

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Catalisadores de MgO-SiO₂: Efeito dos Promotores CaO e SrO na Conversão de Etanol

Letícia Oliveira Laier*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, na área de concentração: QUÍMICA INORGÂNICA.

Orientadora: Clelia Mara de Paula Marques

***Bolsista: CNPq**

São Carlos-SP

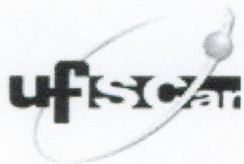
2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L185cm Laier, Letícia Oliveira
 Catalisadores de MgO-SiO₂ : efeito dos promotores
 CaO e SrO na conversão de etanol / Letícia Oliveira
 Laier. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
 81 p.

 Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de
 São Carlos, 2015.

 1. Oxidos metálicos . 2. Oxido alcalino-terrosos.
 3. Óxido de magnésio. 4. Sílica. I. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Leticia Oliveira Laier, realizada em 22/05/2015:

Profa. Dra. Clelia Mara de Paula Marques
UFSCar

Profa. Dra. Ieda Lucia Viana Rosa
UFSCar

Prof. Dr. Wellington Henrique Cassinelli
UNESP

“Tem dia que a gente põe vírgula, tem dia que colocamos reticências, tem dia que colocamos ponto final e tem dia que temos a necessidade de virar a página.”

(Padre Fábio de Mello)

“A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o misterioso. É esta a emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e arte.”

(Albert Einstein)

“Os investimentos em conhecimento geram os melhores dividendos”

(Benjamin Franklin)

Dedico este trabalho:

Aos meus pais: Maria Antônia e Aloísio, pelo amor incondicional e ensinamentos dados ao longo da minha vida.

Ao meu irmão, Marco Antônio pelo carinho.

A minha avó Lurdinha, pelas rezas diárias.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Prof^a Dr^a. Clelia Mara de Paula Marques, pela orientação na realização deste trabalho e amizade nos momentos mais difíceis.

Agradeço ao Prof^o Dr. José Maria Corrêa Bueno, pela co-orientação, paciência e grande dedicação no desenvolvimento de todas etapas deste projeto.

Agradeço ao técnico Rômulo (DEQ-UFSCar), pelas medidas de área superficial, auxílio nos ensaios de TPD-CO₂ e ajuda prestada durante as várias reformas realizadas na linha 2 do Laboratório de Reatores.

Agradeço ao técnico Walter Mariano (DEMA-UFSCar) pelo empréstimo do moinho de bolas do laboratório de Cerâmicas-UFSCar.

Agradeço ao vidreiro Ademir (DQ-UFSCar) pela confecção de reatores de quartzo e consertos quando necessários.

Agradeço à doutoranda Paula Caldas, pelas medidas de DRX.

Aos funcionários Leandro e Michele, do LCE-DEMA pelas medidas de MEV.

Aos amigos do grupo de pesquisa Murillo, Elaine, Paula, Laís, Diego, Adriano, Isabel, Stéfanie, André e Alexandre pelos momentos de diversão durante estes 2 anos.

Aos amigos inesquecíveis do Laboratório de Reatores Janete, Marília Gabriela, Murillo e Elaine pelo companheirismo e apoio durante situações adversas.

As amigas de república Martha, Ingrid, Paula, Adriana e Aurélia pela amizade e pelos diversos momentos de descontração.

Aos colegas, funcionários dos Departamentos DQ-DEQ pela disponibilidade de sempre.

Ao Laboratório de Catálise da UFSCar pela estrutura.

Ao CNPq pelo apoio financeiro dado a esta pesquisa.

Lista de Abreviaturas

SBR: Styrene Butadiene Rubber

TEOS: Tetraetilortosilicato

DRX: Difração de Raios X

TPD-CO₂: Dessorção de CO₂ à Temperatura Programada

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS: Systems for Energy Dispersive

BET: Brunauer, Emmet e Teller

BHJ: Barrett, Emmet e Holenda

TCD: Thermal Conductivity Detector

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 Sistemas catalíticos propostos por vários autores de 1930 até os dias atuais	14
TABELA 4.1 Reagentes e gases utilizados nos experimentos	18
TABELA 5.1 Área superficial específica $S_{(BET)}$, volume de poros (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_p) para os catalisadores MgO/SiO ₂ nos seus variados teores	51
TABELA 5.2 Área superficial específica $S_{(BET)}$, volume de poros (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_p) para os catalisadores MgO/CaO/SiO ₂ e MgO/SrO/SiO ₂ nos seus variados teores	53

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 Fluxograma da produção de butadieno [12]	4
FIGURA 2.2 Mecanismo proposto por QUATTLEBAUM et al. citado por MAKSHINA et al. [6]	7
FIGURA 4.1 Moinho de bolas do Laboratório de Cerâmicas DEMA-UFSCar	20
FIGURA 4.2 Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos [31]	31
FIGURA 5.1- Gráficos de conversão de etanol, seletividade para os catalisadores obtidos por uma mistura em moinho de bolas: (a) MgO/aerosil (3:1), (b) MgO/aerosil (5:1)	35
FIGURA 5.2- Gráficos de conversão de etanol, seletividade para os catalisadores preparados por mistura mecânica: (a) MgO/SiO ₂ (3:1), (b) MgO/SiO ₂ (5:1)	37
FIGURA 5.3 – Gráficos de conversão de etanol, seletividade para os catalisadores preparados pelo método sol-gel: (a) MgO/SiO ₂ (3:1), (b) MgO/SiO ₂ (5:1)	39
FIGURA 5.4- Gráficos de conversão de etanol, seletividade para os catalisadores obtidos por uma mistura em moinho de bolas: (a) MgO/SiO ₂ (3:1), (b) MgO/SiO ₂ (5:1)	40
FIGURA 5.5- Difratograma de raios X dos padrões SiO ₂ , (*) MgO, (♦) α-Al ₂ O ₃ e dos catalisadores obtidos por uma mistura em moinho de bolas, amostras: MgO/SiO ₂ (1:1), MgO/SiO ₂ (3:1), MgO/SiO ₂ (5:1) e MgO/SiO ₂ (7:1)	42

- FIGURA 5.6- Difratoograma de raios X dos padrões SiO_2 , (*) MgO , CaO , (\blacklozenge) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos catalisadores obtidos por uma mistura em moinho de bolas, amostras: $\text{MgO}/\text{CaO}10\%/\text{SiO}_2$, $\text{MgO}/\text{CaO}5\%/\text{SiO}_2$, $\text{MgO}/\text{CaO}1\%/\text{SiO}_2$ 43
- FIGURA 5.7- Difratoograma de raios X dos padrões SiO_2 , (*) MgO , SrO , (\blacklozenge) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ e dos catalisadores obtidos por uma mistura em moinho de bolas, amostras: $\text{MgO}/\text{SrO}10\%/\text{SiO}_2$, $\text{MgO}/\text{SrO}5\%/\text{SiO}_2$, $\text{MgO}/\text{SrO}1\%/\text{SiO}_2$ 44
- FIGURA 5.8- Perfis de TPD- CO_2 do MgO , SiO_2 e dos catalisadores obtidos por mistura em moinho de bolas, amostras: MgO/SiO_2 (1:1), MgO/SiO_2 (3:1), MgO/SiO_2 (5:1) e MgO/SiO_2 (7:1) 45
- FIGURA 5.9- Perfis de TPD- CO_2 e dos catalisadores (a) $\text{MgO}/\text{CaO}10\%/\text{SiO}_2$, $\text{MgO}/\text{SrO}10\%/\text{SiO}_2$, (b) $\text{MgO}/\text{CaO}5\%/\text{SiO}_2$, $\text{MgO}/\text{SrO}5\%/\text{SiO}_2$, (c) $\text{MgO}/\text{CaO}1\%/\text{SiO}_2$, $\text{MgO}/\text{SrO}1\%/\text{SiO}_2$ 47
- FIGURA 5.10- Microscopia Eletrônica de Varredura para os catalisadores: (a) MgO ; (b) SiO_2 ; (c) MgO/SiO_2 (1:1); (d) MgO/SiO_2 (3:1); (e) MgO/SiO_2 (5:1); (f) MgO/SiO_2 (7:1) 48
- FIGURA 5.11- Espectro de EDS para o catalisador MgO/SiO_2 (5:1) 49
- FIGURA 5.12- Microscopia Eletrônica de Varredura para os catalisadores: (a) $\text{MgO}/\text{CaO}10\%/\text{SiO}_2$; (b) $\text{MgO}/\text{SrO}10\%/\text{SiO}_2$; (c) $\text{MgO}/\text{CaO}5\%/\text{SiO}_2$; (d) $\text{MgO}/\text{SrO}5\%/\text{SiO}_2$; (e) $\text{MgO}/\text{CaO}1\%/\text{SiO}_2$ e (f) $\text{MgO}/\text{SrO}1\%/\text{SiO}_2$ 50
- FIGURA 5.13- Gráficos de conversão de etanol e seletividade para os diferentes produtos para os catalisadores: (a) MgO e (b) SiO_2 54

FIGURA 5.14- Gráficos de conversão de etanol, seletividade para os catalisadores (a) $\text{MgO/SiO}_2(1:1)$, (b) $\text{MgO/SiO}_2(3:1)$, (c) $\text{MgO/SiO}_2(5:1)$ e (d) $\text{MgO/SiO}_2(7:1)$ 56

FIGURA 5.15- Gráficos de conversão de etanol e seletividade para os catalisadores (a) $\text{MgO/SiO}_2 (5:1)$, (b) $\text{MgO/CaO/SiO}_2 (5:0,01:1)$ e (c) $\text{MgO/CaO/SiO}_2 (5:0,05:1)$ e (d) $\text{MgO/CaO/SiO}_2 (5:0,1:1)$ 60

FIGURA 5.16- Gráficos de conversão de etanol e seletividade para os catalisadores (a) $\text{MgO/SiO}_2 (5:1)$, (b) $\text{MgO/SrO/SiO}_2 (5:0,01:1)$ e (c) $\text{MgO/SrO/SiO}_2 (5:0,05:1)$ e (d) $\text{MgO/SrO/SiO}_2 (5:0,1:1)$ 61

RESUMO

CATALISADORES DE MgO-SiO₂: EFEITO DOS PROMOTORES CaO E SrO NA CONVERSÃO DE ETANOL.

A substituição de petroquímicos por produtos químicos obtidos a partir de matérias primas renováveis será um fator importante para o controle de emissão de CO₂. Conseqüentemente, existe um grande interesse comercial na conversão do etanol em 1,3-butadieno também crescerá. O 1,3-butadieno é utilizado na produção de uma grande variedade de borrachas sintéticas. Um importante exemplo é a borracha de estireno-butadieno (SBR) usada na produção de pneus de automóveis. Neste trabalho foi estudada a modificação das propriedades ácido-base dos catalisadores bifuncionais de MgO/SiO₂ e a compreensão de diferentes metodologias empregadas na preparação destes catalisadores aplicados na reação de conversão de etanol em 1,3-butadieno. Foram preparados catalisadores MgO/SiO₂ com várias razões de magnésia/sílica preparados por quatro métodos de preparação diferentes, sendo estes: i) precipitação com mistura dos óxidos em um moinho de bolas; ii) precipitação do MgO misturado com sílica aerosil em um moinho de bolas; iii) precipitação com mistura mecânica dos óxidos e iv) sol-gel. Os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios X, Dessorção de CO₂ à Temperatura Programada, Microscopia Eletrônica de Varredura e Área Superficial Específica. Os testes catalíticos mostraram que as maiores seletividades para o 1,3-butadieno foram observadas para os óxidos (MgO/SiO₂) obtidos através do método de coprecipitação e misturados em moinho de bolas. Os resultados de TPD-CO₂ demonstram a formação de sítios básicos com adição de SiO₂ ao MgO e a densidade de sítios básicos apresentam um ótimo, com variação da razão MgO:SiO₂. O catalisador MgO/SiO₂ (5:1) foi o mais ativo e seletivo para butadieno. A adição de CaO ou SrO nestes catalisadores não resultaram em um aumento de seletividade para a formação de butadieno, mas observa-se um aumento na propriedades ácidas, possivelmente devido a não inclusão destes óxidos no reticulado de MgO e posteriormente a formação de sítios básicos do tipo MgO-Mg-O-Si.

