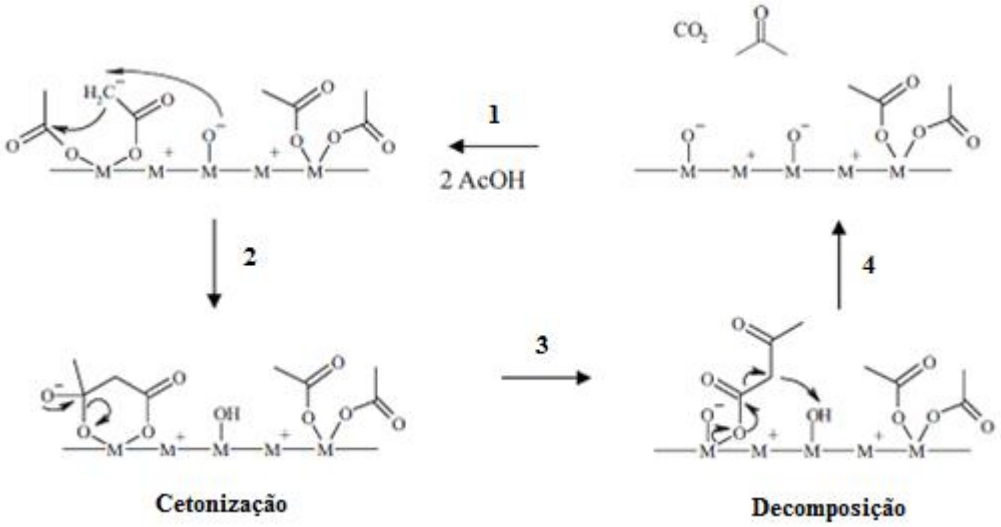


Figura 8 - Formação de acetona a partir de ácido acético. Na figura, M representa o metal do catalisador e Ac um grupo acetil. Adaptado de Yamada *et al.* (2011)

É importante notar que, no caso 1, há formação de uma molécula de eteno para cada uma de ácido acético. Como são necessárias duas moléculas de ácido acético para gerar uma de acetona, a relação dessa com eteno é de 1:2. Já os outros dois casos não levam à produção de eteno, mas apenas do ácido e de um reagente (etanol ou acetaldeído), não interferindo de forma negativa nos produtos da reação.

Alguns catalisadores foram estudados para essa síntese, sendo dois deles os óxidos de zinco e ferro (NAKAJIMA *et al.*, 1994; JAYAMMANI *et al.*, 1988) e de zinco e cálcio (NAKAJIMA *et al.*, 1989). Apesar da alta seletividade, esses óxidos não são estáveis, sendo que o melhor deles (óxido de zinco e ferro) passa de uma seletividade em carbono de 70,5 % para 25,5 % em propeno no período de 24 h de reação. As etapas propostas por Nakajima *et al.* (1989) seguem as reações de desidrogenação do etanol **(2.7)** para formar o acetaldeído, a sua oxidação, formando espécies acetato na superfície catalítica **(2.14)** e a condensação dessas a acetona **(2.12)**. Avalia-se que ambas as propriedades ácidas e básicas são necessárias, pois as primeiras são responsáveis pela adsorção do álcool, aldeído e acetato, enquanto que as características básicas levam à desidrogenação do

etanol e à cetonização dos acetatos (RODRIGUES *et al.*, 2013; HASAN, ZAKI e PASUPULETY (2003); NAKAJIMA *et al.*, 1989). No entanto, vale destacar que se os sítios ácidos forem fortes demais eles poderão levar à desidratação do etanol. Isso não é desejado, pois diminui a seletividade em acetona (NAKAJIMA *et al.*, 1994; DI COSIMO *et al.*, 1998; PARROTT, ROGERS e WHITE, 1978). Idriss e Seebauer (2000) ainda sugerem que a disponibilidade do metal de receber duas moléculas ao mesmo tempo também deve facilitar a condensação pela proximidade dos reagentes, o que, segundo Ribeiro *et al.* (2014), é mais comum em óxidos metálicos parcialmente reduzidos.

Em relação à etapa de oxidação, estudos conduzidos por De Lima *et al.* (2017), Silva-Calpa *et al.*, (2016) e por Chen *et al.* (2013) mostraram que a interação da água com a superfície de óxidos como o de cério pode gerar hidroxilas, as quais, por sua vez, levam à eliminação das vacâncias de oxigênio O_v, como apresentado pelas equações **2.13** e **2.14**. A formação de vacâncias é interessante, pois permite a reação de oxidação do acetaldeído por um oxigênio contido na superfície catalítica. Essa oxidação gera espécies de acetato que podem cetonizar em acetona, com liberação de CO_s.

$$OH_{ad} + OH_{ad} \rightarrow H_2 + 2O_l \qquad \textbf{(2.13)}$$

$$CH_3CO_{ad} + O_l \rightarrow CH_3COO_{ad} + O_v \qquad \textbf{(2.14)}$$

Outros catalisadores com propriedades oxi-redutoras foram testados com sucesso para a reação de formação de acetona, tais como o óxido misto de cobre, zinco e alumínio (CZA) em mistura física com zircônia monoclínica (RODRIGUES *et al.*, 2013), o óxido de céria dopada com prata (DE LIMA *et al.*, 2017) e o óxido misto de zircônia monoclínica e Zn (SILVA-CALPA *et al.*, 2016 (2)).

A reação de oxidação citada ocorre segundo um mecanismo redox usualmente denominado Mars e van Krevelen (MVK). Nele, a molécula é oxidada pelo catalisador, enquanto este é reoxidado pelo O_2 gasoso, regenerando-o e completando o ciclo. Esse tipo de reação se dá, usualmente, em metais de transição, devido à facilidade que alguns deles possuem de ter seu estado de oxidação alterado. A oxidação da molécula reagente também pode envolver a abstração de hidrogênio pelo catalisador, bem como a formação de vacâncias no mesmo, devido à perda de oxigênios de sua rede (ERTL, KNÖZINGER e WEITKAMP, 2008).

No mecanismo clássico de MVK o óxido é reoxidado pelo O_2 do ar; no caso da síntese da acetona, entretanto a reoxidação poderia ocorrer via dissociação da água nas vacâncias do óxido (LIMA *et al.*, 2016, SILVA-CALPA *et al.*, 2016), não sendo necessária a presença de O_2 gasoso.

De acordo com Idriss e Seebauer (2000), duas condições devem ser satisfeitas para esse mecanismo: a nucleofilicidade das espécies presentes na superfície do catalisador e a alta capacidade de armazenar oxigênio (*OSC*) (VIVER e DUPREZ, 2010; TROVARELLI *et al.*, 2001). Essa última propriedade possui uma importância notável na oxidação, sendo notada por Hasanm, Zaki e Pasupulety (2003) ao comparar a céria e a titânia para essa reação; ela ocorre a temperaturas menores na primeira, devido à maior redutibilidade dos seus cátions.

Outros fatores influenciam o desempenho dos catalisadores no mecanismo MVK, tais como a presença de defeitos e a natureza das espécies de oxigênio na superfície catalítica. O primeiro leva a cátions com coordenações insaturadas, ou seja, torna-os ácidos de Lewis com adsorção preferencial, enquanto o segundo pode favorecer o ataque eletrofílico ou nucleofílico, dependendo da espécie presente. De acordo com o mecanismo aceito, os ânions de oxigênio do catalisador facilitam a desidrogenação ou são inseridos no reagente; já os cátions metálicos garantem o mecanismo redox ao trocar de número de oxidação (DE LIMA *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2013; VÉDRINE, MILLET e VOLTA, 1996).

Quanto à sensibilidade da reação de cetonização à estrutura catalítica, Yamada *et al.* (2011) avaliaram a conversão de ácido acético (formador do intermediário da reação a partir de etanol) em acetona utilizando diversos óxidos de terras raras. Os autores não observaram qualquer correlação entre esse aspecto e a atividade catalítica, indicando que a reação é aparentemente “fácil”, ou seja, insensível aos planos cristalográficos.

Yamada *et al.* (2011) e Sato *et al.* (2013) verificaram que, entre os lantanídeos estudados para essa reação, a céria apresentou as maiores estabilidade, conversão e seletividade. Algumas características desse óxido são:

- Presença de sítios ácidos de Lewis fracos e básicos fortes (LIMA *et al.*, 2016; BINET, DATURI e LAVALLEY, 1999);
- Ausência de sítios ácidos de Brønsted (HASAN, ZAKI e PASUPULETY, 2003);

- Propriedades óxido-redutoras, com número de oxidação variável (+3 e +4) e ligações fracas entre o cátion tetravalente e os oxigênios de sua rede cristalina (RIBEIRO *et al.*, 2014; TROVARELLI *et al.*, 2001).

A última característica citada faz da céria uma boa fornecedora de oxigênio e um material de fácil regeneração, com alta *OSC* e presença de vacâncias (TROVARELLI *et al.*, 2001; VIVER e DUPREZ, 2010). Essa fácil regeneração associada à capacidade do óxido de quebrar a água (CHEN *et al.*, 2013; OTSUKA, K.; HATANO, M.; MORIKAWA, A., 1985) viabiliza o uso da mesma como agente oxidante, regenerando o catalisador, preenchendo as vacâncias com as hidroxilas formadas na sua quebra e gerando hidrogênio como subproduto (RODRIGUES *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2013; NISHIGUCHI *et al.*, 2005; YEE, MORRISON e IDRISS, 1999; OTSUKA, HATANO e MORIKAWA, 1983).

Óxidos mistos de céria também já foram estudados, buscando melhorar suas propriedades. Aneggi *et al.* (2006), Trovarelli *et al.* (2001), Daturi (1999) e Hori *et al.* (1998) avaliaram os óxidos mistos de CeO_2-ZrO_2 e de CeO_2-SiO_2 e perceberam uma melhora na estabilidade térmica do composto e na redutibilidade da céria, seja pela perturbação estrutural no primeiro ou pelo rearranjo e estabilização dos cristais de céria no segundo. Os autores atribuem essa diferença à formação de solução sólida com a zircônia, havendo substituição entre os átomos, o que não ocorre no caso da sílica. Essa troca de cátions depende de diversos fatores, como as dimensões deles, as estruturas dos óxidos puros e o método de preparação. No entanto, com o intuito de promover as propriedades do material original, deve-se considerar a adição desses óxidos de forma balanceada, para que a melhora das características da céria não seja prejudicada pela diminuição excessiva do seu percentual na solução.

A troca de cátions também foi percebida como benéfica para essa reação em catalisadores de zircônia monoclínica impregnada com zinco (SILVA-CALPA *et al.*, 2016 (1)). Os autores observaram que a substituição dos cátions de zircônio pelos de zinco causa um desarranjo eletrônico na estrutura do catalisador, levando à formação de vacâncias, as quais melhoram a capacidade oxirredutora do material e viabilizam a reação.

Além da promoção das propriedades oxirredutoras via formação de óxidos mistos que já foram citadas, LIMA *et al.* (2016) e Kang, Sun e Lin (2012) avaliaram a promoção da céria provocada pela prata (com diferentes concentrações): o primeiro trabalho aborda

a formação de acetona a partir do etanol, enquanto o segundo, especificamente a oxidação de CO, reação modelo também utilizada por LIMA *et al.* (2016) para avaliar as capacidades oxirredutoras do material. Os autores perceberam um aumento da redutibilidade do catalisador, favorecendo a presença de vacâncias. Isso elevou de forma significativa a atividade dos catalisadores em suas respectivas reações, além de diminuir a desidratação a eteno na reação com etanol. Preda e Pacchioni (2011) também perceberam os mesmos efeitos por cálculos teóricos via Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

Além disso, outros trabalhos referentes à produção de acetona (LIMA *et al.*, 2016) e de butadieno – que possuem etapas semelhantes (MAKSHINA *et al.*, 2012) – relataram que a adição de prata e de óxido de cobre aumentam significativamente a atividade de desidrogenação, diminuindo a geração de eteno e levando a maiores seletividades em acetona ou butadieno. Ohnishi, Akimoto e Tanabe (1985) e Baylon, Sun e Wang (2016) também relataram melhoria pela adição de sódio e de potássio a catalisadores de MgO-SiO_2 e de óxido de zinco à zircônia, respectivamente, para a reação de obtenção de butadieno. Eles atribuíram a isso a redução do número de sítios ácidos fortes, que favorecem a desidratação.

Hidrogenação da acetona via MPV

Após a formação da acetona, há duas maneiras de realizar a sua redução a isopropanol: utilizando um catalisador metálico (Pd, Ni, Pt, Rh, Au, entre outros) na presença de hidrogênio ou transferindo um hidreto de um álcool, via mecanismo de MPV, conhecido também como transferência de hidrogênio (AXPUAC *et al.*, 2012; KLOMP *et al.*, 2004). O fato de não envolver catalisadores metálicos, que podem decompor o acetaldeído – importante intermediário da reação de formação de propeno a partir de etanol, torna essa última opção a mais interessante. Além disso, ela dispensa a presença de hidrogênio molecular e é seletiva para a hidrogenação de carbonilas, evitando a de grupos mais redutíveis, como insaturações (URBANO *et al.*, 2009; CHUAH *et al.*, 2006; DI COSIMO, ACOSTA e APESTEGUÍA, 2005).

A transferência de hidrogênio já foi estudada por muitos autores, utilizando diferentes tipos de catalisadores, estando alguns deles expostos na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes e catalisadores para a reação de transferência de hidrogênio (MPV), com os sítios propostos como ativos por diversos autores.

Sítios ativos	Catalisadores	Álcool	Cetona/Aldeído	Referências
Ácidos de Lewis e Básicos	ZrO_2, V_2O_5, MoO_2, TiO_2, ZnO, CaO, ThO_2, CeO_2	Isopropanol	Butanona	FREIDLIN *et al.*, 1970
Ácidos de Lewis e Básicos	MgO; ZrO_2; Al_2O_3-Cl; SiO_2-PO_4; HY; Na/Al_2O_3	Etanol	Acetona	IVANOV *et al.*, 1994
Básicos fortes	MgO, Al_2O_3 e Zeólitas NaCsX	Ciclopentanol	Ciclohexanona	BERKANI *et al.*, 1995
-	Hidrozircônia ($ZrO_x(OH)_{4-2x}$)	Isopropanol	Cinamaldeído (3-fenil-2-propenal)	LIU, JAENICKE e CHUAH, 2002
-	Hidrozircônia pura e modificada	Isopropanol	Citral (3-fenil-2-propenal)	ZHU *et al.*, 2004
Ácidos de Lewis	Zeólitas β-Zr e -Sn	2-Butanol	Ciclohexanona	BORONAT, CORMA e RENS, 2006
Ácidos de Lewis fracos e Básicos fortes	MgO, Y_2O_3, ZrO_2 e Al_2O_3	Isopropanol	4-metil-3-penten-2-ona	BRAUN e DI COSIMO, 2006
Ácidos de Lewis fracos e básicos	ZnO e CeO_2	Isopropanol	Ciclohexanona	MISHRA e RAO, 2006
Ácidos e Básicos	MgO	Isopropanol	Ciclohexanona	HEIDARI *et al.*, 2009
Ácidos de Brønsted	ZrO_2 pura e dopada	Isopropanol	Cinamaldeído	URBANO *et al.*, 2009
Ácidos de Lewis fracos e Básicos fortes	MgO e ZrO_2	Isopropanol	Crotonaldeído	AXPUAC *et al.*, 2012
Ácidos de Lewis Fortes	ZrO_2 suportada	Isopropanol	Benzaldeído	BO *et al.*, 2012
Ácidos e Básicos	MgO/SiO_2	Etanol	Crotonaldeído	MAKSHINA *et al.*, 2012
Ácidos e Básicos de Lewis	ZrO_2	Isopropanol	Ciclohexanona	KOMANOYA *et al.*, 2015

O mecanismo mais aceito para essa reação envolve a adsorção de um álcool e de um aldeído ou cetona no mesmo sítio catalítico, podendo também ocorrer em sítios adjacentes (IVANOV *et al.*, 1994). Um hidreto do álcool é, então, transferido para o carbono da carbonila da cetona/ aldeído, gerando um alcóxido. O álcool recebe uma nova ligação para estabilizar sua carga, gerando um aldeído (se for um álcool primário) ou uma cetona (se for um álcool secundário). Se um próton for adicionado ao oxigênio do alcóxido, um novo álcool é formado.

Pela análise desses trabalhos, percebe-se que a maioria dos autores utiliza um álcool secundário como doador de hidrogênio, sendo o isopropanol o reagente mais comum. Já o par desse álcool pode ser tanto um aldeído quanto uma cetona, dependendo da reação analisada. Segundo Ruiz, Jiménez-Sanchidria e Hidalgo (2007), a velocidade e especificidade da reação possui dependência com os reagentes empregados.

Os catalisadores utilizados são óxidos metálicos: puros, dopados ou suportados. Os trabalhos geralmente avaliam a atividade e a seletividade dos materiais buscando estabelecer uma correlação com as suas propriedades ácido-básicas e/ou estruturais. No entanto, apesar dos esforços já empreendidos nesses sistemas, não há uma convergência clara quanto à identificação dos sítios ativos.

Segundo Berkani *et al.* (1995), Freidlin *et al.* (1970), Ivanov *et al.* (1994) e Braun e Di Cosimo (2006), catalisadores de caráter básico possuem melhor desempenho para a reação de MPV. Freidlin *et al.* (1970), Ivanov *et al.* (1994) e Braun e Di Cosimo (2006) também relataram que óxidos com sítios ácidos de Lewis são ativos, apesar de desativarem com o tempo e de viabilizarem reações paralelas (desidratação e oligomerização).

Ivanov *et al.* (1994) ainda afirmaram que para o mecanismo aceito (Figura 9-A) ser válido, faz-se necessária a presença de cátions (sítios ácidos de Lewis) capazes de se ligarem coordenativamente aos reagentes na superfície catalítica, apresentando duas vacâncias aniônicas. Esse mecanismo confere a menor energia de ativação para o sistema, segundo simulações computacionais realizadas por Boronat, Corma e Rens (2006). No entanto, em catalisadores básicos como o MgO, não se espera a adsorção coordenativa do álcool, sendo mais provável a ligação do hidrogênio do grupo OH em um sítio básico (O^{2-}), ou a dissociação da ligação OH em um par de sítios ácido fraco-básico forte (AXPUAC *et al.*, 2009; IVANOV *et al.*, 1994). Essa dissociação poderia formar sítios ácidos fracos de Brønsted na proximidade da ligação dos etóxidos com o cátion metálico, o que permitiria a adsorção do grupo cetona e, então, a transferência de hidrogênio como

postulada por Niyama e Echigoya (1972) apud Ivanov *et al.* (1994) – Figura 9. Além disso, a interação fraca entre o grupo alcóxido e o cátion da superfície catalítica viabilizaria a reação em óxidos com sítios básicos predominantes, facilitando a dessorção do produto, o que, por sua vez, evita reações secundárias (BORONAT, CORMA e RENS, 2006; IVANOV *et al.*, 1994).