ABSTRACT

MgO-SiO₂ CATALYSTS: EFFECT OF CaO AND SrO PROMOTERS USED IN ETHANOL CONVERSION.

The replacement of chemical products by renewable raw materials is an important factor for the emission control of CO₂. Consequently, there is a great commercial interest in the conversion of ethanol into 1,3-butadiene. The 1,3-butadiene compound is used in the production of a variety of synthetic rubbers and one important example is butadiene-styrene rubber (SBR), which is used in the production of car tires. This work studied the modification of the acid-base properties of MgO/SiO₂ bifunctional catalysts and the understanding of different methodologies used in the preparation of these materials for the conversion reaction of ethanol into 1,3-butadiene. MgO/SiO₂ catalysts of varying amounts of magnesia/silica were prepared by four different methods: i) precipitation followed by the mixing of the oxides in a ball mill, ii) precipitation of MgO followed by its mixing with aerosil silica in a ball mill, iii) precipitation of MgO followed by the mechanical mixing of the oxides and iv) sol-gel. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, CO₂ Temperature Programmed Desorption, Scanning Electron Microscopy and Specific Surface Area. Catalytic tests showed that the highest selectivities for 1,3-butadiene were observed for the (MgO/SiO₂) coprecipitation method and oxides mixed in a ball mill. The TPD-CO₂ results demonstrate the formation of basic sites with the addition of SiO₂ to MgO and the density of basic sites presents a great variation in the ratio MgO: SiO₂. The catalyst MgO/SiO₂ (5:1) was the most active and selective for 1,3-butadiene. The addition of CaO or SrO these catalysts have not resulted in increased selectivity for the formation of butadiene, but observed an increase in the acid properties, possibly due to non-inclusion of these oxides in MgO lattice and later the formation of basic sites of the type MgO-Mg-O-Si.

Sumário

1.INTRODUÇÃO	1
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1.Importância da Produção do 1,3-Butadieno	3
2.2. Mecanismos Propostos para Produção do 1,3- Butadieno Partindo do Etanol	5
2.3. Catalisadores Empregados na Reação de Conversão de Etanol em 1,3- Butadieno.....	8
2.4. Influência do Método de Preparo do Catalisador MgO/SiO ₂ na Seletividade do 1,3-Butadieno.....	15
3.OBJETIVOS	17
4.MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1. Reagentes e Gases Utilizados.....	18
4.2. Preparação dos Catalisadores.....	19
4.2.1. Preparação dos Catalisadores MgO/SiO ₂ pelo Método de Precipitação Seguida da Mistura dos Óxidos no Moinho de Bolas.....	19
4.2.2. Preparação dos Catalisadores MgO/sílica (Aerosil 380) pelo Método de Precipitação Seguida da Mistura dos Óxidos no Moinho de Bolas.....	21
4.2.3. Preparação dos Catalisadores MgO/SiO ₂ pelo Método de Precipitação Seguida de Mistura Mecânica.....	22
4.2.4. Preparação dos Catalisadores MgO/SiO ₂ pelo Método Sol-Gel.....	23
4.2.5.Preparação dos Catalisadores MgO/CaO/SiO ₂ pelo Método de Precipitação Seguida da Mistura dos Óxidos no Moinho de Bolas.....	23
4.2.6.Preparação dos Catalisadores MgO/SrO/SiO ₂ pelo Método de Precipitação Seguida da Mistura dos Óxidos no Moinho de Bolas.....	25
4.3.Caracterização dos Catalisadores.....	26

4.3.1. Difração de Raios X	26
4.3.2. Dessorção de CO ₂ a Temperatura Programada.....	27
4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	28
4.3.4. Área Superficial Específica.....	29
4.4. Avaliação Catalítica.....	30
4.4.1. Análise dos Dados.....	31
5. RESULTADO E DISCUSSÃO.....	34
5.1. Ensaio preliminar: Escolha do método de preparo dos catalisadores de MgO/SiO ₂	34
5.1.1. Catalisadores MgO/sílica (Aerosil 380) preparados pelo método de precipitação seguida da mistura dos óxidos no moinho de bolas.....	35
5.1.2. Catalisadores MgO/SiO ₂ pelo método de precipitação seguida de mistura mecânica.....	36
5.1.3. Catalisadores MgO/SiO ₂ pelo método sol-gel.....	38
5.1.4. Catalisadores MgO/SiO ₂ preparados pelo método de precipitação seguida da mistura dos óxidos no moinho de bolas.....	40
5.2. Caracterização.....	41
5.2.1. Difração de Raios X.....	41
5.2.1.1 DRX dos catalisadores MgO/SiO ₂ misturados no moinho de bolas.....	41
5.2.1.2 DRX dos catalisadores MgO/CaO/SiO ₂ misturados no moinho de bolas.....	43
5.2.1.3 DRX dos catalisadores MgO/SrO/SiO ₂ misturados no moinho de bolas.....	44
5.2.2. Dessorção de CO ₂ a Temperatura Programada.....	45
5.2.2.1 TPD- CO ₂ dos Catalisadores MgO/SiO ₂ Misturados no Moinho de Bolas.....	45

5.2.2.2 TPD- CO ₂ dos Catalisadores MgO/CaO/SiO ₂ MgO/SrO/SiO ₂ Misturados no Moinho de Bolas.....	46
5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	47
5.2.3.1 MEV dos Catalisadores MgO/SiO ₂ Misturados no Moinho de Bolas.....	47
5.2.3.2 MEV dos Catalisadores MgO/CaO/SiO ₂ e MgO/SrO/SiO ₂ Misturados no Moinho de Bolas.....	50
5.2.4 Área Superficial Específica.....	51
5.2.4.1 Área BET dos Catalisadores MgO/SiO ₂ Misturados no Moinho de Bolas.....	51
5.2.4.2 Área BET dos Catalisadores MgO/CaO/SiO ₂ e MgO/SrO/SiO ₂ Misturados no Moinho de Bolas.....	52
5.3. Atividade Catalítica.....	53
5.3.1. Catalisadores MgO/SiO ₂ misturados no moinho de bolas.....	53
5.3.2. Catalisadores MgO/CaO/SiO ₂ e MgO/SrO/SiO ₂ misturados no moinho de bolas.....	59
6.CONCLUSÕES.....	64
7.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	66
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	67
ANEXOS.....	71

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A procura crescente de produtos químicos sintetizados à base de matérias-primas renováveis está direcionando o interesse tanto da pesquisa acadêmica como da industrial para substituir compostos petroquímicos por produtos químicos renováveis a partir de recursos derivados da biomassa [1]. Neste contexto, desenvolvem-se pesquisas que visam a conversão de etanol em produtos químicos de elevado valor agregado como 1,3-butadieno.

O 1,3-butadieno é um dos principais produtos da indústria petroquímica, usado principalmente na produção de uma grande variedade de borrachas sintéticas. A demanda global do 1,3-butadieno em 2012 foi de aproximadamente 10 milhões de toneladas, com um crescimento de 1-2% ao ano [1].

Vários materiais têm sido propostos como catalisadores para reação de conversão do etanol em 1,3-butadieno [2-8]. Entre os catalisadores sugeridos para esta reação estão aqueles à base de misturas de MgO e SiO₂ que são os mais amplamente estudados pela literatura. Diversos autores como NIIYAMA et al. [2], OHNISHI et al. [3], KVISLE et al. [4] e NATTA et al. [5] observaram que a variação da razão Mg/Si é essencial para atingir uma elevada seletividade para o 1,3-butadieno. A conversão do etanol observada usando estes catalisadores estava na faixa de 9-42% com uma seletividade entre 30 e 84%[6].

Estudos dos anos 1970 efetuados por NIIYAMA et al. [2] e um mais atual realizado em 2012 por MAKSHINA et al. [6] mostram que a atividade do catalisador é sensível ao método de preparação [2-4,6] e observou-se que o MgO/SiO₂ preparado por uma mistura úmida em moinho de bolas leva a um maior rendimento de 1,3-butadieno, 42% [3]. Se feita uma mistura mecânica de MgO e SiO₂, o rendimento para o butadieno é baixo e similar ao uso do MgO puro como catalisador. Quando MgO/SiO₂ é preparado em moinho de bolas, observa-se uma interação entre as partículas da sílica e da magnésia, o que não é observado na mistura mecânica [4]. Deste modo, para aumentar a interação entre os óxidos, o

MgO/SiO₂ pode ser preparado pelo método sol-gel. A adição de metais como níquel, cobre, zinco, zircônia e prata ao MgO/SiO₂ levam ao aumento dos rendimentos para o butadieno [6-8]. Acredita-se que esses metais facilitem a etapa de transferência de hidrogênio do mecanismo reacional.

O entendimento do catalisador MgO/SiO₂ é uma das questões mais importantes segundo a literatura, pois pouco se sabe sobre as espécies e os sítios ativos na superfície do catalisador, tornando mais difícil a compreensão do mecanismo da reação e a proposição de novos catalisadores.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Inicialmente encontram-se apresentados os aspectos relativos á importância da produção do butadieno, seguidos dos mecanismos propostos para sua produção a partir do etanol. Posteriormente, serão descritos quais catalisadores eram empregados no processo de conversão do etanol em 1,3- butadieno. No encerramento desta revisão será discutida a influência do método de preparo do catalisador MgO/SiO₂ na seletividade do 1,3-butadieno.

2.1. Importância da Produção do 1,3- Butadieno

Uma grande quantidade de etanol produzido a partir de cana-de-açúcar está a ser utilizado não apenas como fonte de energia, mas também como matéria-prima para a síntese de diversos produtos químicos [3]. Entre estes produtos químicos, o 1,3- butadieno mostra-se de grande importância, sendo a base para produção de uma grande variedade de borrachas sintéticas, tendo como exemplo a borracha de estireno-butadieno (SBR, uma borracha usada na produção de pneus de automóveis).

Durante e imediatamente após a Segunda Guerra Mundial, a necessidade de borracha para fins militares e industriais aumentou substancialmente. Isso chamou muita atenção ao abastecimento de borracha sintética e, especialmente, para formas de produzi-la sem o uso de petróleo [9].

O etanol, obtido através de fermentação ou gerado a partir de biomassa de gás de síntese, pode ser convertido para butadieno, embora não haja nenhuma grande atividade comercial hoje. Este processo era realizado em larga escala no início do século 20, gerando um interesse crescente em todo o mundo para a produção do butadieno a partir de etanol [1]. O processo para a produção de butadieno partindo do etanol foi desenvolvido pela primeira vez na Rússia no ano de 1930, em busca de um método para a produção de borracha sintética a partir de álcoois de baixo custo [9].

ANGELICI et al. [9] apresenta em seu review alguns valores referentes a obtenção de produtos químicos orgânicos sintéticos produzidos na América do Norte no ano 1944. Observou-se que na época a produção do butadieno partindo do etanol foi de 328 milhões de toneladas, ultrapassando a produção de 221 milhões de toneladas de butadieno obtido a partir do petróleo. No entanto, o processo de obtenção do butadieno através de fontes petroquímicas mostrou-se mais barato e economicamente mais viável. Mas o desenvolvimento de um processo mais sustentável para a sua produção a partir de recursos advindos da biomassa resultaria em uma dependência reduzida dos recursos petrolíferos.

O butadieno é produzido através de: (i) pirólise de fração de butano-butileno do petróleo, (ii) como um subproduto da produção de etileno a partir de craqueamento a vapor [10], ou (iii) processo combinado de desidratação e desidrogenação do etanol [11]. Atualmente, mais de 95% do butadieno é produzido como um subproduto da produção de etileno a partir de craqueamento a vapor [12]. As três rotas atualmente exploradas são mostradas na figura 2.1

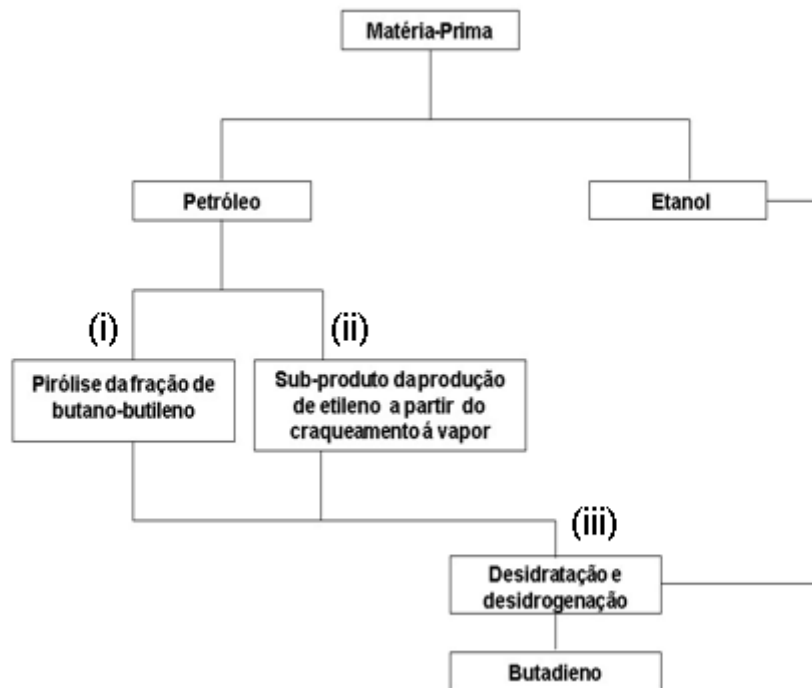


FIGURA 2.1- Fluxograma da produção de butadieno
Adaptada de EZINKWO et al. 2014 [12]

O processo para a produção de butadieno partindo do etanol foi desenvolvido pela primeira vez por Lebedev na Rússia (processo de uma etapa) e

mais tarde também aperfeiçoado pelos Estados Unidos (processo de duas etapas) [12].

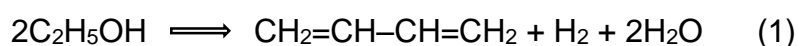
Nos últimos anos, o custo de 1,3-butadieno tem flutuado maciçamente e o preço tem aumentado, por exemplo, o custo de uma tonelada de 1,3-butadieno foi de cerca de US\$1.500 dólares em março de 2014 em comparação com US\$ 850, em agosto de 2013. Este aumento no preço pode ser atribuído a diversos fatores como: (i) o crescente aumento do preço do petróleo, (ii) a mudança para matérias-primas mais leves do processo de craqueamento e (iii) o aumento do gás de xisto na Europa e Estados Unidos [13].

2.2. Mecanismos Propostos para Produção do 1,3- Butadieno Partindo do Etanol

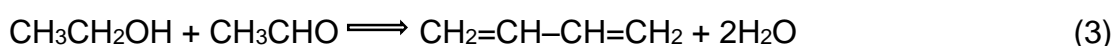
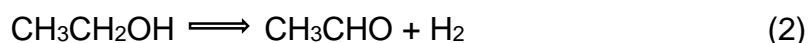
KOZLOWSKI e DAVIS [14] relatam que a reação de Guerbet envolve o acoplamento de duas moléculas de álcool, recebendo o nome de Marcel Guerbet, pesquisador que estudou a reação de acoplamento do 1-butanol para produzir o álcool saturado ramificado, 2-etilhexanol, em 1890. Os tipos de álcoois utilizados na reação (primários versus secundários, de cadeia longa versus cadeia curta), formarão produtos ramificados ou não ramificados. Tipicamente, a referência a "álcoois de Guerbet" é muitas vezes a álcoois altamente ramificados, saturados preparados pela condensação de dois álcoois primários, e estes produtos são importantes na produção de surfactantes. Muitas publicações recentes sobre reações de Guerbet utilizando catalisadores heterogêneos envolvem a condensação de álcoois de cadeia curta em álcoois de cadeia mais longa, álcoois insaturados, tais como o acoplamento do etanol para produzir o 1,3-butadieno.

Segundo MAKSHINA et al. [1] e ANGELICI et al. [9] em 1903, a síntese catalítica de butadieno a partir de etanol foi realizada pela primeira vez por Ipatiev na Rússia. Houve um baixo rendimento para butadieno de cerca de 1,5% passando etanol a vapor nas temperaturas entre 550-600°C utilizando como catalisador alumínio em pó. Filippov, citado por MAKSHINA et al. [1] obteve um rendimento para o butadieno de 5% a partir de éter dietílico nas temperaturas entre 400-500°C com o mesmo catalisador usado por Ipatiev. Ostromyslensky citado por MAKSHINA et al.

[1] propôs uma via catalítica a partir de uma mistura de etanol e acetaldeído com alumina ou catalisadores de argila nas temperaturas entre 440-460 °C, obtendo uma seletividade de 18% para o butadieno. Maximoff citado por MAKSHINA et al. [1] obteve butadieno a partir de uma mistura de etanol com acetaldol (ou crotonaldeído) empregando o catalisador hidróxido de alumínio. Mais tarde, Lebedev [15-17] propôs o seu primeiro processo em uma mistura de óxido de zinco e alumina a 400 °C. Este catalisador era bifuncional exibindo atividade para reações de desidratação e desidrogenação. Observou-se uma seletividade de 31 % para o butadieno em um processo de um passo partindo de etanol de acordo com a seguinte reação:



De acordo com EZINKWO et al. [12] cerca de 60% do butadieno usado na Segunda Guerra Mundial produzido nos Estados Unidos era feito através de um processo de dois passos, vulgarmente conhecido como processo Ostromislensky, no qual o etanol é desidrogenado para acetaldeído que em seguida reage com etanol adicional. Esta série de reações eram catalisadas por um catalisador de Ta₂O₅/SiO₂ para se obter butadieno. O processo de dois passos está descrito pelas duas reações abaixo:



O método de um só passo historicamente tem sido referido ao processo russo (Lebedev - criador) e a síntese em dois passos, partindo do etanol para produzir butadieno é por vezes chamado o processo americano (Ostromislensky- criador). Ao comparar os dois processos ANGELICI et al. [9], afirmam que os seguidores do processo russo salientavam uma maior simplicidade, de um ponto de vista operativo, e o fato de que era mais barato. Demais pesquisadores que seguiram a rota de conversão em duas etapas afirmavam rendimentos mais elevados de butadieno com maior pureza. Independentemente da utilização do processo de um ou dois passos, o mecanismo de conversão do etanol a butadieno é complexo e ainda um objeto de debate.

Mecanismos têm sido propostos para reação de formação do butadieno. A maioria dos pesquisadores consideram o acetaldeído como o primeiro produto intermediário da reação. KAGAN citado por NIIYAMA et al. [2] postulou que duas moléculas de acetaldeído reagem através da condensação aldólica formando o crotonaldeído. Uma molécula de crotil álcool é produzida através da reação de redução do crotonaldeído e convertida no butadieno. Os átomos de hidrogênio são derivados da desidrogenação do etanol participante da reação de redução. QUATTLEBAUM et al. citado por NIIYAMA et al. [2] sugere que o mecanismo se dá através da hidrogenólise do crotonaldeído ocorrendo via transferência de hidrogênio partindo do etanol para o crotonaldeído. O mecanismo postulado por KAGAN foi rejeitado, porque o isopropanol não deu nenhum produto desidrogenado sob as condições de reação. Desta forma NIIYAMA et al. [2], sugeriu que o mecanismo proposto por QUATTLEBAUM et al.[6] era o mais válido para a reação de conversão do etanol em butadieno utilizando o catalisador sílica-magnésia. O mecanismo está esquematizado na figura 2.2.

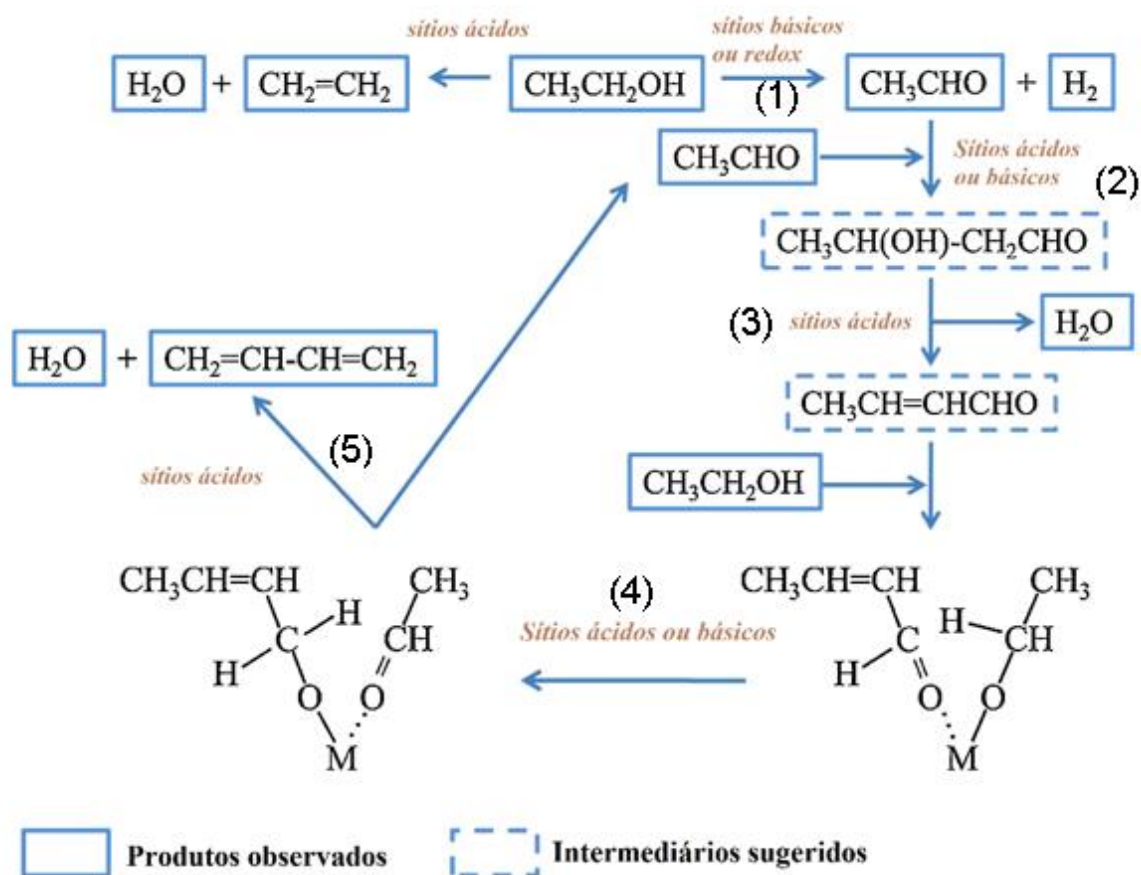


FIGURA 2.2- Mecanismo proposto por QUATTLEBAUM et al. citado por MAKSHINA et al. [6]

MAKSHINA et al. [6] explicam os cinco principais passos do mecanismo (1) inicialmente tem-se a formação do acetaldeído partindo do etanol através da reação de desidrogenação; (2) ocorre a condensação aldólica do acetaldeído a um acetaldol; (3) verifica-se a desidratação do acetaldol a crotonaldeído; (4) transferência de hidrogênio entre crotonaldeído e o etanol obtendo um crotil álcool e acetaldeído; e para finalizar (5) desidratação do crotil álcool a butadieno.