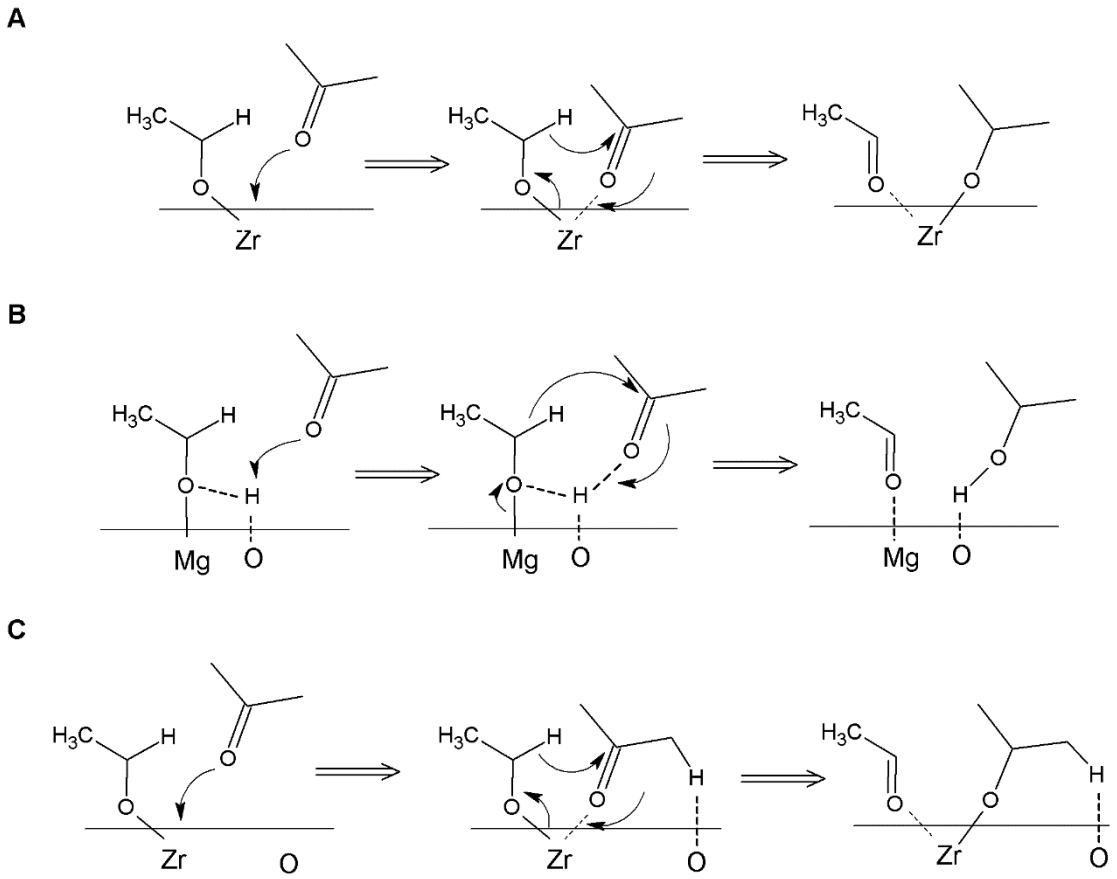


Figura 9 - Mecanismo da reação de MPV em um catalisador ácido (A), básico forte (B) e ácido e básico (C) (LIU, JAENICKE e CHUAH, 2002; IVANOV *et al.*, 1994; KOMANOYA *et al.*, 2015).

Apesar de concordarem com a atividade da magnésia em relação à transferência de hidrogênio, Di Cosimo, Acosta e Apesteguía (2005) não observaram a dissociação do hidrogênio do álcool, argumentando que cátions mais eletronegativos seriam necessários. Caso isso ocorresse, os autores ainda argumentam que poderia ocorrer a reação entre o hidrogênio livre formado e grupos mais redutíveis, como duplas ligações, gerando produtos indesejados.

De maneira geral, como se faz necessária a adsorção do álcool e da cetona (ou do aldeído), percebe-se pela Tabela 1 que os trabalhos apontam para a acidez de Lewis como importante, variando quanto à força dos sítios. Em catalisadores básicos, entretanto, os

sítios básicos, especialmente os fortes, também são considerados importantes para a reação. Já em um trabalho mais recente, Komanoya *et al.* (2015) relataram uma sinergia entre os sítios ácidos e básicos do catalisador, onde os básicos ativam a reação ao interagir com um β-H do álcool.

Já autores como Axpuac *et al.* (2012), Bo *et al.* (2012), Boronat, Corma e Rens (2006); Liu, Jaenicke e Chuah (2002), Urbano *et al.* (2009) e Zhu *et al.* (2004) perceberam em grupos –OH superficiais uma relação com a atividade para a reação. Segundo Urbano et al (2009), o maior número dessas espécies, associadas a sítios ácidos de Brønsted, está ligado à atividade para a reação. Os demais autores observaram nesses grupos apenas as funções de facilitar a adsorção do álcool e de impedir a de compostos condensados, evitando a desativação do catalisador (CHUAH *et al.*, 2006).

A combinação de óxidos que promovam as características previamente citadas também pode levar a resultados interessantes, tal como já foi observado por Makshina *et al.* (2012) ao utilizar MgO/SiO_2 e por Mishra e Rao (2006), com CeO_2-ZnO. No entanto, catalisadores de MgO/ZrO_2 (BO *et al.*, 2012) e de CeO_2-ZrO_2 (SUSHKEVICH *et al.*, 2014 (1)) tiveram o efeito contrário, fazendo com que o catalisador perdesse a atividade para a reação de MPV. Dessa forma, deve-se ter cuidado ao trabalhar com óxidos mistos de forma a manter as propriedades adequadas dos elementos com bom desempenho para a reação de MPV ou gerar uma sinergia entre os compostos da mistura.

Desidratação do isopropanol

O isopropanol formado nessa etapa é rapidamente convertido em propeno, muitas vezes nem sendo observado no meio reacional (HAYASHI *et al.*, 2014).

2.3. Observações Finais

Com a análise dos trabalhos encontrados para a síntese de propeno a partir de etanol, percebe-se que ainda há espaço para a pesquisa de catalisadores nesse contexto. Muitas dúvidas ligadas às etapas reacionais permanecem presentes, especialmente no que diz respeito à conversão de acetaldeído em acetona e à hidrogenação dessa última. Como observado, o acetaldeído pode ser formado via desidrogenação comum ou oxidativa; ele pode gerar acetatos na superfície catalítica pela hidrólise ou decomposição do acetato de etila bem como pela sua oxidação, por intermédio de catalisadores que possuam

mobilidade de oxigênio. A hidrogenação da acetona pode ocorrer tanto por adição de H_2 quanto pela redução via MPV. A Figura 10 detalha todas as etapas apresentadas como possíveis para a produção de propeno a partir de etanol pela rota da acetona.

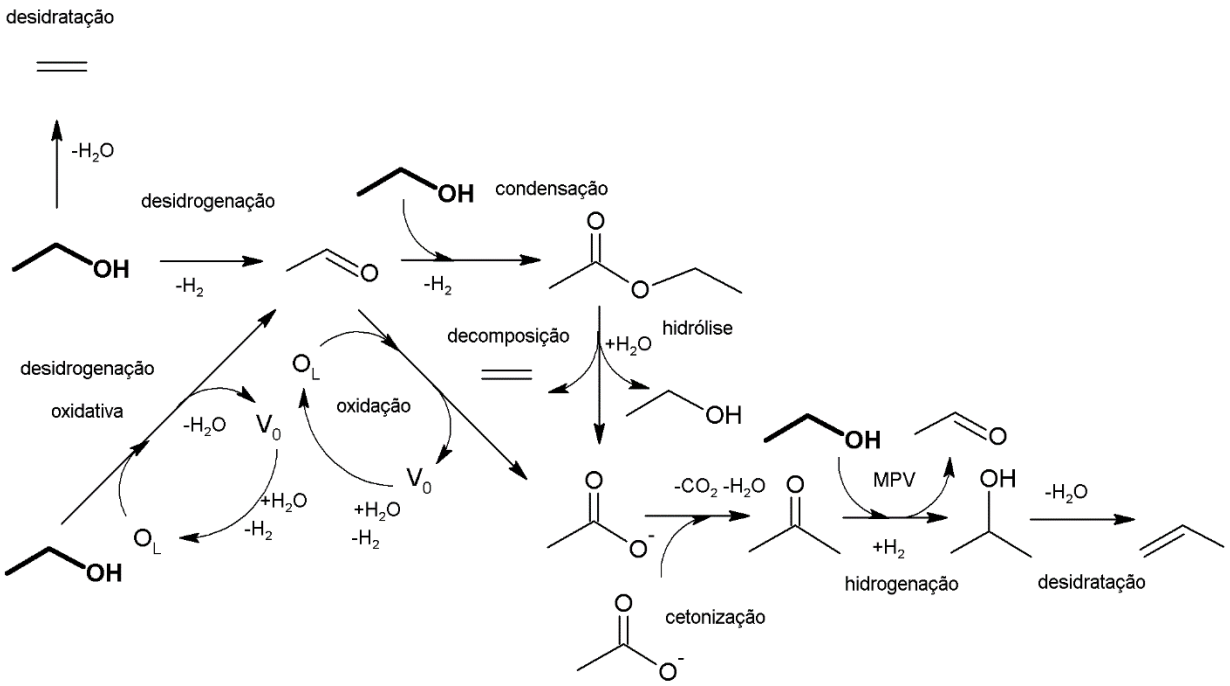


Figura 10 – Possíveis etapas reacionais para a produção de propeno a partir de etanol. O_L e V_0 representam, respectivamente, oxigênio da rede do óxido e vacâncias de oxigênio (Adaptado de Iwamoto, 2015).

Para a etapa da reação de MPV, redução escolhida para esse trabalho, percebe-se na magnésia e na zircônia, ambas com possíveis modificações, os maiores potenciais para a reação. No entanto, as características das duas são bem distintas: a primeira é considerada um catalisador básico, enquanto a segunda possui sítios ácidos e básicos. Ainda há discussões quanto às características que promovem ou facilitam a reação: hidroxilas, sítios ácidos de Lewis ou de Brønsted e sítios básicos. Assim, apesar de muitos trabalhos sobre o assunto, ainda há variações quanto às características percebidas como necessárias para a reação, as quais podem mudar de acordo com os reagentes e, principalmente, com os tipos de catalisadores (URBANO *et al.*, 2009; FREIDLIN *et al.*, 1970).

Dessa forma, a reação de obtenção de propeno a partir de etanol pode ser melhor compreendida do ponto de vista de suas etapas reacionais e das características dos catalisadores que a afetam, havendo espaço para novos estudos nessa área.

3. OBJETIVOS

O objetivo central desse trabalho é contribuir para o desenvolvimento do processo de obtenção de propeno a partir de etanol em um reator.

Objetivos específicos:

- Empregar misturas físicas de $AgCeO_2$ e MgO ou ZrO_2 como uma forma de descrever as etapas reacionais envolvidas e de buscar um sistema capaz de realizar o conjunto de reações em um único reator;
- Compreender melhor as propriedades físico-químicas necessárias para os catalisadores empregados nessa síntese;
- Realizar a análise termodinâmica das principais reações desse sistema.

A utilização de misturas físicas faz-se interessante para a caracterização de reações consecutivas que envolvam muitas etapas e diferentes propriedades físico-químicas, possibilitando uma análise mais simples do sistema. Como previamente demonstrado, a produção de propeno a partir de etanol se encaixa nesse contexto, visto serem necessárias diversas reações, tais como a desidrogenação, oxidação/ condensação, cetonização, hidrogenação e desidratação. Além disso, cada uma dessas reações ocorre em diferentes tipos de sítio. Dessa forma, conhecendo como cada catalisador se comporta e contribui para a reação global, pode-se detalhar melhor o processo como um todo.

Seguindo esse conceito, a $AgCeO_2$ já foi apresentada como um catalisador capaz de produzir seletivamente acetona a partir de etanol. Tanto a ZrO_2 quanto a MgO foram identificados como ativos e seletivos para a reação de MPV. Assim, esses três óxidos e algumas variações suas foram usados nesse trabalho.

Além dessas análises catalíticas, a análise termodinâmica das reações compreendidas nesse sistema pode revelar quais delas são mais ou menos prováveis, bem como aquelas que são termodinamicamente desfavoráveis. Isso pode facilitar a compreensão do sistema ao rejeitar ou não alguns possíveis caminhos reacionais.

4. METODOLOGIA

De forma a alcançar os objetivos específicos dessa tese, a metodologia adotada foi dividida em 3 etapas, incluindo a preparação de catalisadores, a caracterização deles e os testes para a reação de produção de propeno a partir de etanol.

4.1. Preparação de catalisadores

Os catalisadores utilizados foram separados em dois grupos, de acordo com a função que desempenham no sistema catalítico: produção de acetona ou reação de MPV.

4.1.1. Catalisadores para a produção de acetona

Como exposto na revisão bibliográfica (capítulo 2), o catalisador de céria com prata ($AgCeO_2$) já foi estudado pelo grupo de alcoolquímica do INT e possui atividade e seletividade para a produção de acetona, sendo usado como base para essa reação. Ele foi sintetizado seguindo a preparação de de Lima *et al.* (2017). Nele, empregou-se o método de precipitação usando nitrato amoniacal de cério, $[(NH_4)_2Ce(NO_3)_6]$, (Sigma-Aldrich) como precursor, formando uma solução com concentração de 0,4 M. Uma solução aquosa de NH_4OH a 26 % (Vetec) foi adicionada lentamente (1 gota/ s) à solução de nitrato sob agitação constante e temperatura ambiente. O sólido amarelo resultante foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro e calcinado em mufla a 500 ºC por 1 h, com taxa de aquecimento de 10 $ºCmin^{-1}$, sem vazão de ar, para produzir CeO_2. A dopagem com Ag foi realizada por meio da impregnação seca (ao ponto úmido) utilizando solução aquosa de $AgNO_3$ (Sigma-Aldrich) de forma a obter um catalisador com 0,02% m/m de Ag. Após impregnação, o sólido foi seco a 120 ºC por aproximadamente 20 h, calcinado a 500 ºC por 4 h, com taxa de aquecimento de 3 $ºCmin^{-1}$, sob vazão de ar sintético (30 $mLmin^{-1}$). Os sólidos obtidos foram macerados, tanto antes quanto após a adição de Ag, em almofariz de ágata e peneirado em peneira de 90 µm de abertura, sendo tudo menor que esse tamanho recolhido para ser usado nos testes..

4.1.2. Catalisadores para a reação de MPV

De acordo com a Tabela 1, materiais contendo zircônia ou magnésia são muito empregados em estudos para a reação de MPV. Além disso, por representarem compostos com características físico-químicas distintas, eles podem servir de comparação e análise

das características necessárias para essa importante etapa da reação. Isso motivou o uso deles nesse trabalho.

MgO e Mg85 (onde 85 é o percentual de Mg em relação a Al em catalisadores mistos) foram obtidos pela adição lenta (1 gota/ s) de uma solução contendo 1,6 M de K_2CO_3 (Vetec) e 1,6 M de KOH (Vetec) e de outra contendo $Mg(NO_3)_2$ (Vetec) e $Al(NO_3)$ (Vetec), quando necessário, a um bécher contendo 200 ml de água deionizada sob agitação (500 rpm) em um banho térmico (70 ºC), mantendo o pH próximo da neutralidade. Após o término da adição, a agitação foi mantida por mais 4 h, quando então o precipitado foi deixado em repouso a temperatura ambiente para envelhecimento por cerca de 20 h. O sólido resultante foi lavado com água deionizada, seco a 120 ºC por aproximadamente 20 h e calcinado a 400 ºC durante 4 h, com taxa de aquecimento de 10 ºCmin^{-1} e vazão de ar sintético (30 mLmin^{-1}). Um catalisador contendo MgO suportado em sílica também foi produzido por meio da impregnação seca de $Mg(NO_3)_2$ sobre SiO_2 (Degussa) previamente calcinada a 400 ºC, levando à concentração de 7% m/m em MgO, com posterior secagem do sólido em estufa a 120 ºC por aproximadamente 20 h e calcinação a 400 ºC durante 4 h, com taxa de aquecimento de 10 ºCmin^{-1} e vazão de ar sintético (30 mLmin^{-1}).

A zircônia utilizada foi fornecida pela Saint-Gobain NorPro, tanto na conformação tetragonal (*t*-ZrO_2) quanto na monoclínica (*m*-ZrO_2), e calcinada a 500 ºC por 4 h, com taxa de aquecimento de 10 ºCmin^{-1} e sob vazão de ar sintético (30 mLmin^{-1}). A *t*-ZrO_2 foi utilizada pura ou impregnada com alguns elementos (*t*-$MZrO_2$, onde M = Ag, Na, Zn, Y e In) com teor mássico de 0,2 %. A técnica de impregnação ao ponto úmido foi usada para essa finalidade, utilizando-se soluções com os nitratos desses metais. Todos os sólidos impregnados foram secos em estufa a 120 ºC por aproximadamente 20 h e calcinados a 400 ºC por 4 h e a 500 ºC por 20 h, seguindo o procedimento adotado em outro trabalho (CHAGAS *et al.*, 2018). Todos os sólidos obtidos foram macerados em gral de ágata e peneirados em peneira de 90 µm de abertura, sendo tudo menor que esse tamanho recolhido para ser usado nos testes...

Um catalisador de sílica impregnada com zircônia também foi preparado adicionando-se uma solução de nitrato de zirconila à sílica previamente calcinada a 500 ºC durante 2 h, de forma a obter um teor mássico de 7,5 % em ZrO_2. O mesmo tratamento foi aplicado aos sólidos impregnados após secagem em estufa a 120 ºC por aproximadamente 20 h. O sólido obtido foi macerado em gral de ágata e peneirado em

peneira de 90 µm de abertura, sendo tudo menor que esse tamanho recolhido para ser usado nos testes...

4.2. Caracterizações

As caracterizações citadas a seguir foram realizadas de acordo com o desempenho dos catalisadores nas reações modelo e na reação principal. As técnicas utilizadas foram de:

- Análise textural pela adsorção física de N_2 e tratamento de dados via modelos de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e de Barrett, Joyner e Halenda (BJH). As amostras contendo 300 mg permaneceram em estufa a 100 ºC por 24 h. Em seguida, tratadas a 350 ºC sob vácuo por 2 h. A adsorção foi realizada a −196 ºC, empregando um *Micrometrics ASAP 2020*;
- Difração de Raios-X (DRX) com varreduras de 10 a 90º 2θ, passo de 0,02º e contagem de 1s por passo, para descrição da estrutura cristalina dos materiais. O instrumento utilizado foi um *Bruker D8 Advance* equipado com detetor *Lynx Eye*, filtro de Ni e radiação de CuKα (1.5418 Å). Referências às estruturas dos materiais foram obtidas na base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (*ICSD*). A análise foi realizada com 1,5 ml (1 eppendorf) de amostra.
- A medida da densidade de sítios ácidos e básicos foi feita por meio da dessorção a temperatura programada (TPD) de NH_3 e de CO_2, respectivamente, com análise via detetor de condutividade térmica (TCD). Para isso, foram usados 500 mg de cada catalisador para TPD-NH_3 e 250 mg para TPD-CO_2. Antes delas, as amostras foram secas a 150 ºC sob vazão de N_2 (30 mLmin^{-1}) por 30 min. Então, elas foram reduzidas a 500 ºC (10 ºCmin^{-1}) por 1 h sob vazão de H_2/N_2 a uma proporção de 10% de H_2 (100mLmin^{-1}), purgadas com N_2 (para evitar a mistura entre H_2 e O_2) e oxidadas com ar sintético (90 mLmin^{-1}) a 500 ºC por 30 min. A amônia foi adsorvida a 30 ºC por 30 min sob vazão de NH_3/He (30mLmin^{-1}), enquanto a dessorção foi conduzida desde 20 ºC até 500 ºC a 20 ºCmin^{-1}. Os perfis encontrados foram decompostos em gaussianas para a quantificação dos sítios fracos (picos abaixo de 200 ºC), médios (picos entre 200-350 ºC) e fortes (picos acima de 350 ºC). A adsorção de CO_2 também ocorreu a 30 ºC, mas durante 1 h (30 mLmin^{-1}). A rampa de aquecimento para análise da etapa de dessorção foi igual à empregada para a NH_3, com a diferença da temperatura final, que nesse

caso foi de 450 ºC. Os picos deconvoluídos foram nomeados como fracos (abaixo de 170 ºC, médios (entre 170-270 ºC) e fortes (acima de 270 ºC). Ambos TPD-NH_3 e CO_2 foram analisados em um microrreator tubular acoplado a um sistema de análise multipropósito;

- TPD-etanol com análise por espectroscopia de massas (MS) e por espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) foram usados para analisar as etapas reacionais. O tratamento utilizado antes dessas análises foi igual ao do TPD-NH_3 e de CO_2, com a diferença para o caso do TPD-DRIFTS, onde a redução e oxidação foram realizados a 400 ºC. Além disso, tanto para o TPD-DRIFTS quanto para o TPD-MS, o gás inerte empregado foi o He. O TPD-DRIFTS foi analisado em um espectrômetro *Vertex 70 (Bruker)* equipado com um detetor *LN-MCT*, uma câmara de refletância difusa *(HVC-DRP-4/Harrick)* com uma janela de ZnSe. A adsorção de etanol ocorreu a 50 ºC por 1 h, por meio da passagem de He (20 $mLmin^{-1}$) por um saturador a 10 ºC. A dessorção ocorreu de 50 ºC até 400 ºC sob vazão de He (30 $mLmin^{-1}$) a 10 $°Cmin^{-1}$. Os espectros foram coletados a cada 100 ºC com resolução de 16 cm^{-1} e 384 tomadas. Um espectro de referência foi obtido logo após o pré-tratamento. O TPD-MS foi analisado usando um microrreator tubular acoplado a um espectrômetro *QMS200 Balzers*. A adsorção de etanol ocorreu em temperatura ambiente por 1 h, passando He (30 $mLmin^{-1}$) por um saturador a 40 ºC. A dessorção também ocorreu com vazão de He (80 $mLmin^{-1}$) a 10 $ºCmin^{-1}$ de 40 a 450 ºC. Os fragmentos m/z = 2 (H_2), 16 (CO_2), 18 (H_2O), 26 (eteno), 29 (acetaldeído), 31 (etanol), 42 (propeno), 55 (isobuteno) e 58 (acetona) foram monitorados continuamente durante a análise.