2.3. Catalisadores Empregados na Reação de Conversão de Etanol em 1,3- Butadieno

As primeiras publicações de LEBEDEV [15-17] na década de 30, mostraram que na reação de conversão de etanol em butadieno a seletividade para o mesmo foi de 31% utilizando na reação um catalisador de ZnO-Al₂O₃. Vários autores não conseguiram reproduzir esta seletividade para o butadieno. NATTA e RIGAMONTI [5] relataram um rendimento para o butadieno de 5,6% com catalisador 40% de ZnO-60%Al₂O₃, embora uma elevada seletividade para etileno foi observada. A redução da atividade de desidratação da alumina mediante tratamento com carbonato de sódio aumentou o rendimento em 9% para butadieno. As variações dos teores de Zn e Al nos catalisadores deste tipo foram investigadas. De acordo com CORSON et al. [20] o catalisador 25% de ZnO-75%Al₂O₃ apresentou um rendimento de 10% para o butadieno, enquanto o catalisador 75% ZnO- 25% de Al₂O₃ um rendimento de 15% e uma seletividade para o butadieno de 20%. Apesar da melhoria, a seletividade era inferior aos níveis comercialmente aceitáveis. Autores, como NATTA, RIGAMONTI, CORSON e JONES, consideravam a composição ZnO-Al₂O₃ pouco promissora.

Segundo MAKSHINA et al. [6] o etanol era convertido para butadieno, hidrogênio e água nas temperaturas entre 400-450°C, de acordo com o processo de uma passo desenvolvido por Sergey Lebedev usando uma variedade de catalisadores de óxidos mistos. Altas conversões com seletividades para o butadieno em torno de 72% foram relatadas. Carbide and Carbon Chemicals Corporation produziu nos EUA no ano de 1940, butadieno partindo do etanol usando o processo de dois passos (processo Ostromyslensky) empregando na reação o

catalisador comercial 2% Ta_2O_5/SiO_2 resultando em conversões do etanol na faixa de 30-35% e seletividade para o butadieno em torno de 60%.

NATTA E RIGAMONTI [5] relataram resultados catalíticos utilizando os catalisadores de $MgO-Al_2O_3$, obtendo uma conversão de 10% e uma seletividade para o butadieno de 11%. Este resultado foi explicado pela maior atividade da magnésia na etapa de condensação aldólica, em comparação ao óxido de zinco. CORSON et al. [19] variaram os teores de $MgO:Al_2O_3$ entre 0,3 e 2,2 pelo método de co-precipitação de sais de magnésio e de alumínio. No entanto, tais óxidos mistos mostraram uma atividade baixa, obtendo-se uma seletividade menor que 7% para o butadieno. Novamente, o material à base de alumina não foi considerado um catalisador promissor.

Ainda na década de 40, NATTA E RIGAMONTI [5,18] pesquisaram uma grande variedade de sistemas catalíticos, concluindo terem descoberto a composição do catalisador patenteado por Lebedev como sendo uma mistura de óxido de silício e óxido de magnésio. Este catalisador mostrou rendimentos observados para reação de conversão do etanol em butadieno, que eram semelhantes às relatadas para o processo Russo. Os autores também mostraram que a adição de óxido de cromo (III), como um promotor para o catalisador de sílica-magnésia, melhoraria não só o rendimento para o butadieno, mas também a estabilidade do sistema catalítico. Mais especificamente, um rendimento de 41,9% e uma seletividade de 51% foi relatado para o catalisador de $MgO/SiO_2/Cr_2O_3$ na proporção de 3:2:0,11 a 415 °C, observando-se o etileno e o buteno como os principais produtos secundários. Infelizmente, não foram notificados detalhes sobre o preparo do catalisador.

Na década de 50, CORSON et al. [19-22] compararam muitos catalisadores que foram propostos para serem eficazes nos processos de um e dois passos. Apesar de sua atenção ter sido voltada principalmente para o processo de dois passos, alguns resultados interessantes foram obtidos também para a conversão direta de etanol. Semelhante aos resultados relatados por NATTA E RIGAMONTI [5,18] o melhor catalisador novamente provou ser um óxido ternário de magnésia, sílica e de cromo (III) na proporção de 59: 39: 2 em mostrando um rendimento de 39% a 425 °C. Óxido de tântalo poderia ser usado no lugar de óxido de cromo (III) para o processo de um passo, embora à custa de um rendimento ligeiramente inferior para o butadieno 34% versus 39%.

Na década de 1960, BHATTACHARYYA et al. [23-26] investigaram várias características do processo de um passo, testando um grande número de óxidos simples, binários e ternários, variando as condições experimentais usadas no processo tais como (temperatura, método de preparação do catalisador, o teor de alimentação do etanol, e ainda o tipo de reator utilizado). Os autores demonstraram que a temperatura ótima para o processo estava situada na faixa de 425-450 °C para todos os catalisadores testados. Em termos de preparação do catalisador, foi demonstrado que o melhor método de preparo era a precipitação dos íons metálicos com solução aquosa de amônia ou carbonato de amônio, enfatizando assim a importância de evitar os hidróxidos de sódio e de potássio como precipitantes, e sais de sulfato ou cloreto como precursores metálicos, pois tais compostos deixaram impurezas no catalisador mesmo depois de muitos ciclos de lavagem, o que influencia negativamente no desempenho do catalisador. Em relação à composição de alimentação do etanol, foi relatado que quando a concentração de etanol caísse abaixo dos 90%, o rendimento encontrado para o butadieno diminuiu substancialmente. Por outro lado, quando uma pequena quantidade de água foi utilizada na reação foi demonstrado o favorecimento na estabilidade do catalisador; devido à redução na quantidade de material carbonáceo depositado sobre os catalisadores. Entre os óxidos testados pelo grupo de Bhattacharyya [24], os óxidos de magnésio, tório e zircônio proporcionaram os melhores resultados, o que foi atribuído ao fato destes elementos gerarem bons óxidos bifuncionais. Além disso, observou-se que os óxidos binários, preparados pelo tratamento térmico dos hidróxidos que foram obtidos por precipitação simultânea com amônia aquosa, eram mais ativos do que os óxidos simples e mesmo ternários. Como prova, os melhores resultados foram obtidos com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (60:40), $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ (80:20), e em particular com $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ (60:40), o que resultou em um rendimento de 55,8 % a 698 K. No entanto, não foram relatadas muitas informações sobre os subprodutos formados. Finalmente, Bhattacharyya e seus colaboradores [23-26], foram os primeiros a relatarem que uma considerável alteração no rendimento pode ser alcançada usando um leito fluidizado em vez de um reator de leito fixo; Observou-se este aumento para quase todos os sistemas catalíticos testados em seu trabalho e em particular para o catalisador $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$, o que resultou em um ótimo rendimento de 72,8% para o butadieno.

No início de 1970, NIIYAMA et al.[2] estudaram um sistema catalítico no qual empregava-se catalisadores MgO/SiO_2 variando os teores de sílica e magnésia, concentrando-se principalmente no mecanismo do processo, em vez da melhoria da atividade do catalisador. Os catalisadores foram todos preparados pelo método moinho de bolas, usando sílica coloidal e o hidróxido de magnésio. Maiores seletividades para o butadieno foram observadas com o aumento da quantidade do componente básico. Mais especificamente, a atividade do catalisador foi melhorada com o aumento da quantidade de magnésia no catalisador, até 85% (w/w). No entanto, magnésia pura provou ser inativa no processo. A combinação de óxido de magnésio e sílica muitas vezes resulta num catalisador com características notáveis. Apesar da magnésia pura não ter nenhuma ou pouca atividade, a combinação mesmo com pequenas quantidades de sílica mostra uma melhora significativa na seletividade do butadieno. Além disso, o desempenho desses óxidos mistos de silício e de magnésio varia muito com o método de preparação.

KITAYAMA et al. [27] em 1981, sintetizaram catalisadores de sepiolita ($Mg_4(Si_2O_5)_3(OH)_2 \cdot 6H_2O$) modificadas pelo método de impregnação com vários óxidos de metais de transição aplicando-os na reação de conversão de etanol em butadieno. Para a sepiolita não modificada a seletividade para etileno era muito elevada, enquanto após a impregnação o butadieno foi um dos principais produtos. Com teor de manganês aumentando 39-79 mol% no catalisador $MnO_2 - Mg_4(Si_2O_5)_3(OH)_2 \cdot 6H_2O$, o rendimento aumentou para o butadieno de 8,4% para 33,4%. Resultados mais interessantes foram obtidos com a sepiolita modificada com ZnO , contendo 4,4% em peso de Zn , dando rendimento de 63,5% para o butadieno e conversão completa após 2 horas de reação a 260 °C.

No ano de 1985, OHNISHI et al.[3] mostrou os mais altos rendimentos na conversão de etanol em butadieno usando o catalisador magnésia-silica. A 350 °C obteve-se uma seletividade em torno de 84% para o butadieno. Os catalisadores foram preparados por moagem úmida (método moinho de bolas) de hidróxido de magnésio precipitado e gel de sílica derivado de tetraetilortosilicato (TEOS). A natureza dos reagentes precursores demonstrou ser importante, tal como a substituição de nitrato de magnésio e ácido nítrico para o cloreto de magnésio e ácido clorídrico, respectivamente, mostrando a redução da formação de butadieno. Este fato foi justificado pela remoção incompleta de íons cloreto durante a lavagem dos precipitados, deixando impurezas no catalisador influenciando no seu

desempenho. Máxima atividade e seletividade foram obtidas para o butadieno com uma proporção de 1:1 Mg /Si. Outros dois catalisadores citados neste trabalho foram: $\text{Na}_2\text{O}/\text{MgO}-\text{SiO}_2$ e $\text{K}_2\text{O}/\text{MgO}-\text{SiO}_2$, ambos sintetizados através de impregnação, resultando na formação de catalisadores altamente ativos. Na temperatura de 350 °C e com uma WHSV de $0,2 \text{ h}^{-1}$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{MgO}-\text{SiO}_2$ e $\text{K}_2\text{O}/\text{MgO}-\text{SiO}_2$ mostraram uma seletividade de 87% para butadieno.

KVISLE et al.[4] também na década de 1980 concentraram seus estudos sobre a influência do método de preparação e observaram diferenças no comportamento catalítico do processo de Lebedev para os óxidos MgO/SiO_2 . Dois catalisadores foram sintetizados da seguinte forma: (1) pela mistura mecânica obtida através da mistura em conjunto dos dois componentes em um almofariz, e (2) pela mistura química obtida através de moagem úmida (método moinho de bolas) dos dois óxidos. Foi demonstrado que a mistura química resultou em um catalisador muito mais ativo em comparação com o catalisador formado mecanicamente, dando uma seletividade para o butadieno em torno de 30%.

KITAYAMA et al.[8] mostraram no ano de 1996 que o catalisador $\text{NiO}/\text{MgO}-\text{SiO}_2$ era altamente seletivo para butadieno. A 280 °C, observou-se uma seletividade de 90% para o butadieno e uma de conversão de etanol de 59%, utilizando 10% em peso de NiO suportado em $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ com uma razão Mg:Si de 0,7. Os catalisadores foram sintetizados por meio de impregnação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -sílica (Aerosil 380) com nitrato de níquel seguido por uma calcinação a 400 °C durante 2 h.

A reação de conversão de etanol para butadieno foi recentemente relatada por JONES et al. [7] utilizando como catalisadores bimetálicos e trimetálicos (cobre-zinco, cobalto-zircônio, cério-zircônio, zircônio-zinco, e cobre-zincônio-zinco) sintetizados a partir de uma suspensão de um sal metálico solúvel em água e sílica, seguido de evaporação do solvente, e calcinação a 300 ou 500 °C. Os melhores resultados foram obtidos com um catalisador de $\text{ZrO}_2-\text{ZnO}/\text{SiO}_2$ contendo 1,5 e 0,5% em peso de ZrO_2 e ZnO , respectivamente. Na temperatura de 375 °C, observou-se um rendimento de 18 % e uma seletividade para o butadieno de 39%; etileno, acetaldeído, éter etílico, e 1-buteno foram detectados como sendo produtos secundários. Utilizando este catalisador como referência, demonstrou-se que a impregnação dos promotores em vez da síntese de sol-gel é o método de síntese mais adequado para atingir altos rendimentos de butadieno.

No ano de 2012, MAKSHINA et al. [6] seguindo o processo Lebedev, usaram catalisadores de magnésia-sílica preparados de maneiras diferentes e dopados com vários metais de transição. Eles compararam magnésia-sílica preparada por mistura mecânica (utilizando magnésia e hidróxido de magnésio como a fonte de magnésio), com os sistemas preparados por moagem úmida no moinho de bolas em água durante 4 horas e em etanol durante 8 horas à temperatura ambiente, e, finalmente, com um sistema preparado por impregnação úmida de sílica com nitrato de magnésio em água. A razão Mg/Si (2:1) mostrou ser ótima para as suas amostras, exceto para a preparada por moagem úmida em água, para a qual o melhor rendimento de butadieno foi de aproximadamente 15%. Catalisadores de sílica-magnésia foram preparados por moagem úmida em etanol, com os óxidos de: cromo, ferro, cobalto, níquel, cobre, zinco, ou prata metálica; estes metais de transição foram usados com o objetivo de aumentar a formação de acetaldeído, que foi postulado ser o passo que controla a velocidade do mecanismo de conversão do etanol em butadieno [2]. Após a introdução do metal de transição por impregnação úmida (com nitratos dos metais como precursores em solução aquosa, com exceção para o óxido de zinco, para que uma série adicional foi preparado por impregnação de excesso de solvente), todos os catalisadores apresentaram rendimento e seletividade maiores para o butadieno. Os melhores resultados foram relatados para óxido de cobre (II), óxido de zinco, e para prata metálica (rendimentos acima de 50%). Duas temperaturas de funcionamento diferentes (ou seja, 350 e 400 K) foram também testadas, o que levou a um aumento no rendimento de butadieno, com uma diminuição da sua seletividade a uma temperatura mais elevada. Para os catalisadores dopados, a razão de Mg/Si provou exercer maior influência do que a quantidade de metal de transição utilizada. Outras razões de Mg/Si resultou em uma queda na produção de butadieno, ao passo que as amostras contendo 1-3,7% em peso de prata não mostram uma mudança relevante na atividade nas condições exploradas.

A tabela 2.1 mostra que, entre os vários sistemas catalíticos testados, os dois principais sistemas concorrentes são $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ e MgO/SiO_2 . Estes dois sistemas têm-se mostrado muito eficazes, seja nas suas formas puras ou dopados com outros metais. A magnésia e óxido de zinco possuem sítios básicos favorecendo a reação de desidrogenação, enquanto sílica e alumina possuindo sítios ácidos favorecem as etapas do processo nas quais ocorrem as reações de

desidratação. Pode também ser observado que o rendimento do produto desejado é muito influenciado pela relação dos sítios ácido-base dos óxidos e a natureza dos dopantes usados para aumentar a atividade destes sistemas catalíticos.

TABELA 2.1- Sistemas catalíticos propostos por vários autores de 1930 até os dias atuais

Autor	Catalisador	Ano	Temperatura °C	1,3 BD %
Lebedev et al.	Al ₂ O ₃ /ZnO	1930	400–450	31
Natta et al.	MgO/Al ₂ O ₃	1947	415	11
Natta et al.	MgO/SiO ₂ /Cr ₂ O ₅ (3:2:0.11)	1947	415	51
Corson et al.	MgO/SiO ₂ /Cr ₂ O ₃ (59:39:2)	1950	425	39
Bhattacharyya et al.	Al ₂ O ₃ /ZnO (60:40)	1963	425	73
Niiyama et al.	MgO/SiO ₂	1972	380	30
Kitayama et al.	Mn/ (H ₂ O) ₄ - (OH) ₄ Mg ₈ Si ₁₂ O ₃₀ .6-8H ₂ O	1981	300	34
Ohnishi et al.	MgO/SiO ₂ (1:1)	1985	350	84
Ohnishi et al.	MgO/SiO ₂ e K ₂ O (1:1) e (0.1%)	1985	350	87
Ohnishi et al.	MgO/SiO ₂ e Na ₂ O (1:1) e (0.1%)	1985	350	87
Kvisle et al.	MgO/SiO ₂ (0.83:1)	1988	350	30
Kitayama et al.	NiO/MgO/SiO ₂ 10:(31:69)	1996	280	90
Jones et al.	ZrO ₂ - ZnO(1.5:0.5)/SiO ₂	2011	375	39
Makshina et al.	CuO–MgO/SiO ₂	2012	350	60
Makshina et al.	ZnO–MgO/SiO ₂	2012	350	53
Makshina et al.	Ag–MgO/SiO ₂	2012	350	58

2.4. Influência do Método de Preparo do Catalisador MgO/SiO₂ na Seletividade do 1,3-Butadieno

Há um grande debate na literatura sobre o melhor método de preparo do catalisador MgO/SiO₂, visando um ótimo rendimento para o butadieno. O método de preparação vem se mostrando de grande importância para este processo. O efeito do método de preparação do catalisador foi estudado por OHNISHI et al.[3] analisando três diferentes métodos de preparação para o catalisador MgO/SiO₂(1:1). Os catalisadores preparados pelo método de moagem úmida (moinho de bolas) foram sintetizados da seguinte maneira: o Mg(OH)₂ foi preparado pela hidrólise de Mg(NO₃)₂ com NH₃ e SiO₂ preparado pela hidrólise de Si(OEt)₄ com HNO₃, etanol e NH₃. Este método de preparo mostrou-se muito bom, resultando na alta seletividade para o butadieno. O rendimento para o butadieno foi maior quando dopado com K₂O e Na₂O.

KVISLE et al. [4] preparou os catalisadores MgO/SiO₂ pelos métodos de moagem úmida (moinho de bolas) e mistura mecânica. Observou-se que a mistura feita no moinho de bolas resultou em um catalisador muito mais ativo em comparação com o catalisador formado mecanicamente, dando uma seletividade para o butadieno em torno de 30%.

Segundo KITAYAMA et al.[8] os catalisadores NiO/MgO-SiO₂ foram preparados como se segue; sílica (Aerosil 380) e hidróxido de magnésio foram misturados com várias razões molares de SiO₂/Mg (OH)₂. As misturas em pó foram impregnadas com uma solução aquosa de Ni(NO₃)₂. As amostras foram secas a 120°C e subsequentemente calcinadas com ar medicinal a 400 °C durante 2 h. Nos testes catalíticos a 280°C, observou-se uma seletividade de 90% para o butadieno e, utilizando 10% em peso de NiO suportado em MgO-SiO₂ com uma razão Mg:Si de 0,7.

MAKSHINA et al. [6] preparou os catalisadores MgO/SiO₂ usando quatro métodos de preparo (i) mistura mecânica de óxido de magnésio e sílica, (ii) moagem úmida (moinho de bolas) de hidróxido de magnésio e sílica, (iii) mistura mecânica de hidróxido de magnésio e sílica e (iv) impregnação úmida do metal de transição (com nitratos dos metais como precursores em solução aquosa) com sílica suportada e solução aquosa de nitrato de magnésio. Os autores observaram que a

conversão do etanol e a seletividade do butadieno praticamente não foi afetada pelos diferentes métodos de preparação.

De acordo com EZINKWO et al. [12] tendo em vista as observações feitas por diferentes autores, deduziu que a influência do método de preparação do catalisador não pode ser negligenciado. No entanto, existem outros fatores que também influenciam a atividade e o desempenho do catalisador, que exigem uma investigação mais sistemática para minimizar as controvérsias da literatura.

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são: identificar e sistematizar as diferentes metodologias empregadas na preparação dos catalisadores bifuncionais de MgO/SiO₂ e também modificar as propriedades ácido-base dos catalisadores bifuncionais de MgO/SiO₂ com CaO e SrO de forma a buscar o entendimento da transformação do etanol em 1,3- butadieno.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentados os métodos de preparo dos catalisadores. Em seguida será feita uma descrição das técnicas de caracterização dos catalisadores e do equipamento utilizado para os testes de atividade catalítica.

4.1. Reagentes e gases utilizados

TABELA 4.1- Reagentes e gases utilizados nos experimentos

Reagente	Fórmula Molecular	Marca
Nitrato de magnésio hexaidratado (99,0%)	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma- Aldrich
Tetraetilortosilicato (99,0%)	$SiC_8H_{20}O_4$	Sigma- Aldrich
Nitrato de estrôncio (99,0%)	$Sr(NO_3)_2$	Sigma- Aldrich
Nitrato de cálcio tetraidratado (99,0%)	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	Sigma- Aldrich
Hidróxido de amônio (28,0%)	NH_4OH	Sigma- Aldrich
Etanol HPLC	C_2H_5OH	J.T.Baker
Silica Aerosil 380	SiO_2	Degussa
Ar sintético super seco	SS	White Martins
Hélio (99,9%)	He	White Martins
Dióxido de carbono (99,9%)	CO_2	Linde

4.2. Preparação dos Catalisadores

4.2.1. Preparação dos Catalisadores MgO/SiO₂ pelo método de precipitação seguida da mistura dos óxidos no moinho de bolas

4.2.1.1. Catalisador MgO

Este catalisador foi preparado seguindo-se o procedimento de KVISLE e colaboradores [4]. O sal nitrato de magnésio hexaidratado $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (32 g) foi dissolvido em água deionizada e lentamente misturada com 50 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) 14%. A nova solução foi transferida para um balão de 100 mL permanecendo sob agitação por 1 hora e em seguida realizou-se uma filtração sob vácuo, lavando o precipitado com 1L de água deionizada. O sal obtido, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi seco em uma estufa a 80°C durante 15 horas.