Vale ressaltar que a redução e oxidação das amostras foi realizada com o intuito de limpar a superfície delas, de forma a evitar a interferência de espécies como carbonatos que podem alterar os resultados das análises (RODRIGUES *et al.*, 2017; DE LIMA *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2013).

4.3. Testes catalíticos

Duas reações modelo foram empregadas com o intuito de entender melhor o desempenho catalítico nas etapas intermediárias, sendo elas a reação de desidrogenação/ desidratação do isopropanol e a de hidrogenação da acetona via mecanismo de MPV.

Todos os testes catalíticos empregados nesse trabalho, incluindo as reações modelo, foram feitos em reatores de leito fixo de vidro e com monitoramento *on-line* por cromatografia gasosa (*GC*) utilizando o equipamento Agilent HP6890 com detetores de ionização por chama (*FID*) e de condutividade térmica (*TCD*). As linhas entre os saturadores e a conexão entre elas foram mantidas aquecidas a 120 ºC (para o etanol e acetona) e 130 ºC (para a água), sendo a linha entre essa conexão e o cromatógrafo mantida a 130 ºC. Ambas reações modelo e o teste catalítico para a formação de propeno foram realizados com 1 ml de injeção, sendo a coluna da reação de isopropanol a NST100-3053100, enquanto as demais reações foram realizadas em coluna Porapak-Q/60 ft. Os experimentos foram conduzidos a pressão atmosférica e os vapores dos reagentes foram obtidos pela passagem de N_2 por saturadores contendo os reagentes líquidos (água e etanol, no teste da reação de formação de propeno; etanol e acetona, na reação de MPV; e isopropanol, na reação modelo de isopropanol) mantidos a uma temperatura adequada por um banho termostático, de modo a obter as concentrações desejadas nos vapores.

.

4.3.1. Teste da reação com isopropanol

A reação modelo de desidrogenação/ desidratação do isopropanol foi usada como medida indireta de acidez e basicidade dos catalisadores. Mais do que isso, essa reação modelo mostra a capacidade desidrogenante/ desidratante dos catalisadores utilizados, o que é de grande importância para esse trabalho, visto as reações que ocorrem nesse sistema. Um esquema dessa reação modelo encontra-se a seguir na Figura 11.

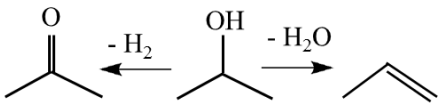


Figura 11 - Reação modelo de desidrogenação (esquerda) e desidratação (direita) do isopropanol.

O teste foi realizado a 200 ºC, com vazão e massa de catalisador variáveis, de forma a manter condições de conversão < 10 %, a fim de avaliar as taxas reacionais. Uma corrente gasosa com cerca de 2 % de isopropanol foi empregada, passando N_2 por um saturador contendo isopropanol em banho térmico a 10 ºC. A amostragem foi realizada em intervalos de 15 min durante 2 h. Previamente à reação, os catalisadores foram secos sob vazão de N_2 (50 $mLmin^{-1}$) a 150 ºC (10 $ºCmin^{-1}$) durante 30 min, com posterior redução por vazão de N_2 + H_2 (10 % de H_2) a 500 ºC durante 1 h, purga com N_2 (90 $mLmin^{-1}$) e oxidação com vazão de ar sintético a 500 ºC durante 30 min.

4.3.2. Teste da reação de MPV

A reação de MPV foi usada de forma a selecionar os catalisadores a serem utilizados nesse trabalho, visto que a etapa de hidrogenação da acetona se apresenta com grande importância no conjunto de reações, separando os catalisadores capazes de produzir propeno dos que não o fazem. Um esquema dessa reação pode ser visto na Figura 12.

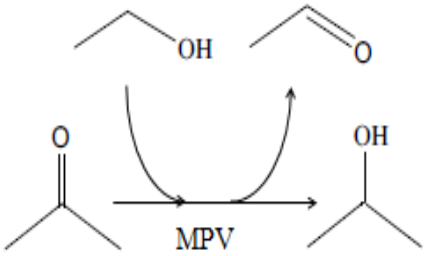


Figura 12 - Reação modelo de transferência de hidrogênio (MPV) do etanol para a acetona.

A reação foi realizada a 200 ºC, com vazão de 65 $mLmin^{-1}$ de uma corrente gasosa contendo 8 % de etanol (saturador a 34 ºC) e 2,5 % de acetona (saturador a 3 ºC) com balanço em N_2. Os testes foram realizados a 200 ºC, em condições diferenciais (conversão < 10 %), a fim de avaliar as taxas da reação. Os dados foram coletados durante 3 h com intervalos de 14 min entre as amostragens. O tratamento utilizado aqui foi o mesmo que na reação com o isopropanol, a exceção da temperatura de redução e oxidação, que foi de 400 ºC.

4.3.3. Testes para a formação de propeno a partir de etanol

A geração de propeno a partir de etanol na presença de vapor de água foi realizada a 400 ºC, com 50 mg de massa do catalisador de acetona e 25 mg do de MPV e vazão da mistura gasosa de 50 $mLmin^{-1}$, como padrão. N_2 foi empregado como gás de arraste, sendo sua vazão dividida entre dois saturadores, um contendo etanol a 5 ºC e o outro, água a 56 ºC. As duas correntes gasosas se unem para formar a mistura que alimenta o reator. Os produtos da reação foram analisados em intervalos de 25 min, durante 17 h.

Outras condições de tempo de contato foram empregadas para garantir a isoconversão. A isoconversão foi a forma utilizada para comparar as seletividades e as atividades dos catalisadores e de suas misturas. Isso se faz necessário visto que conversões muito discrepantes levariam a reações diferentes, especialmente no caso de reações em série, como é o caso, onde para uma reação ocorrer é necessário passar por outra previamente. Conversões a 40 % foram selecionadas, de forma a evitar regiões de

baixa conversão, onde as reações consecutivas não teriam ocorrido ainda, e de altas, onde a comparação pode tornar-se complicada devido a possíveis efeitos difusivos.

Além da isoconversão, diferentes temperaturas, razões entre os catalisadores contidos nas misturas, concentração de água e tempos de contato também foram analisados para entender o comportamento do conjunto catalítico mais promissor, selecionado nos testes anteriores.

Um sistema contendo $AgCeO_2$ e *t*-ZrO_2 em leito duplo separados por lã de vidro também foi empregado de forma a avaliar como a migração das moléculas nas superfícies catalíticas afeta a reação. Nele, os reagentes passaram primeiro pelo leito de $AgCeO_2$ e, então, pelo de *t*-ZrO_2, de forma que acetona seja produzida para estar disponível para a reação de MPV na zircônia.

A conversão foi definida como a razão molar entre o etanol consumido e o alimentado **(4.1)**. A definição de seletividade utilizada nesse trabalho compreende a razão entre o número de carbonos consumidos para a síntese do composto e o número de carbonos consumidos no total **(4.2)**, ou seja, duas vezes o número de mols de etanol consumido. De acordo com a estequiometria da reação de formação de propeno a partir de etanol **(4.3)**, a maior seletividade que pode ser obtida equivale a 75 % em base de carbono **(4.4).** As taxas foram calculadas de acordo com a equação **4.5**, referente a reatores diferenciais.

$$Conversão = \frac{etanol_{entra} - etanol_{sai}}{etanol_{entra}} \quad \textbf{(4.1)}$$

$$Seletividade = \frac{nº\ C\ produto}{2\times(etanol_{entra} - etanol_{sai})} \quad \textbf{(4.2)}$$

$$2CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHCH_2 + CO_2 + 3H_2 \quad \textbf{(4.3)}$$

$$Seletividade_{propeno} = \frac{3\times nº\ mols\ propeno}{2\times nº\ mols\ etanol} = \frac{3\times(0{,}5\times nº\ mols\ etanol)}{2\times nº\ mols\ etanol} = 75\% \quad \textbf{(4.4)}$$

$$taxa = \frac{mols\ produto\ formado}{massa\ de\ catalisador\times tempo} = \frac{P\times q\times conversão\times seletividade}{R\times T\times m_{cat.}} \quad \textbf{(4.5)}$$

onde P = 101325 Pa é a pressão atmosférica, q é a vazão em m^3h^{-1}, T = 423 K é a temperatura do injetor, R = 8,3145 $Jmol^{-1}K^{-1}$ é a constante dos gases.

4.4. Análise termodinâmica

As constantes de equilíbrio termodinâmico foram calculadas para as etapas reacionais apresentadas na Figura 10, bem como para a reação global **(4.1)**. Essa análise pode ajudar a compreender melhor quais etapas são factíveis e quais não o são, bem como a forma com a qual a temperatura afeta o equilíbrio dessas reações. O programa Microsoft Excel 2010 foi usado para esses cálculos, enquanto os dados necessários foram obtidos do *NIST* (*National Institute of Standards and Technology*, 2016) e do Apêndice A do livro *The Properties of Gases and Liquids* (POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 1988), sendo apresentados no APÊNDICE A – CÁLCULOS TERMODINÂMICOS.

5. RESULTADOS

5.1. Reações modelo

5.1.1. MPV e seleção de catalisadores

A transferência de hidrogênio do etanol para a acetona por meio do mecanismo de MPV é uma reação muito importante para a obtenção de propeno, visto que a partir dela pode-se formar isopropanol, precursor do propeno. Sendo assim, os resultados obtidos para essa reação modelo foram usados como parâmetro de escolha dos catalisadores utilizados nesse trabalho.

A reação de MPV entre o etanol e a acetona é equimolar, com formação de isopropanol e acetaldeído, como representado anteriormente na Figura 12. Dessa forma, é importante que as taxas de produção de isopropanol e de acetaldeído estejam tão próximas quanto possível, indicando que a reação de MPV tenha sido a única a produzir esses compostos. Além disso, quanto maiores forem essas taxas, mais rápida será a cinética da reação, indicando que o catalisador, além de seletivo, é mais ativo A Tabela 2 apresenta as taxas de produção de acetaldeído e de isopropanol na reação de MPV para alguns catalisadores estudados.

A MgO apresentou os resultados mais promissores dentro do conjunto de óxidos estudados, possuindo taxas de formação dos produtos muito próximas e mais elevadas em comparação com os demais. Os outros catalisadores contendo Mg não apresentaram resultados tão bons, apesar de serem capazes de realizar a reação modelo.

Com as segundas maiores taxas, a zircônia tetragonal também apresentou ótimos resultados. Percebe-se, nesse caso, que a estrutura é relevante no que diz respeito ao mecanismo reacional, visto que a alteração da zircônia de tetragonal para monoclínica faz com que o catalisador se torne inativo para a reação. Alguns dopantes foram testados também, mas nenhum deles apresentou melhora para a reação, muitas vezes prejudicando-a. Isso possivelmente ocorre devido ao bloqueio dos sítios ativos pelo material dopante, bem como pela variação da relação entre acidez e basicidade do catalisador, já discutida como sendo um aspecto importante para a reação, o que será mostrado na reação modelo de isopropanol.

Tabela 2 - Taxas de formação de acetaldeído (R_a) e de isopropanol (R_i) para a reação de MPV e taxas de formação de propeno (r_p) e de acetona (r_a) para a reação de isopropanol. Valores dados em $\mu mol g^{-1} h^{-1}$ a 200 ºC para conversões < 10%.

Catalisador	R_i[a]	R_a[b]	R_i/R_a	r_p[c]	r_a[d]	r_p/r_a
7,5 ZrO_2/SiO_2	4,3	3,5	1,2	0,06	0,02	4,11
7% MgO/SiO_2	0,7	0,6	1,2	-	-	-
MgO	2,5	2,7	0,9	0,01	0,25	0,03
Mg85	1,0	0,8	1,3	-	-	-
m-ZrO_2	0,4	0,2	1,6	0,01	0,07	0,14
t-ZrO_2	1,9	1,7	1,1	0,65	0,05	13,32
t-$AgZrO_2$	0,7	0,6	1,2	0,49	0,16	2,95
t-$NaZrO_2$	0,6	0,5	1,4	0,06	0,04	1,71
t-$YZrO_2$	1,6	1,5	1,1	0,82	0,02	33,08
t-$ZnZrO_2$	1,1	0,8	1,3	1,18	0,06	19,70
t-$InZrO_2$	1,5	1,4	1,1	0,37	0,36	1,03
$AgCeO_2$	0,0	0,4	0,1	0,01	0,55	0,01

[a] R_i taxa de formação de isopropanol
[b] R_a taxa de formação de acetaldeído
[c] r_p taxa de formação de propeno
[d] r_a taxa de formação de acetona

A sílica, usada como suporte para alguns catalisadores, mostrou-se inerte para as reações analisadas. Ao contrário do que ocorreu com a impregnação de MgO na sílica, a utilização de ZrO_2 sobre o mesmo suporte resultou em atividades ainda maiores para a reação MPV. Isso pode ter ocorrido tanto devido à dispersão da zircônia no suporte quanto graças às variações ácido-básicas que ocorreram, representadas pela reação modelo de isopropanol (discutida a seguir). Além disso, a zircônia é capaz de interagir com a sílica, formando sítios distintos daqueles presentes nos óxidos individualmente (SUSHKEVICH, et al., 2014 (1)).

Analisando o catalisador de céria, observa-se que ele é inativo para a reação de MPV. Isso explica o porquê de trabalhos anteriores que tratavam da formação de acetona com a $AgCeO_2$ (de LIMA et al., 2017) não terem observado a formação de isopropanol ou de propeno. Dessa forma, os catalisadores *t*-ZrO_2, ZrO_2/SiO_2 e MgO foram

empregados em mistura física com a $AgCeO_2$ para análise da obtenção de propeno a partir de etanol.

5.1.2. Reação modelo de desidrogenação/ desidratação do isopropanol

De forma muito simplificada, associa-se a capacidade que um catalisador possui de desidratar à sua acidez, enquanto a de desidrogenar à sua basicidade. No entanto, essa última é controversa, podendo ser influenciada por fatores como o estado de oxidação e a presença de metais capazes de hidrogenar/desidrogenar sem relação com sítios ácidos ou básicos (MAKSHINA *et al.*, 2012; HAFFAD, CHAMBELLAN e LAVALLEY, 2001; DI COSIMO *et al.*, 1998; GERVASINI, FENYVESI e AUROUX, 1997; ZIOLEK *et al.*, 1995; GERVASINI e AUROUX, 1991). Os resultados para essa reação modelo estão apresentados na Erro! Fonte de referência não encontrada. Cabe destacar que a rimeira (acetaldeído versus eteno) e a última etapa da síntese do propeno (propeno versus acetona) se referem a competições entre a desidrogenação ou desidratação de álcoois. Assim, esta reação modelo pode gerar informação sobre o comportamento dos catalisadores nessas reações concorrentes disputas.

A $AgCeO_2$ possui uma baixa capacidade de desidratar o isopropanol, mas é o catalisador que mais desidrogena entre os analisados, fato percebido pela maior taxa de formação de acetona. Apesar da controversa correlação dessa reação com a basicidade, a CeO_2 é conhecida por dispor de sítios básicos fortes (de LIMA *et al.*, 2017), o que está de acordo com o resultado obtido.

Para os catalisadores de zircônia, as taxas de formação de propeno são bem maiores. A *t*-ZrO_2 e a *t*-$YZrO_2$ tiveram as maiores entre os catalisadores avaliados, seguidas pelo *t*-$ZnZrO_2$. Todos os *t*-$MZrO_2$ tiveram baixa capacidade de desidrogenar, exceto o dopado com Ag, como esperado dada a presença do metal capaz de fazê-lo (MAKSHINA *et al.*, 2012), e os suportados em sílica, que apresentaram capacidade de desidrogenar da mesma ordem de grandeza que a de desidratação. Percebe-se também, que a adição de prata e de sódio diminuiu sensivelmente a capacidade de desidratar dos catalisadores, o que pode ser associado à diminuição da acidez do catalisador no caso do Na (BAYLON, SUN e WANG, 2016) e ao deslocamento da cinética da reação para a desidrogenação no caso da Ag (JANSSESNS *et al.*, 2015; SUSHKEVICH *et al.*, 2014 (2); MAKSHINA *et al.*, 2012). Esses fatores provavelmente contribuíram para a queda mais acentuada das taxas para a reação de MPV desses catalisadores.

Segundo esses dados, os catalisadores *t*-ZrO_2, *t*-$YZrO_2$ e *t*-$ZnZrO_2$ devem ser os mais eficazes para essa etapa da reação de produção de propeno, visto que são os mais aptos a desidratar o isopropanol (formado na etapa de MPV). Como nenhuma melhora expressiva foi percebida pela adição dos dopantes, sendo eles prejudiciais à reação de MPV, utilizou-se a *t*-ZrO_2 para os testes catalíticos, além da zircônia suportada em sílica devido aos seus melhores resultados para a reação de MPV. Por fim, o MgO foi escolhido dentre aqueles contendo Mg devido ao seu melhor desempenho para a reação de MPV.

Em relação à formação de acetona, o catalisador de $AgCeO_2$ apresentou características importantes, tais como alta taxa de desidrogenação e baixa de desidratação, favorecendo a formação de acetaldeído e evitando a de eteno. Além disso, a presença de sítios básicos fortes favorece reações como a de cetonização, importantes para a geração de acetona. Dessa forma, o $AgCeO_2$ foi utilizado na mistura física como catalisador para a formação de acetona.

5.2. Propriedades ácido-básicas

Considerando dois dos melhores óxidos analisados para a reação de MPV (MgO e *t*-ZrO_2), eles foram caracterizados mais profundamente. A acidez e a basicidade desses catalisadores, bem como da $AgCeO_2$ estão presentes na Tabela 3.

Tabela 3 - densidade de sítios ácidos e básicos, representada como sítios fracos + médios e fortes

Catalisador	S_{BET}	N_a^a x 10^3 /$\mu mol_{NH3}m^{-2}$	N_A^b x 10^3 /$\mu mol_{NH3}m^{-2}$	N_b^c x 10^3 /$\mu mol_{CO2}m^{-2}$	N_B^d x 10^3 /$\mu mol_{CO2}m^{-2}$
MgO	205	-	-	166 (54%)	141 (46%)
t-ZrO_2	127	974 (45%)	1192 (55%)	2154 (86%)	353 (14%)
$AgCeO_2$	51	2308 (100%)	-	5103 (77%)	1538 (23%)

a – N_a refere-se à densidade de sítios ácidos fracos e médios;
b – N_A refere-se à densidade de sítios ácidos fortes;
c – N_b refere-se à densidade de sítios básicos fracos e médios;
d – N_B refere-se à densidade de sítios básicos fortes;

Observa-se que a $AgCeO_2$ apresenta características majoritariamente básicas, com sítios fracos (em sua maioria) e fortes, mas esse sólido também possui sítios ácidos fracos. A maior basicidade explica o porquê da $AgCeO_2$ catalisar melhor a desidrogenação em relação à desidratação na reação modelo com isopropanol (Tabela 2).

Da mesma forma, a magnésia apresentou características básicas, porém, sem a identificação de sítios ácidos por meio da técnica empregada, o que também condiz com a predominância da desidrogenação na reação modelo de isopropanol (Tabela 2). Com

isso, espera-se que o mecanismo descrito na Figura 9-B seja o responsável pela reação de MPV na MgO.

Os resultados para a *t*-ZrO_2 demonstram que ela apresenta tanto sítios ácidos quanto básicos, sendo esses últimos majoritariamente fracos. Isso está relacionado à maior capacidade de desidratar que esse catalisador apresenta na reação com isopropanol (Tabela 2) em relação à $AgCeO_2$ e à MgO. Com isso, espera-se que ambos os mecanismos apresentados na Figura 9-A e C possam estar presentes para a reação de MPV nesse óxido.

5.3. Testes catalíticos

De modo a avaliar o desempenho na síntese de propeno a partir de etanol da MgO, *t*-ZrO_2 e da ZrO_2/SiO_2, ativos para a transformação de acetona em isopropanol, eles foram empregados em misturas físicas com $AgCeO_2$, ativa para a geração de acetona a partir de etanol, em condições de isoconversão (~40 %). Dessa forma, o teste catalítico busca avaliar se esses catalisadores ativos na redução de MPV permanecem assim nas condições de reação, interagindo com a $AgCeO_2$ para obter propeno. Os resultados estão apresentados na Figura 13.

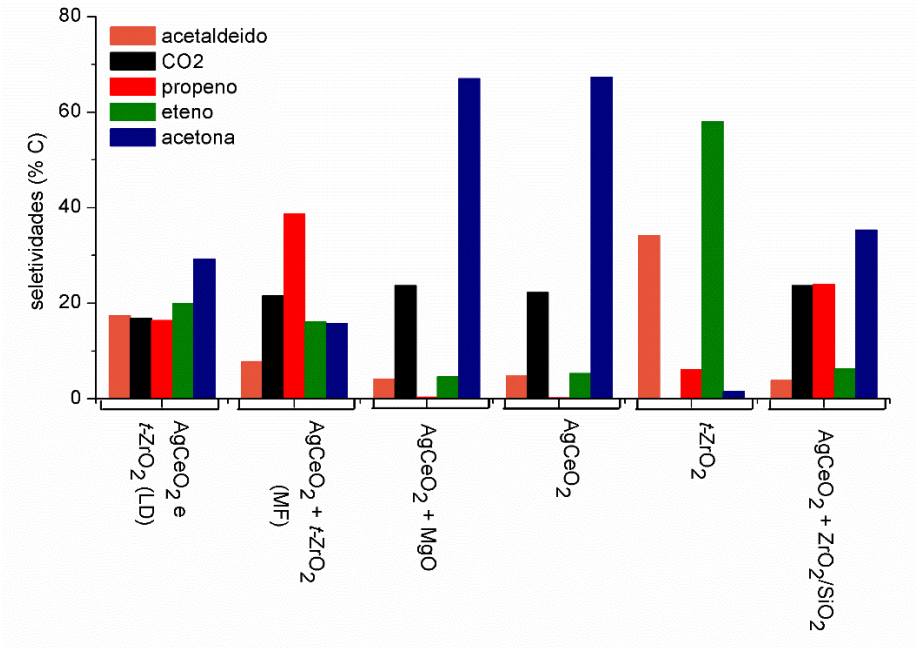


Figura 13 - Seletividades em isoconversão (~40%) para os catalisadores de $AgCeO_2$, *t*-ZrO_2 e MgO, separados ou em misturas físicas de $AgCeO_2$ com *t*-ZrO_2 (MF), MgO ou ZrO_2/ SiO_2, com proporção de 2:1 em $AgCeO_2$:*t*-ZrO_2, ZrO_2/ SiO_2 e MgO. A composição molar da mistura gasosa, a temperatura da reação e a vazão gasosa foram, respectivamente, N_2:H_2O:C_2H_5OH = 91:8:1, 400 °C e 50 mLmin^{-1}. Massa de catalisador/ vazão de gás x 10^3 (gsmL^{-1}) = 90 (LD), 54 (*t*-ZrO_2), 60 ($AgCeO_2$), 124 (MgO), 91 ($AgCeO_2$ + *t*-ZrO_2 MF) e 92 (AgCeO2 + MgO)

Como já esperado, a $AgCeO_2$ sintetiza acetona com alta seletividade, com produção associada de CO_2. Além disso, possui uma pequena capacidade desidratante, com formação de eteno. Percebe-se que a inatividade para a reação de MPV observada na reação modelo se expressa no teste catalítico pela falta de isopropanol e de propeno entre os produtos, como também foi visto em de Lima *et al.* (2017).

A MgO não está presente no gráfico devido à sua baixa atividade, não sendo possível atingir a mesma conversão dos demais óxidos. Apesar disso, ela produz apenas acetaldeído, característica previamente observada na reação modelo de isopropanol, estando relacionada à basicidade do material. Na reação modelo, entretanto, observou-se uma reatividade maior para a desidrogenação do isopropanol, o que não pôde ser replicado nas condições reacionais. Um fator importante que interfere nesse sistema é a presença de água, a qual compete pelos sítios de adsorção de oxigenados (em geral, ácidos), pouco presentes nesse óxido. Vale destacar ainda, que a magnésia não gera acetona, indicando a carência de propriedades redox do material.

A *t*-ZrO_2, diferente dos demais catalisadores testados, apresenta maior acidez e, assim, maior atividade para desidratação, na reação modelo de isopropanol. Isso condiz com o resultado no teste catalítico, que apresenta o eteno com maior seletividade entre os produtos formados. No entanto, algo diferente do observado na reação modelo foi a seletividade relativamente alta em acetaldeído devido à desidrogenação do etanol nessas condições. Como visto em outros trabalhos (HAYASHY *et al.*, 2014), a presença de água pode afetar a acidez do catalisador, diminuindo a sua capacidade de desidratar e, consequentemente, deslocando os reagentes para outras reações, como a desidrogenação, nesse caso. Esse efeito torna-se ainda mais pronunciado nas condições de reação, vistas maiores temperaturas que aquelas empregadas na reação modelo, característica que levaria a maiores taxas de desidratação. Além disso, por tratar-se de um álcool secundário, o isopropanol é mais fácil de desidratar, sendo os resultados da sua reação modelo apenas indicativos para a reação inicial com etanol.

Ao utilizarem-se as misturas físicas, pode-se observar que aquela contendo MgO não apresentou comportamento diferente em relação ao resultado obtido apenas com $AgCeO_2$. Isso reforça a inatividade da magnésia nesse sistema, inclusive no que diz respeito à reação de MPV. Isso ocorre, provavelmente, devido à presença de água. Como visto anteriormente, a água pode afetar negativamente os sítios ácidos dos catalisadores. Como MgO não possui esses sítios em quantidade relevante, a presença de água pode

estar interferindo na adsorção de espécies oxigenadas, que precisariam deles, inclusive na transferência de hidrogênio.

Já a mistura física de $AgCeO_2$ com *t*-ZrO2 leva à produção de propeno em alta seletividade, enquanto mantém a seletividade para eteno relativamente baixa, com valor intermediário ao obtido para os óxidos individualmente. Esse resultado é uma interessante combinação das características dos dois catalisadores, onde a $AgCeO_2$ é responsável pela produção de acetona, a qual migra para a *t*-ZrO_2 e é reduzida por meio da reação de MPV, produzindo isopropanol. Este último é desidratado a propeno.

A mistura formada por $AgCeO_2$ e ZrO_2/ SiO_2 também se mostrou capaz de gerar propeno. No entanto, aqui vale o mesmo, mas em menor intensidade, que foi observado para o MgO: a menor capacidade desidratante do catalisador, associada à sua menor acidez , dificulta a reação de MPV na presença de água. Além disso, é interessante observar que com essa menor capacidade desidratante, o ZrO_2/ SiO_2 pode ter dificuldades de formar o propeno a partir do isopropanol. Dessa forma, é possível que este último esteja sofrendo desidrogenação, seja pelo próprio ZrO_2/SiO_2, seja pelo $AgCeO_2$ após a dessorção/ adsorção do isopropanol. O saldo dessas reações seria a desidrogenação do etanol sem a reação de MPV, sendo pouco favorável para a formação de propeno.

O teste catalítico de 17 h contendo as conversões e seletividades para a mistura física que apresentou melhores resultados está presente na Figura 14.

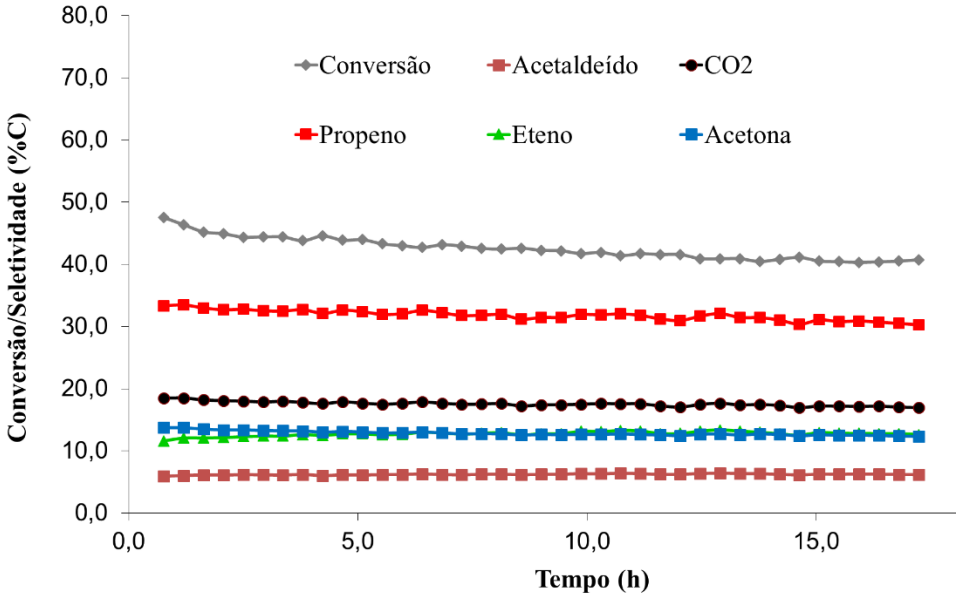


Figura 14 - Seletividades e conversões a mistura catalítica de $AgCeO_2$ + *t*-ZrO_2 com 50 mg do primeiro e 25 mg do segundo. A composição molar da mistura gasosa, a temperatura da reação e a vazão gasosa foram, respectivamente, N_2:H_2O:C_2H_5OH = 91:8:1, 400 ºC e 50 mLmin^{-1}.

Pode-se perceber que a mistura se comporta de forma estável, com variações referentes ao estado transiente, mas tendendo a um estado estacionário, tendo sua atividade e seletividades pouco alteradas a partir de 10 h de reação

Com o intuito de avaliar como o contato entre os óxidos interfere na produção de propeno, um teste em leito duplo (com passagem dos reagentes primeiro pela $AgCeO_2$ e, então, pela *t*-ZrO_2) foi realizado. Os resultados indicam que a acetona pode migrar para os sítios da *t*-ZrO_2 tanto por dessorção/ adsorção quanto por *spillover*. O primeiro ocorre sem a necessidade do contato entre os catalisadores e é percebido pelo fato do sistema não ter deixado de produzir propeno; o segundo depende do contato entre os sólidos e se revela pela menor seletividade em propeno do duplo leito quando comparado à mistura física.

É importante ressaltar que compostos como acetato de etila não foram observados nessas condições reacionais. Isso é um indicativo de que a reação não deve seguir a rota relacionada à formação desse composto ou que ele sofre hidrólise. Além disso, testes de difusão externa foram realizados e não apresentaram grandes variações, mostrando que problemas de difusão não devem estar presentes. A difusão interna não foi avaliada devido aos pequenos tamanhos de partícula (menores que 90µm), obtidos por peneiração, o que faz com que fenômenos difusivos sejam, em geral, menos importantes.

Reconhecendo na mistura física entre $AgCeO_2$ e *t*-ZrO_2 a melhor mistura para a produção de propeno entre as estudadas, a proporção mássica antes fixada em 2 : 1 ($AgCeO_2$: *t*-ZrO_2) foi alterada em busca da otimização dessa relação. Os resultados obtidos estão presentes na Figura 15. Nesse caso, a conversão não foi mantida igual para todas as misturas porque o objetivo foi avaliar como que o aumento da massa de apenas um dos componentes afetaria o sistema, mantendo a massa do outro constante e, portanto, a capacidade de produzir acetona (quando $AgCeO_2$ foi mantido) ou de realizar a redução via MPV (quando *t*-ZrO_2 foi mantido).

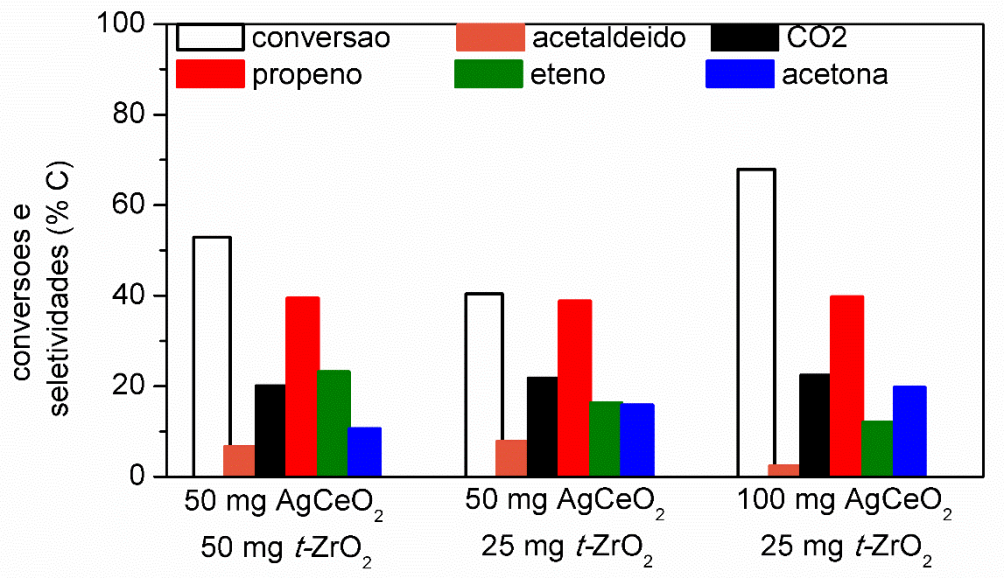


Figura 15 - Conversão de etanol e seletividades para diferentes razões $AgCeO_2$/*t*-ZrO_2. A composição molar da mistura gasosa, a temperatura da reação e a vazão gasosa foram, respectivamente, N_2:H_2O:C_2H_5OH = 91:8:1, 400 ºC e 50 mLmin^{-1}.

O aumento da proporção em *t*-ZrO_2 (esquerda da figura) eleva a conversão de etanol, tanto devido à sua capacidade desidrogenante, produzindo acetaldeído (que é convertido em propeno), quanto, especialmente, pela desidratante, produzindo eteno, como já visto pelas características do material. Percebe-se um pequeno aumento na seletividade em eteno e diminuição em acetona nesse sistema, o que está associado a essas propriedades ácido-básicas do óxido.

Já a adição de mais $AgCeO_2$ (direita da figura) eleva a conversão de etanol em uma maior proporção, levando a um pequeno aumento na produção de acetona e diminuição na de eteno. Essas alterações também podem ser associadas às propriedades ácido-básicas da $AgCeO_2$, como visto anteriormente, relacionando-as à capacidade desidrogenativa do catalisador.

É interessante perceber que a seletividade do produto final (propeno) não é muito afetada pelo aumento da conversão de etanol. Isso mostra que essa não é uma reação sequencial comum, onde isso seria esperado. Possivelmente, o retorno do acetaldeído formado na reação de MPV à etapa de oxidação interfere no andamento da reação. Esse resultado sugere que há uma razão ótima $AgCeO_2$/ *t*-ZrO_2 que está associada à geração de propeno. Além disso, o maior aumento da conversão observado pela adição de $AgCeO_2$ indica que este catalisador seja o maior responsável pela etapa lenta do processo.

Testes com a variação de temperatura e do tempo de contato também foram realizados para analisar o sistema, estando presentes nas Figura 16 e Figura 17.

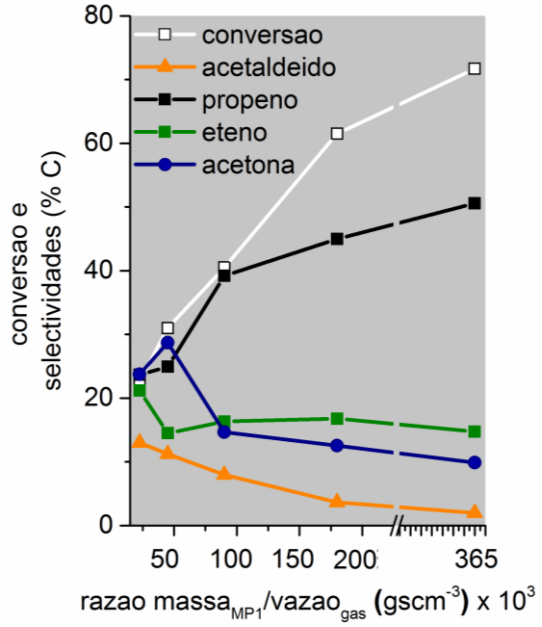


Figura 16 - Conversões de etanol e seletividades do da mistura contendo $AgCeO_2$ e *t*-ZrO_2 na proporção 2:1 para diferentes razões massa$_{MP1}$/vazão gasosa. A composição molar da mistura gasosa e a temperatura da reação foram, respectivamente, N_2:H_2O:C_2H_5OH = 91:8:1, 400 ºC e 50 mLmin^{-1}.

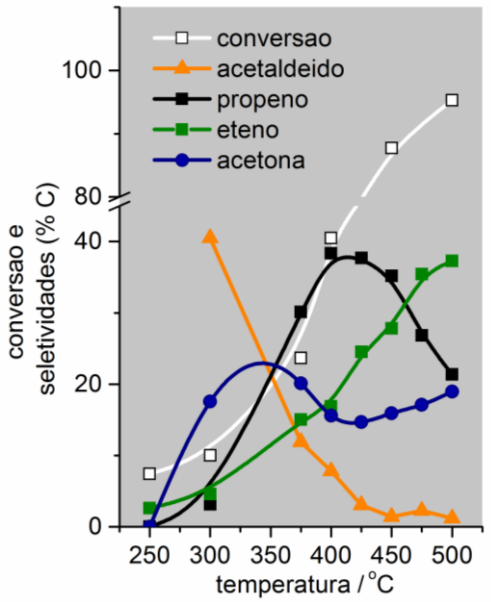


Figura 17 - Conversões de etanol e seletividades da mistura contendo $AgCeO_2$ e *t*-ZrO_2 na proporção 2:1 para diferentes temperaturas. A composição molar da mistura gasosa, massa de catalisadores e vazão gasosa foram, respectivamente, N_2:H_2O:C_2H_5OH = 91:8:1, 75mg, 50 mLmin^{-1}

A Figura 16 revela que o aumento do tempo de contato devido à elevação simultânea das massas dos dois catalisadores resulta em maiores conversões de etanol, como já esperado. Além disso, a seletividade para o produto final, propeno, também aumenta, enquanto a de acetona diminui, sendo essa última um intermediário da reação. É interessante notar que a seletividade de eteno permanece aproximadamente inalterada, mostrando que, nessa temperatura, a taxa de formação de propeno é muito maior que a de eteno. Comparando esses resultados com aqueles do teste da razão entre os catalisadores (Figura 15), a razão $AgCeO_2$/ *t*-ZrO_2 igual a 2 pode ser usada para aumentar a seletividade em propeno sem alterar de forma significativa a de eteno. Além disso, reafirmando o que já foi dito anteriormente, acetato de etila não foi observado nesse teste, indicando, novamente, que a reação possivelmente não passa pela sua formação. Por fim, deve-se destacar que para os dois maiores tempos de contato, onde a massa da mistura catalítica foi elevada, um reator tubular em U com maior raio foi utilizado, de forma a evitar que o leito catalítico ficasse muito grande, aumentando a perda de carga do sistema e, consequentemente, dificultando a análise.