4.2.1.2. Catalisador SiO₂

Este catalisador foi preparado seguindo-se o procedimento de KVISLE e colaboradores [4]. Adicionou-se 25 mL de tetraetilortossilicato ($\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$) em um béquer de 250 mL e em seguida inseriu-se 75 mL de etanol. Esta solução foi tratada com 6,25 mL de ácido nítrico (HNO_3 - $\text{pH} \leq 1$) e posteriormente com 25 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) 14%.

Uma porção adicional de 25 mL de etanol foi adicionada á solução final. Na sequência, realizou-se uma filtração sob vácuo do precipitado lavando-o com 1L de etanol. O produto final foi seco em uma estufa a 80°C durante 15 horas.

4.2.1.3. Mistura dos óxidos MgO/SiO₂

O catalisador MgO/SiO₂ foi misturado em um moinho de bolas, mostrado na figura 4.1, utilizando a amostra húmida. A mistura permaneceu no moinho por 4 horas e em seguida foi despejada em uma travessa de vidro, levada para estufa e seca a 80 °C durante 15 horas. Após a secagem, o sólido foi calcinado a 500 °C por 4 horas usando uma rampa de 2 °C/min. Sintetizou-se quatro catalisadores por este método variando a razão MgO/SiO₂ (m/m) da seguinte forma: (1:1), (3:1), (5:1) e (7:1).



FIGURA 4.1- Moinho de bolas do Laboratório de Cerâmicas DEMA-UFSCar
(Fonte: Acervo Pessoal)

4.2.2. Preparação dos Catalisadores MgO/sílica (Aerosil 380) pelo método de precipitação seguida da mistura dos óxidos no moinho de bolas

4.2.2.1. Catalisador MgO

Este catalisador foi preparado seguindo-se o procedimento de KVISLE e colaboradores [4] explicado detalhadamente no item 4.2.1.1.

4.2.2.2. Catalisador Sílica (Aerosil 380)

A sílica (aerosil 380) utilizada era uma sílica comercial. Ela possui como importante característica sua elevada área superficial de 380 m²/g, influenciando assim na melhora da atividade catalítica.

Inicialmente fez-se a pesagem de 1g da sílica (aerosil 380), e transferiu-se para um béquer de 1L recobrando-a com água destilada. Este material foi levado para estufa e mantido a 110 °C por 24 horas.

4.2.2.3. Mistura dos óxidos MgO/ Sílica (Aerosil 380)

Este catalisador foi preparado adaptando-se o procedimento de NIIYAMA e colaboradores [2]. Nesse artigo utilizou-se uma sílica coloidal, enquanto neste trabalho optamos pela sílica (Aerosil 380). O catalisador MgO/Sílica (Aerosil 380) foi misturado em um moinho de bolas, utilizando a amostra úmida. A mistura permaneceu no moinho por 3 horas e em seguida foi despejada em uma travessa de vidro, levada para estufa e seca a 80 °C durante 15 horas. Após a secagem, o sólido foi calcinado a 600 °C por 3 horas usando uma rampa de 2 °C/min. Sintetizou-se dois catalisadores por este método variando a razão MgO/SiO₂ (m/m) da seguinte forma: (3:1) e (5:1).

4.2.3. Preparação dos Catalisadores MgO/SiO₂ pelo método da precipitação seguida de mistura mecânica

4.2.3.1. Catalisador MgO

Este catalisador foi preparado seguindo-se o procedimento de KVISLE e colaboradores [4] explicado detalhadamente no item 4.2.1.1.

4.2.3.2. Catalisador SiO₂

Este catalisador foi preparado seguindo-se o procedimento de KVISLE e colaboradores [4] explicado detalhadamente no item 4.2.1.2.

4.2.3.3. Mistura dos óxidos MgO/SiO₂

Os catalisadores MgO e SiO₂ foram colocados em um balão e secos a vácuo em um rotoevaporador a uma temperatura de 80 °C durante 15 horas. A mistura foi macerada no almofariz e calcinada a 500 °C por 4 horas usando uma rampa de 2 °C/min. Sintetizou-se dois catalisadores por este método variando a razão MgO/SiO₂ (m/m) da seguinte forma: (3:1) e (5:1).

A mistura mecânica dos óxidos MgO/SiO₂ foi feita em um balão de rotoevaporador.

4.2.4. Preparação dos Catalisadores MgO/SiO₂ pelo método sol-gel

4.2.4.1. Catalisador MgO/SiO₂

Este catalisador foi preparado seguindo-se o procedimento de LOPEZ e colaboradores [28] modificando-o para o desenvolvimento deste trabalho. As quantidades dos reagentes utilizados neste procedimento foram adaptadas de acordo com a variação dos teores MgO/SiO₂ (m/m) (3:1) e (5:1). Neste item foi descrito o preparo do catalisador MgO/SiO₂ (1:1).

Inicialmente preparou-se uma solução de 60 mL de etanol com 1,19 mL de água em um béquer de 100 mL. Em seguida foi adicionado 3,18 g do sal nitrato de magnésio hexaidratado Mg(NO₃)₂.6H₂O. Posteriormente adicionou-se 1,72g de tetraetilortosilicato (SiC₈H₂₀O₄). A nova solução foi transferida para um balão de 100 mL e o pH foi ajustado (pH=9) com hidróxido de amônio (NH₄OH) 28%. Na sequência esta solução foi aquecida a 70 °C sob refluxo por um período de 4 horas e filtrada lavando com cerca de 1L de água deionizada até sair todo cheiro de amônia.

O material obtido após a filtração foi seco em uma estufa por 3 horas e em seguida calcinado a 500°C por 4 horas usando uma rampa de 2 °C/min.

4.2.5. Preparação dos Catalisadores MgO/CaO/SiO₂ pelo método de precipitação seguida da mistura dos óxidos no moinho de bolas

4.2.5.1. Catalisador MgO/CaO

Este catalisador foi preparado adaptando o procedimento de KVISLE e colaboradores [4]. As quantidades dos reagentes utilizados neste procedimento foram adaptadas de acordo com a variação dos teores em mol de CaO (1%), (5%) e (10%) presente no catalisador. As porcentagens de CaO foram calculadas em

relação ao número de mols de MgO. Neste item foi descrito o preparo do catalisador MgO/CaO (10%). Uma solução contendo 9,54 g do sal nitrato de magnésio hexaidratado $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvida em um béquer contendo 14,9 mL de água deionizada e 1,29 g de nitrato de cálcio tetraidratado $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, esta solução foi lentamente misturada com 14,9 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) 14%. A nova solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL permanecendo sob agitação por 1 hora e em seguida realizou-se uma filtração sob vácuo, lavando o precipitado com 1L de água deionizada. O sal obtido, foi seco em uma estufa a 80 °C durante 15 horas.

4.2.5.2. Catalisador SiO_2

A quantidade preparada do catalisador SiO_2 descrita no item 4.2.1.2 foi suficiente para fazer as sínteses dos catalisadores MgO/SiO_2 e $\text{MgO}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ preparados pela mistura no moinho de bolas.

4.2.5.3. Mistura dos óxidos $\text{MgO}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$

O catalisador $\text{MgO}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ foi misturado em um moinho de bolas, utilizando a amostra úmida. A mistura permaneceu no moinho por 4 horas e em seguida foi despejada em uma travessa de vidro, levada para estufa e seca a 80 °C durante 15 horas. Após secagem o sólido foi calcinado a 500 °C por 4 horas usando uma rampa de 2 °C/min. Sintetizou-se os catalisadores por este método variando a razão $\text{MgO}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ (m/m) da seguinte forma: (5:0,01:1), (5:0,05:1) e (5:0,1:1).

4.2.6. Preparação dos Catalisadores MgO/SrO/SiO₂ pelo método de precipitação seguida da mistura dos óxidos no moinho de bolas

4.2.6.1. Catalisador MgO/SrO

Este catalisador foi preparado adaptando o procedimento de KVISLE e colaboradores [4]. As quantidades dos reagentes utilizados neste procedimento foram adaptadas de acordo com a variação dos teores em mol de SrO (1%), (5%) e (10%) presente no catalisador. As porcentagens de SrO foram calculadas em relação ao número de mols de MgO. Neste item foi descrito o preparo do catalisador MgO/SrO (10%). Uma solução contendo 9,54 g do sal nitrato de magnésio hexaidratado $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ foi dissolvida em um béquer contendo 14,9 mL de água deionizada e 0,870 g de nitrato de estrôncio $Sr(NO_3)_2$. Em seguida esta solução foi lentamente misturada com 14,9 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) 14%. A nova solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL permanecendo sob agitação por 1 hora e em seguida realizou-se uma filtração sob vácuo, lavando o precipitado com 1L de água deionizada. O sal obtido, foi seco em uma estufa a 80 °C durante 15 horas.

4.2.6.2. Catalisador SiO₂

A quantidade preparada do catalisador SiO₂ descrita no item 4.2.1.2 foi suficiente para fazer as sínteses dos catalisadores MgO/SiO₂ e MgO/SrO/SiO₂ preparados pela mistura no moinho de bolas.

4.2.6.3. Mistura dos óxidos MgO/SrO/SiO₂

O catalisador MgO/SrO/SiO₂ foi misturado em um moinho de bolas, utilizando a amostra úmida. A mistura permaneceu no moinho por 4 horas e em

seguida foi despejada em uma travessa de vidro, levada para estufa e seca a 80 °C durante 15 horas. Após secagem o sólido foi calcinado a 500 °C por 4 horas usando uma rampa de 2 °C/min. Sintetizou-se os catalisadores por este método variando a razão MgO/SrO/SiO₂ (m/m) da seguinte forma: (5:0,01:1), (5:0,05:1) e (5:0,1:1).

4.3. Caracterização dos Catalisadores

4.3.1. Difração de Raios X

A técnica de Difração de Raios X está baseada no fenômeno de interferência de ondas espalhadas pelo cristal. Desde os primeiros estudos deste fenômeno determinou-se a relação entre a radiação utilizada com comprimento de onda λ , e o material composto de átomos com distribuição própria cujos planos cristalinos com distância d funcionam como rede de difração, produzindo máximos de interferência de ordem n para os ângulos θ que satisfazem á relação de Bragg [29].

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (4.1)$$

Com esta equação pode-se conhecer a distância entre os planos do cristal e a sua orientação em relação ao feixe incidente.

Neste trabalho foi utilizado um difratômetro Philips X'Pert, empregando radiação K α do Cu (1,54Å). Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2 θ de 10° a 90°, com passo angular de 0,02° s⁻¹ e tempo de contagem de 1s por ponto. Este difratômetro pertence ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ-UFSCar).

4.3.2. Dessorção de CO₂ a Temperatura Programada

O fenômeno onde ocorre a liberação de gases adsorvidas por uma substância para o meio envolvente é conhecido como dessorção. Quando a adsorção desses gases ocorre, essas permanecem na superfície por tempo indeterminado desde que a temperatura seja baixa, porém, quando ocorre um aquecimento, a probabilidade de ocorrer a dessorção aumenta.

Ao realizar técnicas de dessorção térmica tem-se como um dos objetivos encontrar a temperatura na qual esse fenômeno ocorre, e para que isso aconteça é necessário um aumento gradual na temperatura [29]. Nessa técnica, a amostra previamente tratada, é submetida a mudanças de temperatura com taxa constante, sob o fluxo de um gás inerte.

A etapa inicial da análise consiste na limpeza da amostra. A função desta etapa é a remoção de compostos indesejáveis previamente adsorvidos no catalisador. Após esta etapa, a amostra, quando necessário, é reduzida para ficar na forma ativada, da mesma forma que a amostra é tratada quando é realizada uma reação catalítica. A segunda parte da técnica é conhecida como adsorção, onde a amostra é submetida a um fluxo do gás CO₂. Em seguida, o material não adsorvido é retirado da amostra através da passagem de um gás inerte. A termodessorção é a última fase do método. Nesta, o processo de aquecimento é iniciado e o termograma registrado [30].

A análise de dessorção do CO₂ em temperatura programada é realizado com o intuito de verificar a basicidade dos sítios e suas respectivas forças.

Neste trabalho para a análise de dessorção do CO₂ em temperatura programada 100 mg de catalisador foi previamente aquecido à temperatura de 600 °C sob atmosfera de He durante 60 min e, então, resfriado a 40 °C. O fluxo de CO₂ (30 mL/min) foi introduzido na linha reacional para promover sua adsorção por parte do catalisador (durante 30 min) e, deste modo, promover a saturação dos materiais. Posteriormente, o TPD de CO₂ foi realizado sob atmosfera de He da temperatura ambiente até 1000 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O CO₂ dessorvido foi detectado por um detector de condutividade térmica.

Os ensaios de dessorção de CO₂ a temperatura programada foram realizados em um equipamento Micromeritics pulse Chemisorb, modelo 2705 do (DEQ-UFSCar).

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite avaliar a morfologia e composição das amostras. A grande vantagem do microscópio eletrônico em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 – 50 Å), sendo que atualmente existem instrumentos com até 1 nm (10 Å), enquanto que no ótico é de 0,5 µm. A MEV alcança aumentos muito superiores comparados aos da microscopia ótica. Dependendo do material pode atingir até 900 000 vezes, mas para a análise de materiais normalmente o aumento é da ordem de 10 000 vezes. No caso da microscopia eletrônica a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons ao invés da radiação da luz. Como resultado da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra, uma série de radiações são emitidas tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X característicos, elétrons Auger, fótons, etc. Estas radiações quando captadas corretamente, irão fornecer informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.) [32].

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. A medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição. A possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica.

A microanálise de raios X é utilizada em função das facilidades. Permite análises qualitativas e quantitativas dos elementos presentes na amostra observada. Este tipo de espectroscopia utiliza raios X característicos emitidos por uma região da amostra após bombardeamento por um feixe de elétrons. O bombardeamento de elétrons pode deslocar elétrons de camadas eletrônicas

internas dos átomos da amostra. O átomo atingido (átomo ionizado) tende a voltar para o estado fundamental e passa por uma transição. Este estado de transição gera excesso de energia que é acompanhada de produção de raios X característicos que permitem a identificação de elementos da amostra [33].

Os catalisadores foram inicialmente preparados pelo método de metalização para em seguida serem analisados por esta técnica. A metalização consiste no recobrimento de um material não condutor por um material condutor. Os catalisadores foram colocados sobre uma fita de carbono e recobertos por uma fina camada de Au, evitando assim os efeitos de carregamento que impedem a obtenção de boas imagens.

As análises dos catalisadores foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura Inspect S50 pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural do DEMA/UFSCar.

4.3.4. Área Superficial Específica

A caracterização da textura de um catalisador consiste na determinação da área superficial específica, do volume dos poros e da distribuição de tamanho dos poros, pela adsorção/dessorção do nitrogênio, que é a técnica mais utilizada para o estudo das características porosas de materiais sólidos.

A área superficial das amostras deste trabalho foram medidas aplicando-se a equação de BET (Brunauer, Emmet e Teller). A distribuição de tamanho dos poros e o volume de poros foram determinados a partir das isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio pelo método BJH (Barrett, Joiner e Holanda). As amostras foram inicialmente submetidas a um tratamento térmico de 190 °C por 2 h, sob vácuo para retirada de água e gases fisicamente adsorvidos. Em seguida, os catalisadores foram resfriados a -195,8 °C, a pressão atmosférica, onde a adsorção do gás ocorre. Utilizou-se o equipamento Micromeritics ASAP 2020, instalado no Laboratório de Catálise (LabCat) do (DEQ-UFSCar).

4.4. Avaliação Catalítica

A avaliação catalítica consiste em analisar o catalisador, preparado e caracterizado, em uma determinada reação. Esta avaliação pode ser feita sob diversos aspectos, como por exemplo, em função da atividade, desativação e distribuição dos produtos da reação.

Neste trabalho a avaliação dos catalisadores foi realizada através da reação de conversão do etanol em 1,3- butadieno em um reator tubular de quartzo de fluxo contínuo, com um poço também de quartzo colocado neste reator com a finalidade de inserir um termopar, o qual realiza a leitura da temperatura no leito catalítico. O reator fica posicionado verticalmente no interior de um forno que controla a temperatura, com precisão de 1°C. No meio do reator, fica a massa do catalisador isolada por pequenas quantidades de lã de quartzo empregadas para sustentação do catalisador.

Os testes de atividade catalítica foram realizados com 300 mg de catalisador. Estes catalisadores passaram por um pré-tratamento com gás hélio puro (99,9%) utilizando um fluxo de 38 mL/min, sendo aquecidos a partir da temperatura ambiente até 600 °C. Os catalisadores permaneceram por 1 hora nesta temperatura. Em uma segunda etapa, o sistema foi resfriado a 350 °C e o saturador de etanol anidro (99,9%) ligado com uma vazão de 10 mL/min. Este fluxo foi determinado a partir de testes nos quais variou-se o fluxo do etanol de 10 mL/min a 40 mL/min verificando em qual a seletividade para o butadieno seria maior. As temperaturas avaliadas nos testes foram: 350 °C, 375 °C, 400 °C, 425 °C, 450 °C e 500 °C. Em cada temperatura foram realizadas três corridas cromatográficas de 18 min.

A unidade catalítica (figura 4.2) é constituída de um saturador de vidro, tubulação para alimentação de gases, banho termostático, controladores de fluxo mássico, medidor de pressão, forno elétrico com controlador de temperatura e um cromatógrafo Varian 3600 CX. Os produtos da reação foram analisados através do sistema *on line* no cromatógrafo, com injeção através de válvula pneumática (50 µL); os analitos são separados por uma coluna 80/100 Chromosorb de 2 m de comprimento; a detecção foi feita através de um detector de condutividade térmica, utilizando He como gás de referência e gás de arraste. As condições nas quais o cromatógrafo foi operado são:

- Temperatura do injetor: 150 °C;
- Temperatura do detector TCD: 150 °C;
- Fluxo do gás de arraste: 30 mL/min;
- Programação de aquecimento da coluna: 120 °C por 6 min, seguido por um aquecimento de 10 °C/min até 130 °C por 4 min e novo aquecimento de 30 °C/min até 160 °C por 8 min.

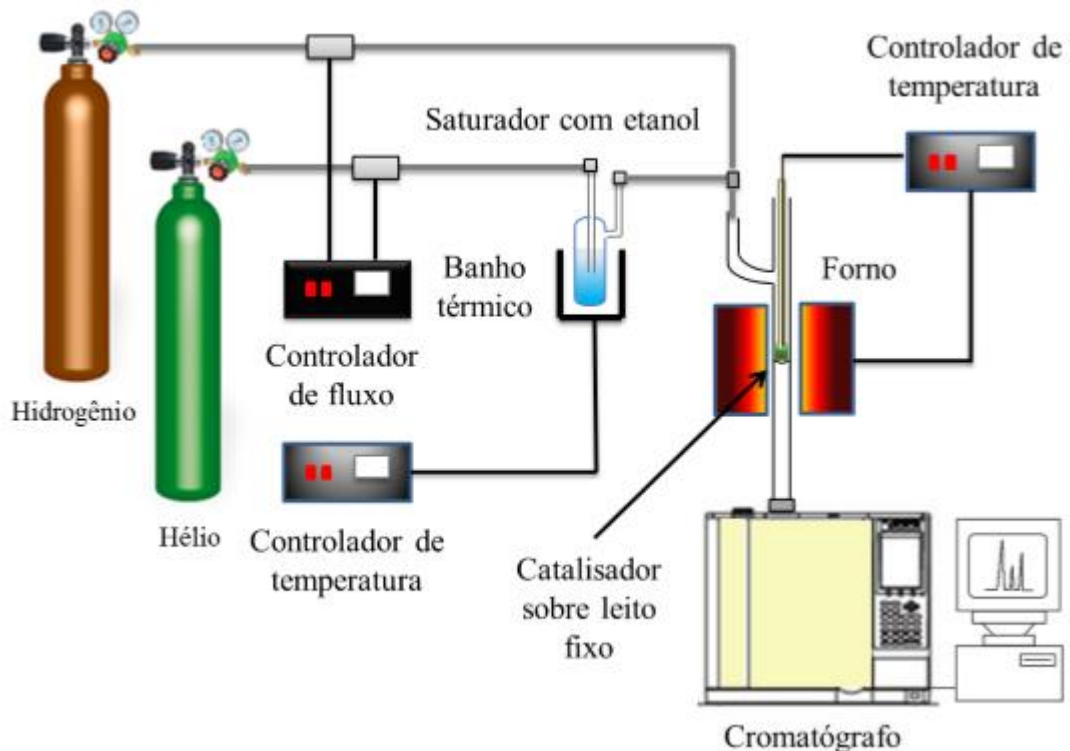


FIGURA 4.2- Esquema da linha de reação utilizada para testes catalíticos [31]

4.4.1. Quantificação dos dados

Os resultados obtidos dos experimentos de atividade catalítica foram expressos em termos das seguintes variáveis.

a) Número de mols

O número de mols de cada componente da mistura gasosa foi obtido usando-se a expressão 4.2

$$Mols\ i = \frac{A_i}{RTR_i} \quad (4.2)$$

onde:

$Mols\ i$ = número de mols da espécie i ;

A_i = área do pico correspondente á espécie i no cromatograma;

RTR_i = fator de resposta térmica relativa da espécie i .

b) Conversão do etanol

O grau de conversão do etanol nos diferentes produtos j foi calculado mediante a relação mostrada em 4.3:

$$X_{EtOH} = \frac{\sum_j (v_j * mols_j)}{\sum_i (v_i * mols\ i)} \quad (4.3)$$

onde:

X_{EtOH} = grau de conversão do etanol nos diferentes produtos j ;

j = refere-se a todos os produtos da reação, excluindo a etanol e o H_2 ;

i = refere-se a todas as espécies presentes na saída, exceto o H_2 ;

v_j = nº de mols de etanol necessários para formação de um mol da espécie j ;

v_i = nº de mols de etanol necessários para formação de um mol da espécie i .

c) Rendimento para os diferentes produtos

O rendimento da reação para os diferentes produtos (Y_j) foi determinada pela equação 4.4:

$$Y_j = \frac{X_{EtOH} * S_j}{100} \quad (4.4)$$

onde:

Y_j = rendimento da reação para o produto j .

d) Seletividade para os diferentes produtos

A seletividade da reação para os diferentes produtos (Y_j) foi determinada pela equação 4.5:

$$S_j = \frac{v_j * Mols_j}{\sum_j (v_j * Mols_j)} \quad (4.5)$$

onde:

S_j = seletividade da reação para o produto j .