O estudo do efeito da temperatura na reação (Figura 17) mostra que maiores conversões são alcançadas em temperaturas mais elevadas. Em baixas temperaturas, o sistema produz apenas acetaldeído e acetona, com máximos em 250 e 340 ºC, respectivamente, apresentando-se como intermediários da reação analisada. Pequenas quantidades de eteno também são produzidas, tendo a sua seletividade aumentada com a elevação da temperatura. A formação de propeno também é beneficiada em maiores temperaturas, mas esta possui um máximo próximo a 425 ºC. Nesse ponto, a formação de eteno torna-se muito importante e começa a consumir o etanol necessário para as reações do propeno, como a redução via MPV, o que se reflete no aumento da seletividade em acetona, visto que ela não é mais convertida em propeno com tanta eficácia. Dessa forma, para obter elevadas seletividades em propeno nesse sistema, uma temperatura próxima a 400 ºC precisa ser utilizada.

Além desses resultados, é importante lembrar que a concentração de água é importante nessa reação, especialmente no que diz respeito à formação de acetona e propeno, bem como na minimização da formação de eteno. Testes com menores concentrações aumentam a produção de eteno, em detrimento desses dois. Isso mostra que a água não atua apenas promovendo as etapas de oxidação, mas também competindo com as espécies oxigenadas, como o etanol, pelos sítios ácidos, diminuindo a disponibilidade desses sítios para reações de desidratação e, consequentemente, para a formação de eteno.

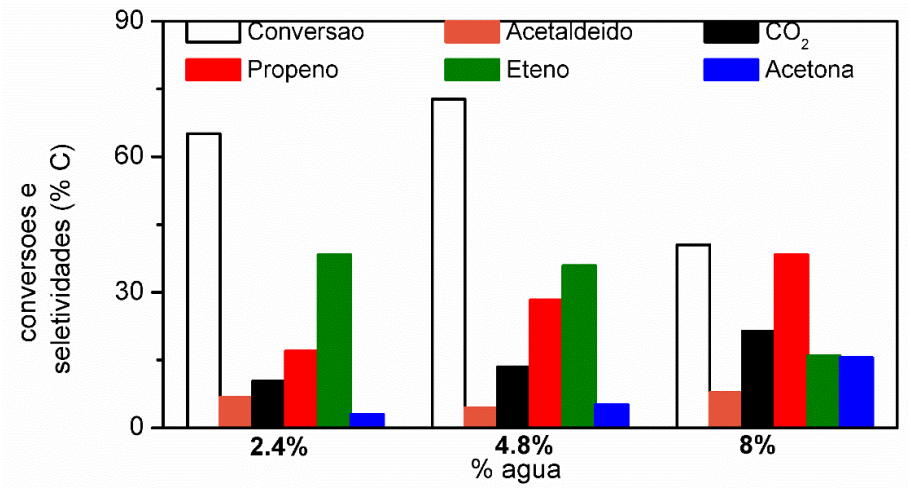


Figura 18 - Seletividades e conversões para a mistura física de $AgCeO_2$ (50 mg) e t-ZrO_2 (25 mg), com proporção de 2:1 em AgCeO2 : t-ZrO2. A temperatura da reação e a vazão gasosa foram, respectivamente, 400 ºC e 50 $mLmin^{-1}$. O percentual molar de água na corrente de entrada do reator está expressa na abscissa do gráfico, enquanto o de etanol foi mantido em 1%. A massa de $AgCeO_2$ usada foi de 50 mg.

5.4. Mecanismo reacional

O mecanismo da reação foi analisado por meio de técnicas de TPD, bem como por uma análise termodinâmica das principais reações envolvidas.

5.4.1. TPD-DRIFTS e TPD-MS de etanol

TPD de etanol seguido de análise no infravermelho (DRIFTS) foi realizado na *t*-ZrO_2 desde 50 até 400 ºC (Figura 19A e B). As vibrações 1481, 1385 e 1144 cm^{-1} estão relacionadas a δ(CH2), $\delta_s(CH_3)$ e ν(C-O), respectivamente, de espécies de etóxidos adsorvidas na zircônia (IDRISS e SEEBAUER, 2000), estando representadas por linhas e números brancos. Essas espécies possuem uma estabilidade relativamente grande, podendo ser observadas desde 50 até 300 ºC. A vibração a 1267 cm^{-1} está associada ao etanol molecular (números em itálico) (CHAGAS *et al.*, 2018). Absorções a 1570, 1462, 1416 e 1334 cm^{-1} (números sublinhados) podem ser associadas a ν_{as}(OCO), $\delta_{as}(CH_3)$, ν_s(OCO) e $\delta_s(CH_3)$ de espécies de acetato, respectivamente. O primeiro deles, mais intenso, pode ser observado até mesmo em baixas temperaturas, sugerindo que esse catalisador é capaz de oxidar o etanol a acetato mesmo nessas condições. Em temperaturas maiores (400 ºC) a intensidade dessas bandas de acetato diminui e a das vibrações relacionadas a espécies de carbonato se destacam (1516 e 1340 cm^{-1} – números pretos), demonstrando a formação de acetona. Isto é, espécies de acetato podem condensar e gerar acetona e CO_2, o qual reage com o óxido para gerar espécies de carbonato (LIMA *et al.*, 2017; IDRISS e SEEBAUER, 2000). De fato, a Figura 13 realmente apresenta a formação de pequenas quantidades de propeno, e consequentemente de acetona, nesse material.

O TPD de etanol na mistura de $AgCeO_2$ + *t*-ZrO_2 (2 : 1) seguida de DRIFTS está exibida na Figura 20A e B. As vibrações em 1148, 1057 e 1109 cm^{-1} podem ser associadas a ν(C-O) de espécies de etóxido, sendo a primeira relacionada à adsorção em *t*-ZrO_2 e as demais, em $AgCeO_2$ (números e linhas brancos). As vibrações 1384 e 1481 cm^{-1} também podem ser associadas a $\delta_s(CH_3)$, $\delta(CH_2)$ (LIMA *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2017; SILVA-CALPA *et al.*, 2016; YEE, MORRISON e IDRISS, 1999; REIS *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2013) de espécies de etóxido (números brancos) adsorvidas em ambos óxidos, respectivamente. Com o aumento da temperatura, a intensidade das bandas de etóxido diminui. Sendo mais estáveis, os etóxidos na superfície do *t*-ZrO_2 permanecem adsorvidas em temperaturas maiores que aquelas da $AgCeO_2$. Dessa forma, é possível

associar os etóxidos na superfície do *t*-ZrO_2 com a redução via MPV, visto que propeno é observado em temperaturas acima de 300 ºC (Figura 17)

A baixas temperaturas, podem-se observar vibrações associadas a espécies de acetato (setas pretas), indicando ser fácil a oxidação do etanol a essas espécies, condizente com as propriedades redox da $AgCeO_2$. Em temperaturas mais altas, acima de 250 ºC (Figura 20A), acetona e dióxido de carbono são gerados, produzindo espécies de carbonato. Conforme a temperatura aumenta, as bandas referentes a acetatos ficam mais intensas e largas. As espécies de carbonato emergem na mesma faixa de frequência, sendo difícil a associação especificamente a essas espécies. As vibrações em 1030, 1311, 1446 e 1557 cm^{-1} podem ser associadas a $\rho(CH_3)$, $\delta_s(CH_3)$, $\nu_s(OCO)$, $\nu_{as}(OCO)$ de espécies de acetato (LIMA *et al.*, 2017; RODRIGUES *et al.*, 2017; YEE, MORRISON e IDRISS, 1999; REIS *et al.*, 2017). Além disso, pode-se inferir que as bandas em 1568 e 1425 cm^{-1} podem ser associadas a espécies bidentadas e simétricas de carbonato, respectivamente. Comparando os espectros da *t*-ZrO_2 (Figura 19A e B) e da $AgCeO_2$ (LIMA *et al.*, 2017) com os da mistura física (Figura 20A e B), pode-se observar que essa última não é apenas uma combinação linear das outras duas, apesar das suas semelhanças.

Um ponto importante dessa análise é observar que as bandas referentes às espécies de acetato na mistura física aumentam em temperaturas maiores que 200 ºC, enquanto a intensidade das vibrações referentes às espécies de etóxidos adsorvidas em *t*-ZrO_2 diminuem. De fato, a síntese de propeno começa a ser observada nessas condições (Figura 17). Os etóxidos na *t*-ZrO_2 devem participar da etapa de MPV.

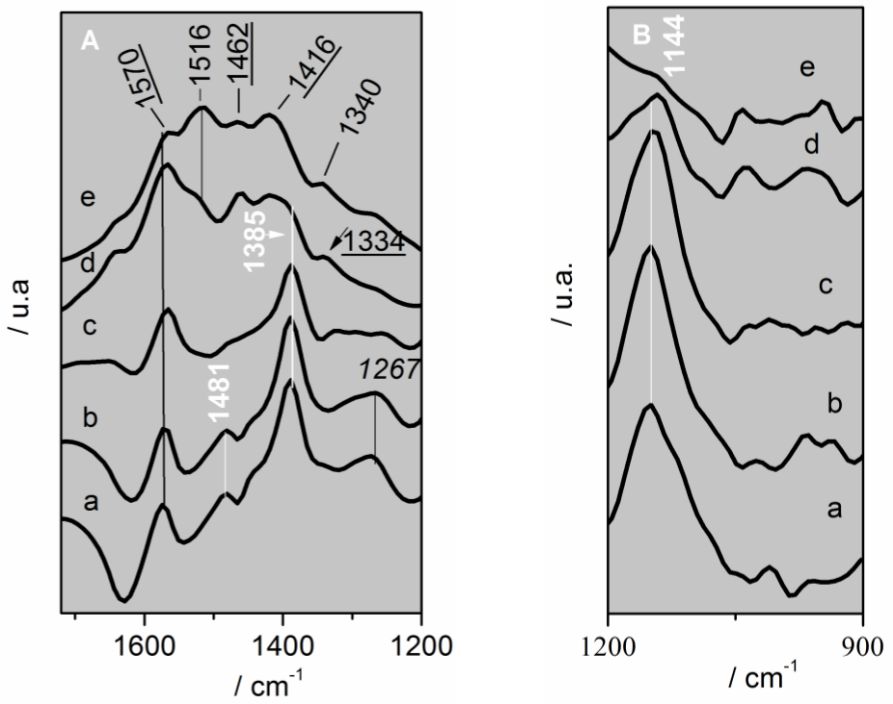


Figura 19A e B – Espectro do TPD de etanol em *t*-ZrO_2 a 50 °C (a), 100°C (b), 200°C (c), 300°C (d) e 400°C (e). Números sublinhados, pretos, brancos e itálicos estão relacionados a espécies de acetato, carbonato, etóxido e a etanol adsorvido, respectivamente.

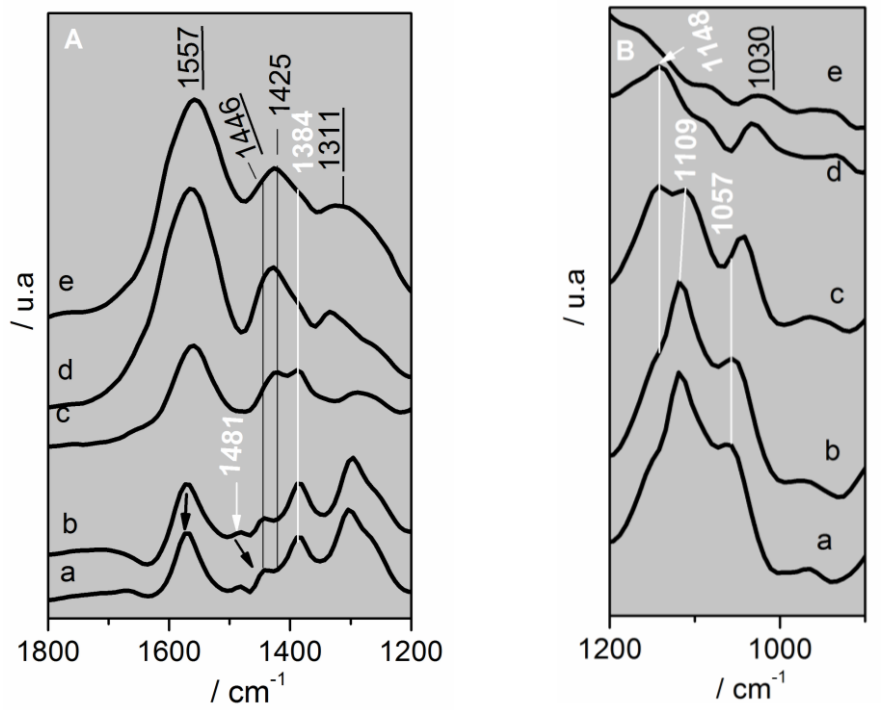


Figura 20A e B – Espectro do TPD de etanol na mistura $AgCeO_2$ + *t*-ZrO_2 (2 : 1) **a 50 °C (a), 100°C (b), 200°C (c), 300°C (d) e 400°C (e). Números sublinhados, pretos, brancos e itálicos estão relacionados a espécies de acetato, carbonato, etóxido e a etanol adsorvido, respectivamente.**

De forma a entender melhor como as reações ocorrem na superfície catalítica, TPD de etanol seguido de MS foi avaliado tanto para os catalisadores individualmente quanto para a mistura física deles, estando descrito nas Figura 21A-C.

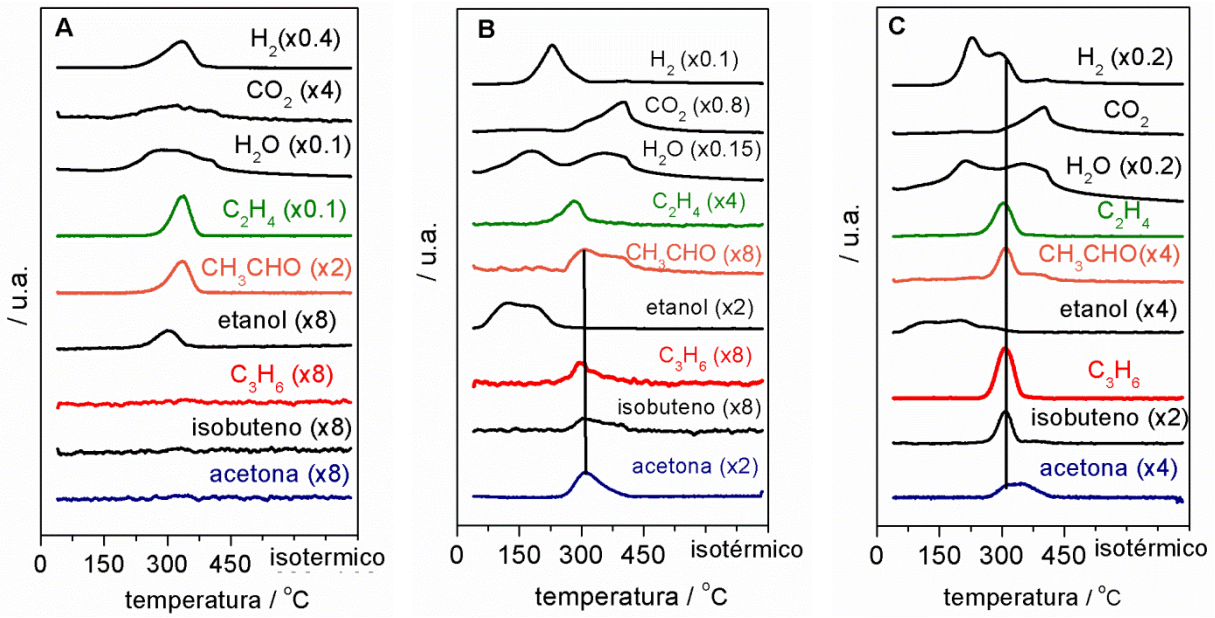


Figura 21A, B e C – Espectro do TPD-MS de etanol na *t*-ZrO_2 (A), $AgCeO_2$ (B) e AgCeO2 + t-ZrO2 (2 : 1) (C).

A Figura 21A apresenta os resultados para a *t*-ZrO_2. Percebe-se a relação entre a dessorção de água e eteno com a desidratação do etanol (334 ºC), enquanto acetaldeído e hidrogênio são gerados pela desidrogenação do etanol na *t*-ZrO_2 à mesma temperatura. Esse comportamento está de acordo com os dados da Tabela 2 e com a Figura 13.

O teste realizado na $AgCeO_2$ (Figura 21B) mostra que, em baixas temperaturas, pode-se observar a dessorção de água (182 ºC) associada à desidrogenação do etanol, gerando acetaldeído. Esse processo reduz o catalisador, consumindo oxigênio da rede da céria e criando vacâncias. Como pode ser observado, esse acetaldeído não dessorve nessa temperatura. A dessorção de H_2 observada a 230 ºC pode ser relacionada à dissociação da água nas vacâncias da $AgCeO_2$, reoxidando o catalisador (LIMA *et al.*, 2017). A dessorção de eteno pode ser observada com o aumento da temperatura (280 ºC). Esse catalisador gera menos eteno que a *t*-ZrO_2, corroborando os resultados obtidos na Tabela 2 e na Figura 13. A dessorção de água observada a maiores temperaturas pode ser relacionada, assim, à desidratação do eteno. O sinal referente à acetona apresenta um pico com máximo a 304 ºC. A essa mesma temperatura, isobuteno, propeno e acetaldeído apresentam um sinal bem pequeno. Apesar de isobuteno não ser muito observado como subproduto na Figura 13**,** ele o é no TPD-etanol. Isso se deve às condições experimentais

diferentes no TPD e na reação. Acetonas podem condensar, produzindo álcool diacetônico, o qual desidrata a óxido mesitílico e se decompõe em isobuteno e acetaldeído (ZAKI, HASAN e PASUPULETY, 2001). Isso mostra que a banda mais larga do acetaldeído próxima a 304 ºC pode ser formada por ambas as gerações de propeno (Figura 10) e isobuteno. É interessante observar que a *t*-ZrO_2 mantém etanol adsorvido, enquanto maiores quantidades dessorvem na $AgCeO_2$, sendo um comportamento associado a catalisadores mais ácidos, estando de acordo com resultados anteriores (Tabela 3).

A Figura 21C exibe o resultado dessa análise para a mistura física estudada. Água e hidrogênio apresentam sinais a baixas temperaturas, como observado no caso da $AgCeO_2$. Assim, a síntese de acetaldeído por meio da desidrogenação oxidativa, como descrito antes, pode ser sugerida. Maiores quantidades de propeno, isobuteno e acetaldeído comparadas com aquelas da $AgCeO_2$, são observadas a 304 ºC, sendo a mesma temperatura para a dessorção de acetona (Figura 21B). Esse resultado sugere que a hidrogenação da acetona e desidratação a propeno são reações muito rápidas. A síntese de isobuteno também parece ser rápida pelas mesmas razões. O sinal da acetona apresenta uma banda larga, entre 306-358 ºC. Dessa forma, pode-se relacionar esse formato aos últimos dois passos da geração de acetona: um da oxidação/ condensação iniciais do acetaldeído e outro das mesmas reações com o acetaldeído formado como coproduto da reação de MPV e da síntese de isobuteno. Além disso, pode-se sugerir que a acetona também seja gerada pela desidrogenação do isopropanol formado pela reação de MPV. Esses fatores tornam esse sistema reacional mais complexo, não sendo uma simples reação em cascata.

5.4.2. Análise termodinâmica das reações

As Figuras Figura **22** e Figura **23** apresentam os valores das constantes de equilíbrio termodinâmico para a maioria das reações envolvidas nesse sistema, presentes na Figura 10.

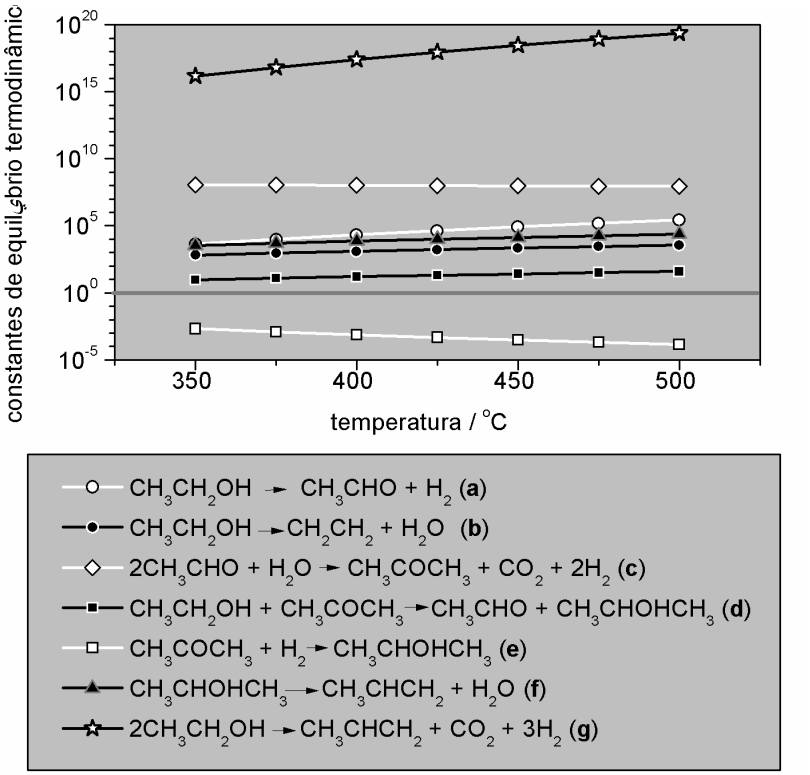


Figura 22 - Constantes de equilíbrio termodinâmico para as reações envolvidas na síntese de propeno a partir de etanol

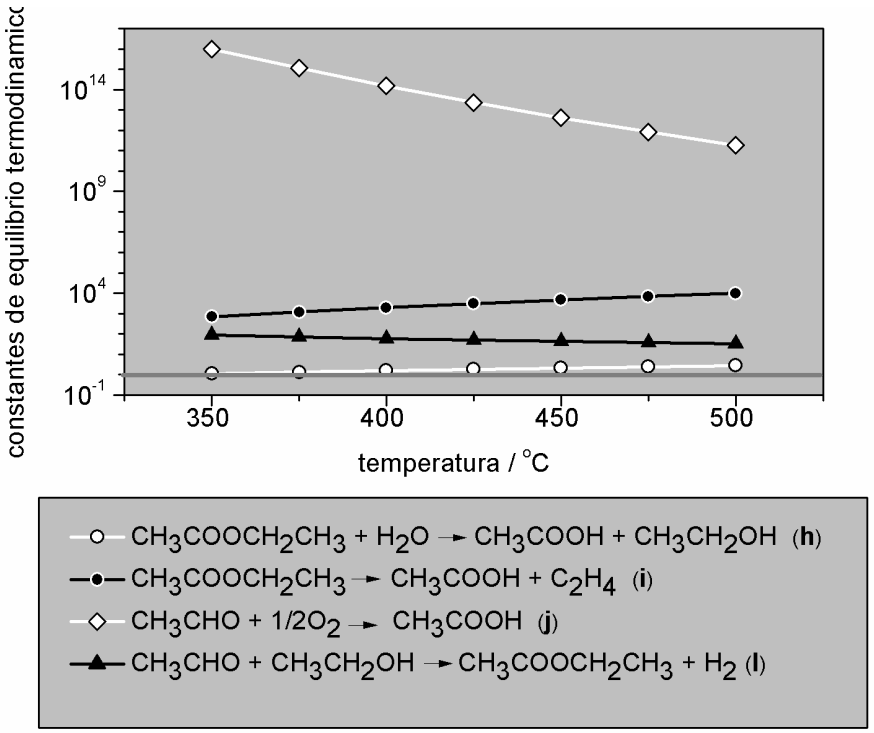


Figura 23 - Constantes de equilíbrio termodinâmico para as possíveis reações de conversão de acetaldeído em ácido acético

Pode-se perceber que, em sua grande maioria, as reações são termodinamicamente favoráveis. Isso indica não haver limitações termodinâmicas nessas etapas. No entanto, a Figura 22 mostra que isso não ocorre para as reações de MPV e de hidrogenação da acetona. A primeira delas encontra-se a um valor próximo da unidade. Dessa forma, a reação pode ter dificuldades de ser conduzida se o equilíbrio não puder ser corretamente deslocado em favor dos produtos. Já a segunda é termodinamicamente desfavorável, o que indica que ela não deve ocorrer nesse sistema. Isso já comprova uma das dúvidas levantadas nesse trabalho: a hidrogenação da acetona ocorre pela reação de MPV, com interação do etanol, não podendo ocorrer pela hidrogenação direta da acetona, apesar da presença de hidrogênio no meio.

A Figura 23 apresenta as possíveis reações que levam o acetaldeído a ácido acético. Pode-se perceber que todas são favoráveis do ponto de vista termodinâmico, mas que umas devem ocorrer com maior facilidade que outras, devido à distância relativa a que se encontram do equilíbrio. Observa-se que a desidrogenação oxidativa, assim como a maioria das reações de oxidação, é muito favorável. No entanto, não se pode descartar a presença das demais reações levantadas para essa etapa.

5.4.3. Discussão

Espécies de acetato puderam ser observadas por FTIR em baixas temperaturas, apesar de nem acetona nem propeno serem gerados nessas condições. Um aumento significativo da concentração dessas espécies na superfície catalítica é observado com o aumento da temperatura de 200 ºC para 300 ºC. De fato, a produção de acetona e de propeno se inicia nessa faixa, especialmente a partir de 300 ºC. Assim, a condensação dessas espécies de acetato ocorre em condições de concentração deles e temperatura elevadas o suficiente na superfície catalítica. Assumindo a redução via MPV da acetona e a desidratação do isopropanol como etapas rápidas, visto que propeno é dessorvido à mesma temperatura que a acetona no TPD-MS (Figura 21C), esses dados sugerem que a etapa lenta da síntese como um todo seja a geração de acetona.

Em temperaturas mais altas que 400 ºC, a seletividade a acetona e eteno aumentam. Esse resultado sugere que a taxa da reação de MPV é menor que a da desidratação de etanol. De fato, o teste de temperatura apresenta uma competição entre as taxas de desidratação e de desidrogenação do etanol pela reação de MPV. Esse resultado mostra que altas seletividades para a produção de propeno podem ser obtidas em faixas estreitas

de temperatura, próximas às usadas nesse trabalho (400 ºC). Nessa faixa de temperatura, a reação de MPV parece ser a etapa limitante do processo.

Outra reação que pode influenciar na dinâmica desse sistema é a desidrogenação do isopropanol. Após a formação deste álcool pela redução de MPV, ele pode não ser desidratado, mas desidrogenado. Isso explicaria a alta seletividade para acetona quando se utiliza o ZrO_2/SiO_2 em mistura física, apesar deste se mostrar muito ativo no MPV.

A adição de $AgCeO_2$ ou de *t*-ZrO_2 (Figura 15) à mistura física inicial aumenta a conversão. No entanto, as seletividades para eteno, acetaldeído, acetona e propeno permanecem praticamente inalteradas. Por outro lado, o aumento do tempo de contato leva a um aumento tanto da conversão quanto da seletividade em propeno. Assim, o mecanismo de geração de propeno estudado nesse trabalho envolve ambos óxidos em certas concentrações relativas. O contato entre eles também foi avaliado pelo estudo da reação em leito duplo, sendo percebido como importante.

Essa síntese não é uma simples reação em série. Propõe-se que o acetaldeído gerado pela reação de MPV possa dessorver e readsorver nos sítios da $AgCeO_2$, retornando à oxidação e condensação. A acetona formada migra para a *t*-ZrO_2 e gera propeno.

Alguns autores (IWAMOTO, 2015; IWAMOTO *et al.*, 2014) também propõem a produção de espécies de acetato por meio da formação de acetato de etila. As Figura 13 e Figura 16 mostram que a razão entre as seletividades de propeno e eteno alcançam valores altos, acima de 3,4. Para que a decomposição do acetato de etila fosse a única reação geradora de espécies de acetato, a estequiometria impõe um limite na razão entre esses dois produtos igual a 0,75. Isso mostra que esse sistema está bem longe de ter nessa rota o seu caminho principal, apesar dele ser possível.

Espécies de acetato também são observadas na superfície da zircônia. Como esse catalisador não apresenta propriedades oxirredutoras relevantes, pode-se sugerir que essas espécies estejam associadas à hidrólise ou à decomposição de acetato de etila gerado pela condensação entre acetaldeído e etanol ou pela migração dessas espécies vindas do $AgCeO_2$. Esses acetatos podem condensar e formar acetona para, então, gerar propeno. Vale observar que acetato de etila não foi observado nem no TPD-etanol nem nas condições reacionais. No entanto, a sua decomposição ou hidrólise pode ser rápida e, por isso, sua presença pode não ter sido percebida. Isso pode estar relacionado à produção de propeno, em baixas seletividades, pela *t*-ZrO_2 observado na reação (Figura 13). Pela Figura 17, percebe-se que a razão propeno/ eteno decai com o aumento da temperatura. Dessa forma, pode-se sugerir que a decomposição ou a hidrólise do acetato de etila torne-

se mais importante conforme a temperatura aumenta, mas que ela não é importante quando próximo a 400 ºC, onde a oxidação do acetaldeído promovida pela $AgCeO_2$ demonstra-se mais provável.

Com essa discussão, percebe-se na mistura física $AgCeO_2$ + *t*-ZrO_2 um sistema capaz de gerar propeno. Isso se deve não apenas às características óxido-redutoras ($AgCeO_2$), ácidas (*t*-ZrO_2) e básicas (*t*-ZrO_2 e $AgCeO_2$), mas também pela atividade para a redução de MPV (*t*-ZrO_2) em condições reacionais. Além disso, a presença da água como agente oxidante é de grande importância para manter esse sistema funcionando, bem como para evitar a alta produção de eteno.

A Figura 24 apresenta o mecanismo proposto para a síntese de propeno a partir de etanol. Primeiramente, espécies de etóxidos são geradas pela adsorção de etanol na superfície da $AgCeO_2$ e da *t*-ZrO_2 (Figura 19B e Figura 20B). Essas espécies são formadas em pares de sítios ácidos-básicos de Lewis: os ácidos adsorvem o etanol, enquanto os básicos fortes abstraem o próton (DI COSIMO *et al.*, 1998). Depois disso, um hidrogênio α se desloca das espécies de alcóxido para oxigênios superficiais da $AgCeO_2$, gerando acetaldeído. Nesse processo, água é formada e dessorve, gerando vacâncias. Essas vacâncias podem ser reoxidadas pela quebra da água, gerando hidrogênio (LIMA *et al.*, 2017) (Figura 21B e C). Acetaldeído pode ser sintetizado pela desidrogenação do etanol na *t*-ZrO_2. Essa reação também ocorre em pares de sítios ácidos e básicos fortes de Lewis: os sítios ácidos adsorvem os etóxidos, enquanto os básicos abstraem o hidrogênio α (DI COSIMO *et al.*, 1998). O acetaldeído é, então, oxidado a espécies de acetato, utilizando oxigênios da rede da $AgCeO_2$ e, novamente, gerando vacâncias. A CeO_2 pode ser reoxidada, mais uma vez, pela quebra da água, com formação de hidrogênio (LIMA *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2016). Ambas oxidações descritas anteriormente seguem o mecanismo de MVK, associado com a mobilidade de oxigênios da $AgCeO_2$. As espécies de acetato condensam e geram acetona, sendo essa reação promovida por sítios básicos fortes, presentes em ambos óxidos. A acetona e o etanol reagem, então, na superfície da zircônia e geram acetaldeído e isopropanol. Como mostrado antes (Tabela 2), $AgCeO_2$ não é capaz de realizar essa redução nas condições da reação. Por último, o isopropanol é desidratado (sítios ácidos fortes e básicos) na *t*-ZrO_2, gerando propeno. O acetaldeído formado na reação de MPV migra de volta para a $AgCeO_2$, é oxidado a espécies de acetato e cetonizado a acetona para novamente voltar à geração de propeno.

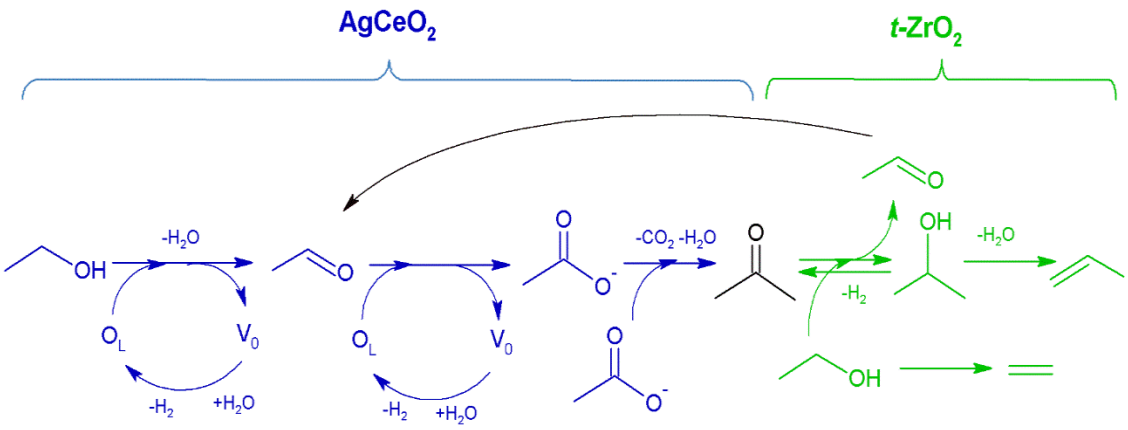


Figura 24 - Mecanismo proposto para a produção de propeno a partir de etanol pela mistura física AgCeO2 + t-ZrO2.

6. Conclusões

O presente trabalho analisou as etapas da reação de formação de propeno a partir de etanol em uma etapa na presença de misturas catalíticas contendo um catalisador para a geração de acetona ($AgCeO_2$) e outros para a reação de MPV e de desidratação (*t*-ZrO_2, ZrO_2/SiO_2 e MgO). As diferenças entre esses últimos catalisadores foram usadas como base para entender melhor o mecanismo envolvido no sistema.

Apesar da alta atividade para a reação de MPV, o MgO não apresentou bons resultados, tendo sido afetado pela presença de água no sistema. Além disso, assim como o ZrO_2/SiO_2, a baixa capacidade de desidratar fez com que esses catalisadores não conseguissem produzir propeno com maior eficácia. Um catalisador com maior atividade para a desidratação e capaz de realizar a redução de MPV, mostrou-se melhor nesse sistema.

A mistura física de $AgCeO_2$ com *t*-ZrO_2 viabilizou a produção de propeno pela rota da acetona em um único reator, com seletividades próximas a 50 % e baixa razão propeno/eteno (acima de 3,4 no melhor teste). Apesar de individualmente não serem capazes de fazê-lo, cada catalisador encarrega-se de um conjunto de reações, sendo possível a migração das moléculas entre seus sítios.

As etapas propostas para a sequência reacional envolvem: desidrogenação do etanol a acetaldeído e oxidação desse por mecanismo de MVK na $AgCeO_2$, cetonização das espécies de acetato formadas, redução via mecanismo de MPV pela *t*-ZrO_2 e desidratação do isopropanol formado a propeno. Em temperaturas menores (até de 300 ºC), a etapa limitante parece ser a formação de acetona, enquanto em maiores temperaturas a redução de MPV parece controlar a reação. Outra questão importante é a possível desidrogenação do isopropanol, que pode limitar a formação de propeno. Além dessa reação, o fato da redução da acetona pelo etanol formar o acetaldeído, faz com que haja um retorno de reagente no sistema, tornando esse um sistema mais complexo que uma reação em cadeia comum.

O estudo termodinâmico reafirma o fato da etapa de redução ocorrer via mecanismo de MPV, sendo a adição de H_2 pouco favorável. Ademais, as outras reações são fortemente deslocadas para os produtos, com razão $\Delta G/T$ muito negativa, o que resulta em uma constante de equilíbrio elevada.

Esse trabalho abre caminho para a busca de novos sistemas contendo catalisadores com propriedades redox e ácido-básicas, capazes de realizar a reação de MPV, para a produção de propeno com pequenas quantidades de eteno.

7. Próximos trabalhos

De acordo com o trabalho publicado por Hayashi *et al.* (2013), catalisadores obtidos pela impregnação de Nb_2O_5 ou Y_2O_3 sobre CeO_2 são capazes de produzir propeno a partir de etanol. Dessa forma, faz-se interessante a análise desses sistemas com a adição de Ag em baixos teores. Como já visto, isso levou a céria a outros patamares de produção de acetona, composto intermediário dessa síntese, sendo possível que esta impregnação leve a uma maior produção de propeno.

O uso de sílica como suporte também pode ser melhor explorado. Além de trabalhos que mostram uma melhora de sistemas utilizando-a como suporte para ZrO_2 ou CeO_2 (SUSHKEVICH, *et al.*, 2014 (1), TROVARELLI *et al.*, 2001), pode-se obter sistemas mais ativos devido à maior área superficial que ela pode proporcionar ao sistema. Além disso, uma melhor caracterização do catalisador de ZrO_2/ SiO_2 pode ajudar a entender melhor o porquê de ele não atuar tão bem na mistura catalítica para a produção de propeno, auxiliando na ratificação dos dados obtidos.

Catalisadores contendo In_2O_3 também já foram explorados para essa reação (IWAMOTO, MIZUNO e TANAKA, 2013). Os mesmos aditivos propostos para a céria poderiam ser testados (nióbia e ítria), além da utilização de Ag como dopante.

O principal desafio desses sistemas é manter as propriedades dos óxidos individuais, ou obter sinergias, evitando a perda de atividade devido à interação entre eles. Isso é um desafio na medida em que, como já foi exposto, a junção da CeO_2 com ZrO_2 forma óxidos mistos que perdem a atividade para a redução de MPV.

REFERÊNCIAS

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **The Propylene Quandry, 2016**. Disponível em <www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/the-propylene-quandary.html>. Acesso em 14 de abr. 2017.

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **The Propylene Gap: how can it be filled?** 2015. Disponível em <www.acs.org/content/acs/en/pressroom/cutting-edge-chemistry/the-propylene-gap-how-can-it-be-filled.html>. Acesso em 14 de abr. 2017.

ANEGGI, E.; BOARO, M.; de LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G.; TROVARELLI, A. **Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis.** Journal of Alloys and Compounds, v. 408-412, p. 1096-1102, 2006.

AXPUAC, S.; ARAMENDÍA, M. A.; CARRILLO, J. H.; MARINAS, A.; MARINAS J. M.; JIMÉNEZ, V. M.; URBANO, F. J.; BORAU, V. **Study of structure–performance relationships in Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of crotonaldehyde on several magnesium and zirconium-based systems.** Catalysis Today, v. 187, p. 183-190, 2012.

BATCHU, R.; GALVITA, V. V.; ALEXPOULOS, K.; BORGHT, K. V.; POELMAN, H.; REYNIERS, M. F.; MARIN, G. B. **Role of intermediates in reaction pathways from ethene to hydrocarbons over H-ZSM-5.** Applied Catalysis A, v. 538, p. , 2017.

BAYLON, R. A. L.; SUN, J.; WANG, Y. **Conversion of ethanol to 1,3-butadiene over Na doped $Zn_xZr_yO_z$ mixed metal oxides**. Catalysis Today, v. 259, p. 446-452, 2016.

BERKANI, M.; LEMBERTON, J.L.; MARCZEWSKI, M.; PEROT, G. **Transformation of an alcohol in the presence of a ketone as a model reaction to characterize the acidity and the basicity of oxide catalysts.** Catalysis Letters, v. 31, p. 405-410, 1995.

BINET, C.; DATURI, M.; LAVALLEY, J. C. **IR study of polycrystalline ceria properties in oxidised and reduced states.** Catalysis Today, v. 50, p. 207-225, 1999.

BJORGEN, M.; SVELLE, S.; JOENSEN, F.; NERLOV, J.; KOLBOE, S.; BONINO, F.; PALUMBO, L.; BORDIGA, S.; OLSBYE, U. **Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species.** Journal of Catalysis, v. 249, p. 195-207, 2007.

Bo, Z.; MINHUI, T.; JIAN, Y.; LEI, W. **Support Effect in Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction of Benzaldehyde over Supported Zirconia Catalysts**. Chinese Journal of Catalysis, v. 33, p. 914-922, 2012.

BORONAT, M.; CORMA, A.; RENZ, M. **Mechanism of the Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer (MPVO) Redox Equilibrium on Sn- and Zr-Beta Zeolite Catalysts.** Journal of Physical Chemestry B, v. 110, p. 21168-21174, 2006.

BRAUN, F.; DI COSIMO, J. I. **Catalytic and spectroscopic study of the allylic alcohol synthesis by gas-phase hydrogen transfer reduction of unsaturated ketones on acid–base catalysts.** Catalysis Today, v. 116, p. 206-215, 2006.

CHAGAS, L. H.; MATHEUS, C. R. V.; ZONETTI, P. C.; APPEL, L. G. **Butadiene from ethanol employing doped *t*-ZrO_2**. Molecular Catalysis, v. 458, p. 272-279, 2018.

CHANG, C. D.; CHU, C. T. W.; SOCHA, R. F. **Methanol Conversion to Olefins over ZSM-5: I. Effect of Temperature and Zeolite $SiO_2/A1_2O_3$.** Journal of Catalysis, v. 86, p. 289-296, 1984.

CHU, C. T. W.; CHANG, C. D. **Methanol Conversion to Olefins over ZSM-5: II. Olefins Distribution.** Journal of Catalysis, v. 86, p. 297-300, 1984.

CHEN, B.; MA, Y.; DING, L.; XU, L.; WU, Z.; YUAN, Q.; HUANG, W. **Reactivity of Hydroxyls and Water on a CeO_2(111) Thin Film Surface: The Role of Oxygen Vacancy.** Journal of Physical Chemistry, v. 117, p. 5800-5810, 2013.

CHUAH, G. K.; JAENICKE, S.; ZHU, Y. Z.; LIU, S. H. **Meerwein-Ponndorf-Verley Reduction over Heterogeneous Catalysts.** Current Organic Chemistry, v. 10, p. 1639-1654, 2006.

DATURI, M.; BINET, C.; LAVALLEY, J. C.; GALTAYRIES, A.; SPORKEN, R. **Surface investigation on $Ce_xZr_{1-x}O_2$ compounds.** Physical Chemistry Chemical Physics, v. 1, p. 5717-5724, 1999.

DE LIMA A. F.; ZONETTI, P. C.; SILVA, C. G.; RODRIGUES C. P.; APPEL, L. G. **The first step of the propylene generation from renewable raw material: acetone from ethanol employing CeO_2 doped by Ag.** Catalysis Today, v. 46, p. 7936 – 7941, 2017.

DI COSIMO, J. I.; ACOSTA, A.; APESTEGUÍA, C. R. **Allylic alcohol synthesis by gas-phase hydrogen transfer reduction of unsaturated ketones.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 234, p. 111-120, 2005.

DI COSIMO, J. I.; DÍEZ, V. K.; XU, M.; IGLESIA, E.; APESTEGUÍA, C. R. **Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides.** Journal of Catalysis, v. 178, p. 499-510, 1998.

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley. 2008.

FREIDLIN, L. K.; SHARF, V.Z.; GERMAN, E.N.; VOROBIEVA, N.K.; SHEHERBAKOVA, S.I. **Catalytic activity of oxides and phosphates in transfer reactions of hydrogen from alcohol to ketone.** Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science, v. 19, p. 2130-2132, 1970.

GALLO, J. M. R.; BUENO, J. M. C.; SCHUCHARDT, U. **Catalytic Transformations of Ethanol for Biorefineries.** J. Braz. Chem. Soc., v. 25, p. 2229-2243, 2014.

GASPAR, A. B.; RODRIGUES, C. P.; APPEL, L. G.; ZONETTI, P. C.; LETICHEVSKY, S, Instituto Nacional de Tecnologia. **Processo para obtenção de propeno a partir do etanol.** Int CI C07C 1/24, C07C 4/04, C07C 11/06, B01J 23/755, B01J 29/06, B01J 21/06, B01J29/40. Den.PI 1106911-2 A2. 08 nov. 2011, 10 set. 2013.

GERVASINI, A.; AUROUX, A. **Acidity and Basicity of Metal Oxide Surfaces: Determination of Catalytic Decomposition of Isopropanol.** Journal of Catalysis, v. 131, p. 190-198, 1991.

GERVASINI, A.; FENYVESI, J.; AUROUX, A. **Study of the acidic character of modified metal oxide surfaces using the test of isopropanol decomposition.** Catalysis Letters, v. 43, p. 219-228, 1997.

HAFFAD, D.; CHAMBELLAN, A.; LAVALLEY, J. C. **Propan-2-ol transformation on simple metal oxides.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 168, p. 153-164, 2001.

HASAN, M. A.; ZAKI, M. I.; PASUPULETY, L. **Oxide-catalyzed conversion of acetic acid into acetone: an FTIR spectroscopic investigation.** Applied Catalysis A: General, v. 243, p. 81-92, 2003

HAYASHI F.; IWAMOTO M. **Yttrium-Modified Ceria As a Highly Durable Catalyst for the Selective Conversion of Ethanol to Propene and Ethene.** American Chemical Society, v. 3, p. 14-17, 2013.

HAYASHI F.; TANAKA M.; LIN D.; IWAMOTO M. **Surface structure of yttrium-modified ceria catalysts and reaction pathways from ethanol to propene.** Journal of Catalysis, v. 316, p. 112-120, 2014.

HEIDARI, H.; ABEDINI, M.; NEMATI, A.; AMINI, M. M. **Nanocrystalline Magnesium Oxide as a Versatile Heterogeneous Catalyst for the Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction of Cyclohexanone into Cyclohexanol: Effect of Preparation Method of Magnesium Oxide on Yield.** Catalysis Letters, v. 130, p. 266-270, 2009.

HORI, C. E.; PERMANA, H.; NG, K. Y. S.; BRENNER, A.; MORE, K.; RAHMOELLER, K. M.; BELTON, D. **Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO_2-ZrO_2 system.** Applied Catalysis B: Environmental, v. 16, p. 105-117, 1998.

IDRISS, H.; SEEBAUER, E. G. **Reactions of ethanol over metal oxides.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 152, p. 201–212, 2000.

IHS. **Propylene: Chemical Economics Handbook.** Disponível em < https://ihsmarkit.com/products/propylene-chemical-economics-handbook.html>. Acesso em 16 de dez. de 2017).

ILIAS, S.; KHARE, R.; MALEK, A.; BHAN, A. **A descriptor for the relative propagation of the aromatic- and olefin-based cycles in methanol-to-hydrocarbons conversion on H-ZSM-5.** Journal of Catalysis, v. 303, p. 135-140, 2013.

INABA, M.; MURATA, K.; SAITO, M.; TAKAHARA, I. **Production of olefins from ethanol by Fe-supported zeolite catalysts.** Green Chemistry, v. 9, p. 638-646, 2007.

INOUE, K.; INABA, M.; TAKAHARA, I.; MURATA, K. **Conversion of Ethanol to Propylene by H-ZSM-5 with Si/Al2 Ratio of 280.** Catalysis Letter, v. 136, p. 14-19, 2010.

IVANOV, V. A.; BACHELIER, F. ; AUDRY, J. C.; LAVALLEY, J. C. **Study of the Meerwein-Pondorff-Verley reaction between ethanol and acetone on various metal oxides.** Journal of Molecular Catalysis, v. 91, p. 45-59, 1994.

IWAMOTO, M. **Selective catalytic conversion of bio-ethanol to propene: A review of catalysts and reaction pathways.** Catalysis Today, v. 242, p. 243-248, 2015.

IWAMOTO, M.; KASAI, K.; HAISHI, T. **Conversion of Ethanol into Polyolefin Building Blocks: Reaction Pathwayson Nickel Ion-loaded Mesoporous Silica.** ChemSusChem, v. 4, p. 1055-1058, 2011.

IWAMOTO, M.; KOSUGI, Y. **Highly Selective Conversion of Ethene to Propene and Butenes on Nickel Ion-Loaded Mesoporous Silica Catalysts.** Journal of Physical Chemistry, v. 111, p. 13-15, 2007.

IWAMOTO, M.; MIZUNO, S.; TANAKA, M. **Direct and Selective Production of Propene from Bio-Ethanolon Sc-Loaded In_2O_3 Catalysts.** Chemistry European Journal, v. 19, p. 7214-7220, 2013.

IWAMOTO, M.; TANAKA, M.; KIRAKAWA, S.; MIZUNO, S.; KUROSAWA, M. **Pulse and IR Study on the Reaction Pathways for the Conversion of Ethanol to Propene over Scandium-Loaded Indium Oxide Catalysts.** American Chemical Society – Catalysis, v. 6, p. 3463-3469, 2014.

JANSSESNS, W.; MAKSHINA, E. V.; VANELDEREN, P.; CLIPPEL, F.; HOUTHOOFD, K.; KERKHOFS, S.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A.; SELS, B. F. **Ternary Ag/MgO-SiO_2 Catalysts for the Conversion of Ethanol into Butadiene.** Chemsuschem, v. 8, p. 994–1008, 2015.

KANG, Y.; SUN, M.; LI, A. **Studies of the Catalytic Oxidation of CO Over Ag/CeO_2** Catalyst. Catalysis Letter, v. 132, p. 198-1504, 2012.

KLOMP, D.; MASCHMEYER, T.; HANEFELD, U.; PETERS, J. A. **Mechanism of Homogeneously and Heterogeneously Catalysed Meerwein-Ponndorf-Verley-Oppenauer Reactions for the Racemisation of Secondary Alcohols.** Chemistry An European Journal, v. 10, p. 2088-2093, 2004

KOMANOYA, T.; NAKAJIMA, K.; KITANO, M.; HARA, M. **Synergistic Catalysis by Lewis Acid and Base Sites on ZrO2 for MPV Reduction.** Journal of Physical Cheestry, v. 119, p. 26540–26546, 2015.

LETICHEVSKY, S.; TELLEZ, C. A.; AVILLEZ, R. R.; SILVA, M. I. P.; FRAGA, M. A.; APPEL, L. G. **The role of m-ZrO_2 in the selective oxidation of ethanol to acetic acid employing PdO/m-ZrO_2.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 58, p. 203-210, 2005.

LI, X.; KANT, A.; HE, Y.; THAKKAR, H. V.; ATANGA, M. A.; REZAEI, F.; LUDLOW, D. K.; ROWNAGHI, A. A. **Light olefins from renewable resources: Selective catalytic dehydration of bioethanol to propylene over zeolite and transitionmetal oxide catalysts.** Catalysis Today, v. 7, p. 2527–2536, 2016.

LIU, S. H.; JAENICKE, S.; CHUAH, G. K. **Hydrous Zirconia as a Selective Catalyst for the Meerwein–Ponndorf–Verley Reduction of Cinnamaldehyde.** Journal of Catalysis, v. 206, p. 321-330, 2002.

MAKSHINA E. V.; JANSSENS W.; SELS B. F.; JACOBS P. A. **Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene.** 2012.

MISHRA, B. G.; RAO, G. R. **Promoting effect of ceria on the physicochemical and catalytic properties of CeO2–ZnO composite oxide catalysts.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 243, p. 204-213, 2006.

MURATA, K.; INABA, M.; TAKAHARA, I. **Effects of Surface Modification of H-ZSM-5 catalysts on Direct Transformation of Ethanol into Lower Olefins.** Journal of the Japan Petroleum Institute, v. 51, p. 234-239, 2008.

MURTHY, R. S.; PATNAIK, P.; SIDHESWARAN, P.; JAYAMANI, M. **Conversion of Ethanol to Acetone over Promoted Iron Oxide Catalysis.** Journal of Catalysis, v. 109, p. 298-302, 1988.

NAKAJIMA, T.; TANABE, K.; YAMAGUCHI, T.; MATSUZAKI, I.; MISHIMA, S. **Conversion of Ethanol to Acetone over Zinc oxide-Calcium oxide Catalyst: Optimization of Catalyst Preparation and Reaction Conditions and Deduction of Reaction Mechanism.** Applied Catalysis, v. 52, p. 237-248, 1989.

NAKAJIMA, T.; NAMETA, H.; MISHIMA, S.; MATSUZAKI, I.; TANABE, K. A **Highly Active and Highly Selective Oxide Catalyst for the Conversion of Ethanol to Acetone in the Presence of Water Vapour.** Journal of Materials Chemistry, v. 6, p. 853-858, 1994.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). Livro de Química da Web, 2016. Disponível em <http://webbook.nist.gov>.

NISHIGUCHI, T.; MATSUMOTO, T.; KANAI, H.; UTANI, K.; MATSUMURA, Y.; SHEN, W.; IMAMURA, S. **Catalytic steam reforming of ethanol to produce hydrogen and acetone.** Applied Catalysis A: General, v. 279, p. 273-277, 2005.

OHNISHI, R.; AKIMOTO, T.; TANABE, K. **Pronounced Catalytic Activity and Selectivity of MgO-SiO_2-Na_2O for Synthesis of Buta-1,3-diene from Ethanol.** Journal of Chemical Society, p. 1613-1614, 1985.

OIKAWA, H.; SHIBATA, Y.; INAZU, K.; IWASE, Y.; MURAI, K.; HYODO, S.; KOBAYASHI, G.; BABA, T. **Highly selective conversion of ethene to propene over SAPO-34 as a solid acid catalyst.** Applied Catalysis A: General, v. 312, p. 181-185, 2006.

OTSUKA, K.; HATANO, M.; MORIKAWA, A. **Hydrogen from Water by Reduced Cerium Oxide.** Journal of Catalysis, v. 79, p. 493-496, 1983.

PARROTT, S. L.; ROGERS, J. W.; WHITE, J. M., A. **The decomposition of ethanol, propanol and acetic acid chemisorbed on magnesium oxide.** Applications of Surface Science, v. 1, p. 443-454, 1978.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The Properties of Gases and Liquids**. McGraw Hill, Ed. 5, 803 p., 2001.

PREDA, G.; PACCHIONI, G. **Formation of oxygen active species in Ag-modified CeO_2 catalyst for soot oxidation: A DFT study.** Catalysis Today, v. 177, p. 31–38, 2011.

RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. **World Fuel Ethanol Production.** Disponível em <http://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/>. Acesso em 16 de set. de 2016.

RIBEIRO, M. C.; NETO, R. C. R.; MATTOS, L. V.; JACOBS, G.; DAVIS, B. H.; NORONHA, F. B. **A Relationship between the Production of Oxygenates from Ethanol/Steam Mixtures and the Oxygen Mobility in Transition Metal Oxide Doped CeO_2·SiO_2 Catalysts.** Journal of Physical Chemestry, v. 118, p. 28007−28016, 2014.

RODRIGUES C. P.; ZONETTI, P. C.; APPEL, L. G. **Chemicals from Ethanol: The Acetone Synthesis from Ethanol Employing $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, ZrO_2 and Cu/ZnO/Al_2O_3.** Chemistry Central Journal, v. 30, p. 1-11, 2017.

RODRIGUES C. P.; ZONETTI, P. C.; SILVA, C. G.; GASPAR, A. B.; APPEL, L. G. **Chemicals from etanol – The acetone one-pot synthesis.** Applied Catalysis A: General, v. 458, p. 111-118, 2013.

RUIZ, J. R.; JIMÉNEZ-SANCHIDRIA, C.; HIDALGO, J. M. **Meerwein–Ponndorf–Verley reaction of acetophenones with 2-propanol over MgAl mixed oxide: The substituent effect.** Catalysis Communication, v. 8, p. 1036-1040, 2007.

SATO, S.; SATO, F.; GOTOH, H.; YAMADA, Y**. Selective Dehydration of Alkanediols into Unsaturated Alcohols over Rare Earth Oxide Catalysts.** American Chemical Society, v. 3, p. 721-734, 2013.

SILVA-CALPA L. del R.; ZONETTI P. C.; RODRIGUES C. P.; ALVEZ O. C.; APPEL L. G.; AVILLEZ R. R. **A simple Zn-doping technique for promoting the redox properties of m-ZrO_2 for use as a catalyst.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 425, p. 166-173, 2016 (1).

SILVA-CALPA, L. del R.; ZONETTI, P. C.; de OLIVEIRA, D. C.; de AVILLEZ, R. R.; APPEL, L. G. **Acetone from ethanol employing $Zn_xZr_{1-x}O_{2-y}$.** Catalysis Today, 2016 (2).

SONG, Z.; TAKAHASHI, A.; MIMURA, N.; FUJITANI, T. **Production of Propylene from Ethanol Over ZSM-5 Zeolites.** Catalysis Letters, v. 131, p. 364-369, 2009.

STOCKER, M. **Methanol-to-hydrocarbons: catalytic materials and their behavior.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 29, p. 3-48, 1999.

SUN, J.; WANG, Y. **Recent Advances in Catalytic Conversion of Ethanol to Chemicals.** ACS Catalysis, v. 4, p. 1078-1090, 2014.

SUSHKEVICH V. L..; IVANOVA I. I.; TOLBORG S.; TAARNING E. **Meerwein–Ponndorf–Verley–Oppenauer reaction of crotonaldehyde with ethanol over Zr-containing catalysts.** Journal of Catalysis, v. 316, p. 121-129, 2014 (1).

SUSHKEVICH, V. L.; IVANOVA, I. I.; ORDOMSKY, V. V.; TAARNING, E. **Design of a Metal-Promoted Oxide Catalyst for the Selective Synthesis of Butadiene from Ethanol.** Chemsuschem, v. 7, p. 2527–2536, 2014 (2).

TALUKDAR, A. K.; BHATTACHARYYA, K. G.; SIVASANKER, S. **HZSM-5 catalysed conversion of aqueous ethanol to hydrocarbons.** Applied Catalysis A: General, v. 148, p.357-371, 1997.

TROVARELLI, A.; BOARO, M.; ROCCHINI, E.; de LEITENBURG, C.; DOLCETTI, G. **Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts.** Catalysis Today, v. 323-324, p. 584-591, 2001.

UNIÃO DA INDÚSTRIA DE CANA DE AÇÚCAR (UNICA). **Histórico de Produção e Moagem.** Disponível em <http://www.unica.com.br/>. Acesso em 16 de set. 2016.

URBANO, F. J.; ARAMENDÍA, M. A.; MARINAS, A.; MARINAS, J. M. **An insight into the Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of a,b-unsaturated carbonyl compounds: Tuning the acid–base properties of modified zirconia catalysts.** Journal of Catalysis, v. 268, p. 79-88, 2009.

VÉDRINE, J. C.; MILLET, J. M. M.; VOLTA, J. C. **Molecular description of active sites in oxidation reactions: Acid-base and redox properties, and role of water**. Catalysis Today, v. 32, p. 115-123, 1996.

VIVIER, L.; DUPREZ, D. **Ceria-Based Solid Catalysts for Organic Chemistry.** ChemSusChem, v. 3, p. 654-678, 2010.

WANG, W.; JIANG, Y.; HUNGER, M. **Mechanistic investigations of the methanol-to-olefin (MTO) process on acidic zeolite catalysts by in situ solid-state NMR spectroscopy.** Catalysis Today, v. 113, p. 102–114, 2006.

YAMADA, Y.; SEGAWA, M.; SATO, F.; KOJIMA, T.; SATO, S. **Catalytic performance of rare earth oxides in ketonization of acetic acid.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 346, p. 79−86, 2011.

YEE, A.; MORRISON, S. J.; IDRISS, H. **A Study of the Reactions of Ethanol on CeO_2 and Pd/CeO_2 by Steady State Reactions, Temperature Programmed Desorption, and In Situ FT-IR.** Journal of Catalysis, v. 186, p. 279-295, 1999.

ZHU, Y.; LIU, S.; JAENICKE, S.; CHUAH, G. **Zirconia catalysts in Meerwein-Ponndorf-Verley reduction of citral.** Catalysis Today, v. 97, p. 249–255, 2004.

ZIOLEK, M.; KUJAWA, J.; SAUR, O.; LAVALLEY, J. C. **Influence of hydrogen sulfide adsorption on the catalytic properties of metal okides.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 97, p. 49-55, 1995.

APÊNDICE A – CÁLCULOS TERMODINÂMICOS

O cálculo das propriedades termodinâmicas foram realizados de acordo com as equações 8.1-8.7, as quais foram obtidas em POLING, PRAUSNITZ e O'CONNELL, 2001):

$$\Delta H^0 = \sum_i \nu_i \, \Delta H_f^0(T) \quad \textbf{(8.1)}$$

$$\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \, \Delta G_f^0(T) \quad \textbf{(8.2)}$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad \textbf{(8.3)}$$

$$\Delta H = \Delta H_0 + \int_{T_0}^{T} C_P dT \quad \textbf{(8.4)}$$

$$\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad \textbf{(8.5)}$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad \textbf{(8.6)}$$

$$K = exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \quad \textbf{(8.7)}$$

onde ν_i é o coeficiente estequiométrico da molécula i, o sobrescrito ^{0} refere-se ao estado padrão considerado (298.15 K e 1 atm) e o subscrito $_f$, à propriedade de formação do material; T é a temperatura do sistema em Kelvin, ΔH, ΔG e ΔS são, respectivamente, as variações da entalpia, da energia livre de Gibbs e da entropia da reação e K é a constante de equilíbrio da mesma.

A capacidade calorífica da molécula i (C_{pi}) foi considerada constante quando ela se encontra em fase líquida e variável quando em fase gasosa, sendo essa última dada pela equação **8.8**, supondo a idealidade do gás:

$$\frac{C_{p_i}}{R} = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 \qquad \textbf{(8.8)}$$

onde R é a constante dos gases, a_0, a_1, a_2, a_3 e a_4 são constantes referentes à molécula i.

Dessa forma, ΔH e ΔG foram obtidos por meio da integração das equações **8.4** e **8.5** utilizando a **8.8**, resultando nas equações **8.9** e **8.10**:

$$\Delta H = \Delta H^0 + \int (a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4) dT = \Delta H^0 + a_0 (T - T_0) + \frac{a_1}{2}(T^2 - {T^2}_0) + \frac{a_2}{3}(T^3 - {T^3}_0) + \frac{a_3}{4}(T^4 - {T^4}_0) + \frac{a_4}{5}(T^5 - {T^5}_0) \qquad \textbf{(8.9)}$$

$$\Delta G = T \times \left(\frac{\Delta G^0}{T_0} - \int (\Delta H^0 + a_0 (T - T_0) + \frac{a_1}{2}(T^2 - {T^2}_0) + \frac{a_2}{3}(T^3 - {T^3}_0) + \frac{a_3}{4}(T^4 - {T^4}_0) + \frac{a_4}{5}(T^5 - {T^5}_0)\,) \frac{dT}{T^2} \right) = -T \times \left(-\frac{\Delta G^0}{T_0} - \frac{\Delta H^0}{T - T_0} + a_0 \left(ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + \frac{T_0}{T - T_0} \right) + \frac{a_1}{2} \left((T - T_0) + \frac{{T^2}_0}{T - T_0} \right) + \frac{a_2}{3} \left(\frac{(T^2 - {T^2}_0)}{2} + \frac{{T^3}_0}{T - T_0} \right) + \frac{a_3}{4} \left(\frac{(T^3 - {T^3}_0)}{3} + \frac{{T^4}_0}{T - T_0} \right) + \frac{a_4}{5} \left(\frac{(T^4 - {T^4}_0)}{4} + \frac{{T^5}_0}{T - T_0} \right) \right) \qquad \textbf{(8.10)}$$

Onde T_0 é a temperatura considerada no estado padrão (298,15 K).

Os resultados obtidos estão apresentados a seguir:

Tabela 4 - ΔH de cada reação em diferentes temperaturas

Reações	ΔH (kJ/mol)							
T	298.15	623.15	648.15	673.15	698.15	723.15	748.15	773.15
desidratação do etanol	43.54	47.74	47.69	47.62	47.54	47.44	47.32	47.20
desidrogenação oxidativa do etanol	-179.66	-175.94	-176.02	-176.12	-176.22	-176.34	-176.46	-176.59
síntese da acetona	-15.84	-21.42	-20.93	-20.46	-20.01	-19.58	-19.17	-18.79
hidrogenação da acetona	-66.35	-56.13	-56.19	-56.25	-56.30	-56.34	-56.38	-56.41
hidrogenação da acetona (MPV)	36.46	9.74	9.82	9.88	9.94	10.00	10.04	10.09
desidratação do isopropanol	50.08	50.90	50.79	50.67	50.55	50.41	50.27	50.13
síntese de propeno	173.51	105.10	105.69	106.23	106.72	107.17	107.57	107.93

Tabela 5 - ΔS de cada reação em diferentes temperaturas

Reações	ΔS (J/molK)							
T	298.15	623.15	648.15	673.15	698.15	723.15	748.15	773.15
desidratação do etanol	119.91	130.36	130.18	129.97	129.76	129.53	129.30	129.06
desidrogenação oxidativa do etanol	46.05	55.39	55.16	54.92	54.67	54.43	54.18	53.94
síntese da acetona	125.17	119.98	121.57	123.04	124.40	125.66	126.83	127.91
hidrogenação da acetona	-153.04	-141.26	-142.33	-143.31	-144.22	-145.05	-145.83	-146.55
hidrogenação da acetona (MPV)	74.29	34.04	35.95	37.71	39.34	40.85	42.25	43.55
desidratação do isopropanol	143.15	149.21	149.18	149.14	149.08	149.01	148.93	148.85
síntese de propeno	569.95	478.54	484.99	490.92	496.38	501.42	506.09	510.42

Tabela 6 - ΔG de cada reação em diferentes temperaturas

Reações	ΔG (kJ/mol)							
T	623.15	648.15	673.15	698.15	723.15	748.15	773.15	298.15
desidratação do etanol	7.79	-33.50	-36.69	-39.87	-43.06	-46.24	-49.41	-52.59
desidrogenação oxidativa do etanol	-193.39	-210.46	-211.78	-213.09	-214.39	-215.70	-217.00	-218.29
síntese da acetona	-53.16	-96.18	-99.72	-103.28	-106.86	-110.45	-114.06	-117.68
hidrogenação da acetona	-20.72	31.90	36.06	40.22	44.39	48.55	52.72	56.89
hidrogenação da acetona (MPV)	14.31	-11.47	-13.49	-15.50	-17.52	-19.54	-21.56	-23.59
desidratação do isopropanol	7.40	-42.08	-45.90	-49.72	-53.53	-57.34	-61.15	-64.95
síntese de propeno	3.58	-193.10	-208.66	-224.23	-239.82	-255.44	-271.06	-286.70

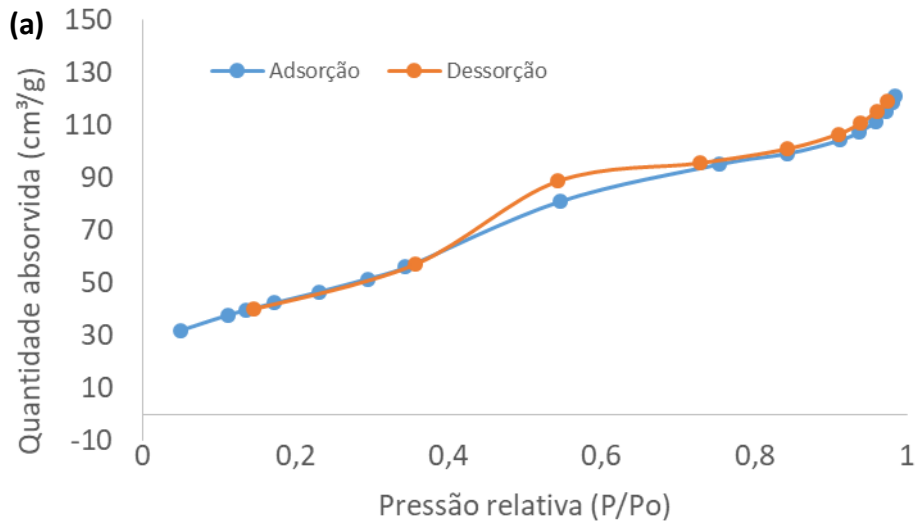
Tabela 7 - ΔG/T de cada reação em diferentes temperaturas

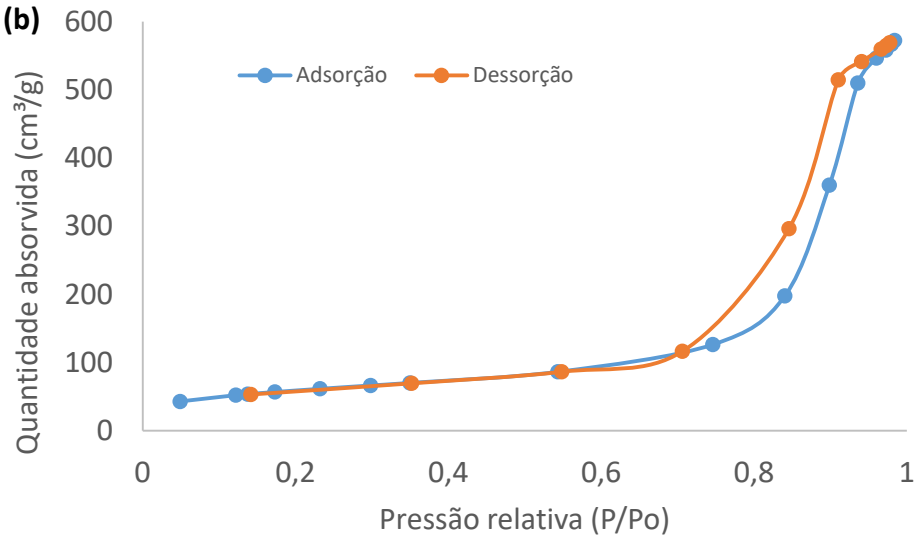
Reações	ΔG/T (J/molK)							
T	623.15	648.15	673.15	698.15	723.15	748.15	773.15	298.15
desidratação do etanol	26.13	-53.75	-56.60	-59.23	-61.67	-63.94	-66.05	-68.02
desidrogenação oxidativa do etanol	-648.63	-337.74	-326.74	-316.55	-307.09	-298.27	-290.04	-282.34
síntese da acetona	-178.30	-154.35	-153.86	-153.43	-153.06	-152.74	-152.46	-152.21
hidrogenação da acetona	-69.50	51.19	55.63	59.75	63.58	67.14	70.47	73.58
hidrogenação da acetona (MPV)	48.00	-18.41	-20.81	-23.03	-25.10	-27.02	-28.82	-30.51
desidratação do isopropanol	24.82	-67.52	-70.82	-73.86	-76.68	-79.30	-81.73	-84.01
síntese de propeno	12.01	-309.88	-321.93	-333.11	-343.51	-353.23	-362.31	-370.82

ANEXO A – Análise textural

Isotermas de adsorção

As figuras a seguir representam as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 nos diversos catalisadores utilizados nesse trabalho.





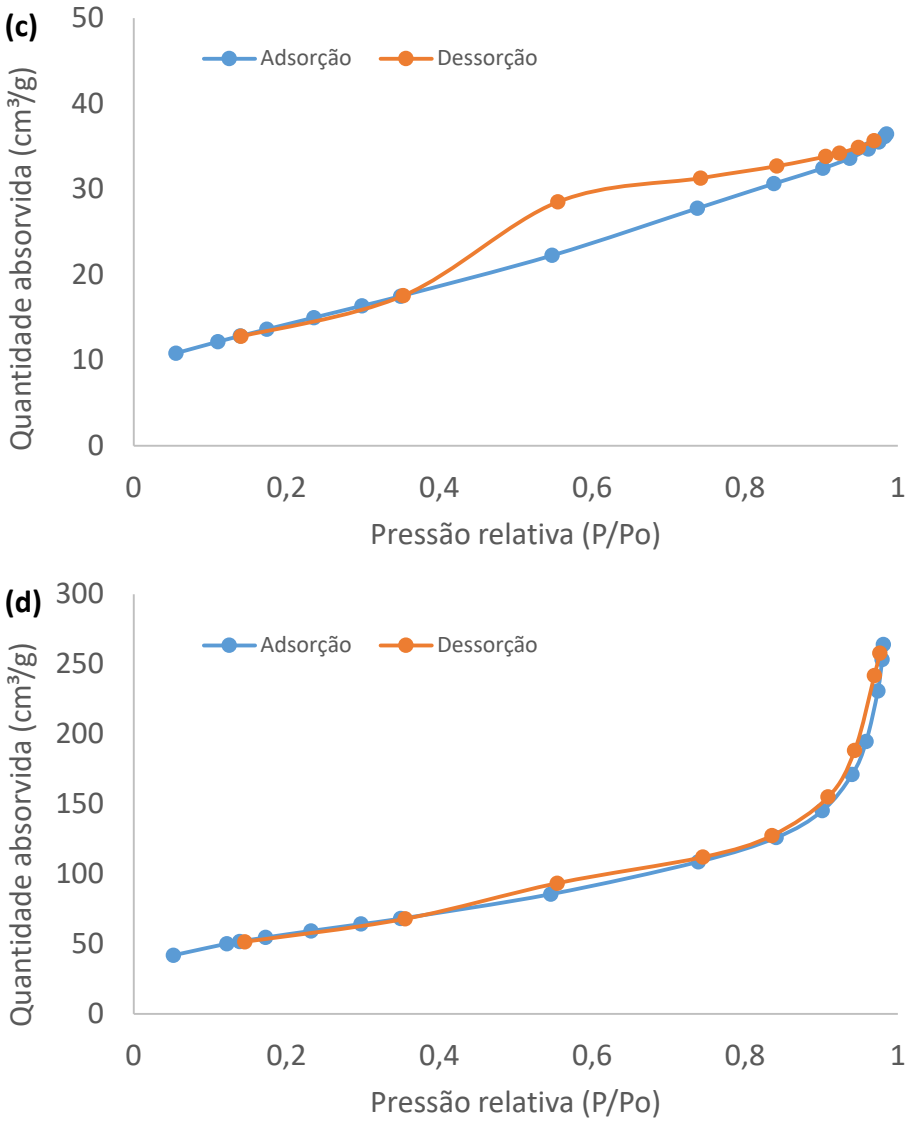


Figura 25 - (a) t-ZrO_2, (b) SiO_2, (c) CeO_2, (d) MgO. Essas isotermas também representam as desses materiais dopados, visto que a área e os poros foram pouco afetados pela presença dos materiais dopantes.

Análise textural

Os dados referentes à área BET, ao diâmetro de poros e ao volume de poros estão apresentados na Tabela 8. Algumas isotermas referentes à adsorção de N_2 estão apresentadas na Figura 25. Percebe-se que as isotermas referentes à *t*-ZrO_2 e à CeO_2 possuem uma histerese do tipo H4, o que indica uma estrutura relativamente complexa dos poros, enquanto os demais óxidos (SiO_2 e MgO) têm histereses do tipo H1, referentes a uma distribuição de poros mais simples, com formatos mais cilíndricos (ERTL, KNÖZINGER e WEITKAMP, 2008).

Tabela 8 - Área BET, volume e diâmetro de poros dos catalisadores estudados.

Catalisador	Área BET (m^2g^{-1})	Vol. cumulativo de poros ($cm^3\ g^{-1}$)	Diâmetro médio de poro (Å)
7,5 ZrO_2/SiO_2	206	0,79	129
SiO_2	212	0,89	132
7% MgO/SiO_2	214	0,85	147
MgO	205	0,42	77
Mg85	187	0,61	126
m-ZrO_2	57	0,28	152
t-ZrO_2	127	0,20	37
t-$AgZrO_2$	109	0,14	44
t-$NaZrO_2$	121	0,18	44
t-$YZrO_2$	155	0,20	38
t-$ZnZrO_2$	123	0,20	37
t-$InZrO_2$	124	0,19	44
CeO_2	52	0,06	39
$AgCeO_2$	51	0,06	39

As zircônias tetragonais (*t*-$MZrO_2$, onde X = Ag, Na, Y, Zn, In, Ce, Cu ou CuZn) apresentaram áreas muito parecidas entre si, variando de 109 m²/g (*t*-$AgZrO_2$) até 155 m²/g (*t*-$YZrO_2$). O diâmetro e o volume de poro, quando analisados, também não tiveram alterações significativas, mostrando que a impregnação não mudou as propriedades estruturais do catalisador de forma relevante, o que já era esperado visto o pequeno teor de dopantes (0,2 % em massa). Isso facilita a dispersão desses elementos na superfície do material. O mesmo pode ser dito para os resultados obtidos para a CeO_2 e a $AgCeO_2$, onde a Ag está presente em teor de 0,02 % em massa e não afeta as propriedades estruturais do óxido.

Em relação aos catalisadores contendo a sílica como suporte, observa-se que ela é que define os valores de área BET, volume e diâmetro de poros. Dessa forma, os catalisadores que contém Mg, Zr ou Ce suportados em SiO_2 apresentaram propriedades texturais muito semelhantes.

Considerando os materiais sintetizados com base em Mg, a inserção de Al na estrutura da magnésia diminui a área BET, enquanto aumenta tanto o volume quanto o diâmetro dos poros. Esse resultado era previsível, uma vez que o átomo de Al é muito maior que o de Mg, propiciando as alterações observadas.

ANEXO B – Análise estrutural

Os difratogramas referentes à maioria das amostras empregadas nesse estudo estão apresentados a seguir (Figura 26). Os padrões referentes às estruturas, indicados com *, + ou x foram obtidos na base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (*ICSD*).

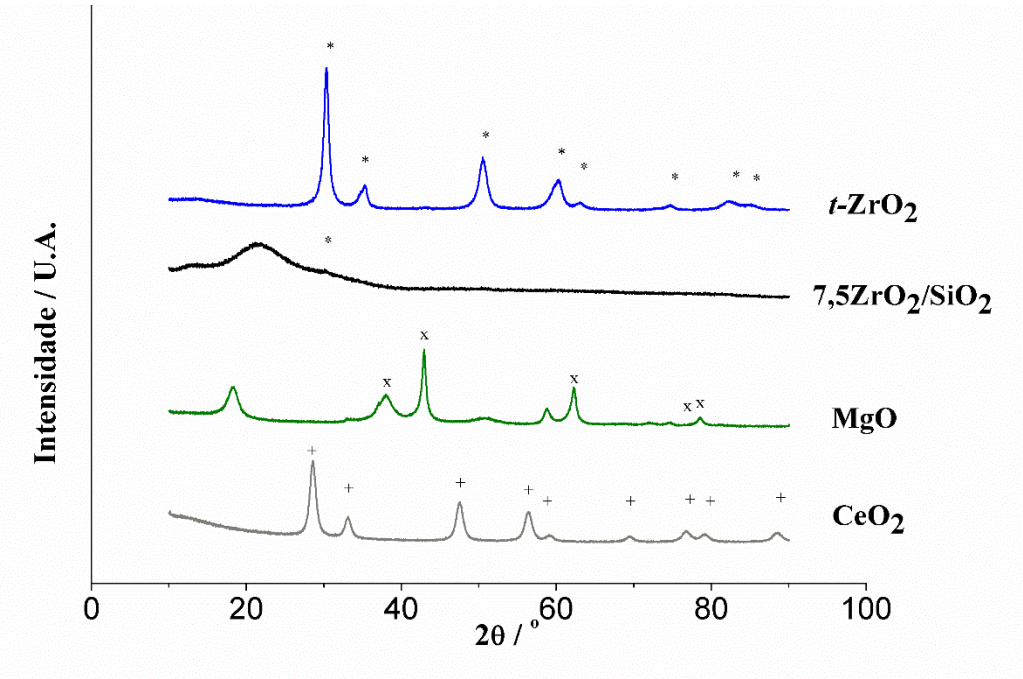


Figura 26 - Difratogramas dos catalisadores utilizados nesse trabalho

A amostra de *t*-ZrO_2 apresentou difrações características da estrutura tetragonal. O catalisador de zircônia suportada em sílica apresentou estrutura amorfa, característica do próprio suporte (SiO_2). Com a adição de ZrO_2, no entanto, um pico começou a se formar em 25º, que representa a estrutura tetragonal, como pode ser visto pela comparação com o difratograma desta também presente na Figura 26. Apesar disso, não fica claro se essa realmente é a estrutura formada, devido à interferência do suporte na medida desse pico e ao não aparecimento de outros picos característicos da estrutura da zircônia.

O catalisador de magnésia apresentou picos referentes à sua estrutura cúbica, bem como a CeO_2. Os difratogramas envolvendo os catalisadores impregnados com Ag não foram obtidos devido ao pequeno teor desse metal e aos resultados prévios presentes na literatura (de LIMA *et al.*, 2017) já indicarem não ocasionarem efeitos relevantes.