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados inicialmente os resultados referentes á caracterização dos catalisadores MgO/SiO_2 , MgO/CaO/SiO_2 e MgO/SrO/SiO_2 sintetizados pelos quatro diferentes métodos de preparo e em seguida serão apresentados os resultados para os testes catalíticos para reação de conversão do etanol em 1,3- butadieno.

5.1. Ensaio preliminares: Escolha do método de preparo dos catalisadores de MgO/SiO_2

Inicialmente, os catalisadores de MgO/SiO_2 nos teores (3:1) e (5:1) obtidos por diferentes métodos foram submetidos a ensaios de atividade catalítica em função da temperatura. A partir da análise destes resultados, observou-se qual o método que apresentou uma maior seletividade para o butadieno e em seguida adotou-se este mesmo método para a síntese dos catalisadores do tipo MgO/CaO/SiO_2 e MgO/SrO/SiO_2 . Após a escolha do melhor método serão mostradas as caracterizações dos catalisadores e os demais testes catalíticos realizados.

Nos itens 5.1.1 a 5.1.4 estão descritos os resultados dos testes catalíticos para os quatro diferentes métodos de preparo para os catalisadores MgO/SiO_2 (3:1) e MgO/SiO_2 (5:1).

5.1.1. Catalisadores MgO/sílica (Aerosil 380) preparados pelo método de precipitação seguida da mistura dos óxidos no moinho de bolas

O efeito da temperatura na reação de conversão do etanol e distribuição dos produtos para os catalisadores MgO/aerosil (3:1) e MgO/aerosil (5:1) nas temperaturas de 350°C a 500°C, encontram-se apresentados na figura 5.1.

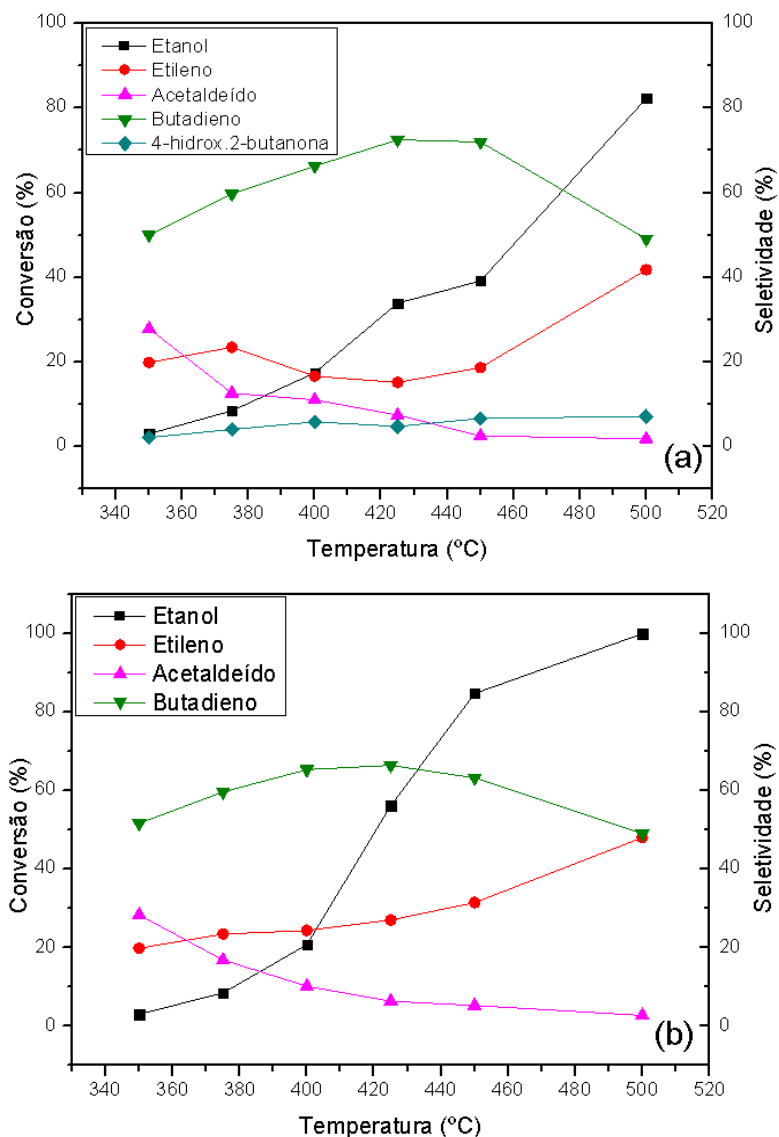


FIGURA 5.1- Gráficos de conversão de etanol, seletividade para os catalisadores obtidos por uma mistura em moinho de bolas: (a) MgO/aerosil (3:1), (b) MgO/aerosil (5:1)

Os catalisadores MgO/sílica (Aerosil 380) misturados no moinho de bolas apresentaram bons resultados para a produção de butadieno. Observa-se que para o catalisador de teor 5:1, considerado com teor ideal segundo NIIYAMA et al.[2], as taxas de seletividade máxima para o butadieno foi de 66,5%. Este valor para seletividade foi inferior quando comparados com as taxas mostradas pelo catalisador MgO/SiO₂ (3:1) misturado no moinho de bolas, nas faixas de temperatura de 400 a 450°C.

Ao realizar os testes catalíticos para os catalisadores MgO/sílica (Aerosil 380) o que mostrou melhor desempenho para a produção do butadieno foi o com teor 3:1. Este catalisador apresentou a formação de baixas quantidades de etileno e acetaldeído.

Na tabela A.1 (Anexo A) encontram-se os valores de rendimento e seletividade dos produtos destas reações.

5.1.2. Catalisadores MgO/SiO₂ pelo método de precipitação seguida de mistura mecânica

O efeito da temperatura na reação de conversão do etanol em 1,3-butadieno para os catalisadores sintetizados por uma mistura mecânica no rotoevaporador MgO/SiO₂ (3:1) e MgO/SiO₂ (5:1) nas temperaturas de 350°C a 500°C, encontram-se apresentados na figura 5.2.

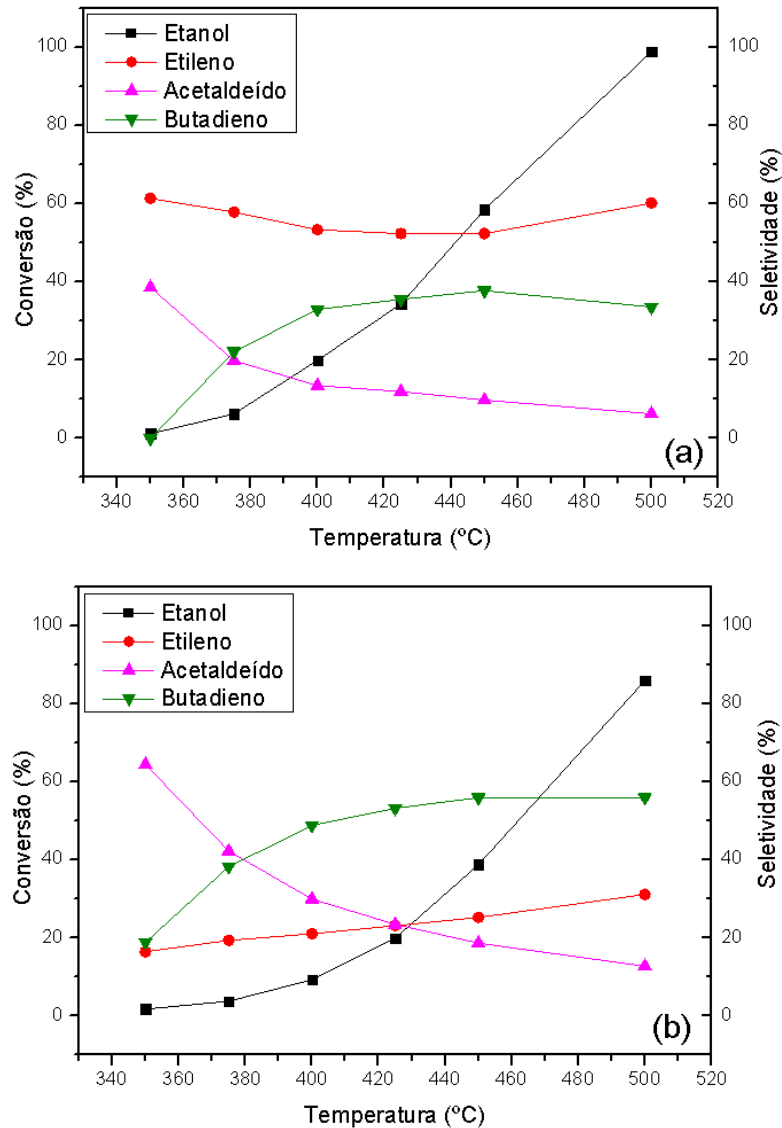


FIGURA 5.2- Gráficos de conversão de etanol, seletividade para os catalisadores preparados por mistura mecânica: (a) MgO/SiO₂(3:1), (b) MgO/SiO₂(5:1)

Este método de preparo para o catalisador MgO/SiO₂ resultou em catalisadores menos ativos e seletivos para a formação de butadieno, quando comparados aos catalisadores obtidos pelo método MgO/sílica (Aerosil 380) misturados no moinho de bolas. Observando que nas temperaturas ótimas (425-450°C) para a formação de butadieno obteve-se uma seletividade para formação de butadieno em torno de 60% na temperatura de 450°C para o catalisador MgO/SiO₂ (5:1). Estes resultados se confirmam com dados mostrados na literatura. De acordo com KVISLE et al. [4] a mistura mecânica do catalisador MgO/SiO₂ promoveu a formação de um catalisador menos ativo para a produção de butadieno quando comparada a do catalisador MgO/SiO₂ preparado no moinho de bolas.

Ao comparar-se a quantidade de etileno produzida pelos catalisadores MgO/SiO₂ (3:1) e MgO/SiO₂ (5:1) observa-se que para o catalisador de teor (3:1) foi produzido quase o dobro de etileno. Demonstrando-se assim uma maior densidade de sítios ácidos disponíveis para que a reação de desidratação do etanol ocorra para formação de etileno.

Na tabela A.2 (Anexo A) encontram-se os valores de rendimento e seletividade dos produtos destas reações.

5.1.3. Catalisadores MgO/SiO₂ pelo método sol-gel

O efeito da temperatura na reação de conversão do etanol em 1,3-butadieno para os catalisadores sintetizados pelo método sol-gel MgO/SiO₂ (3:1) e MgO/SiO₂ (5:1) nas temperaturas de 350°C a 500°C, encontram-se apresentados na figura 5.3.

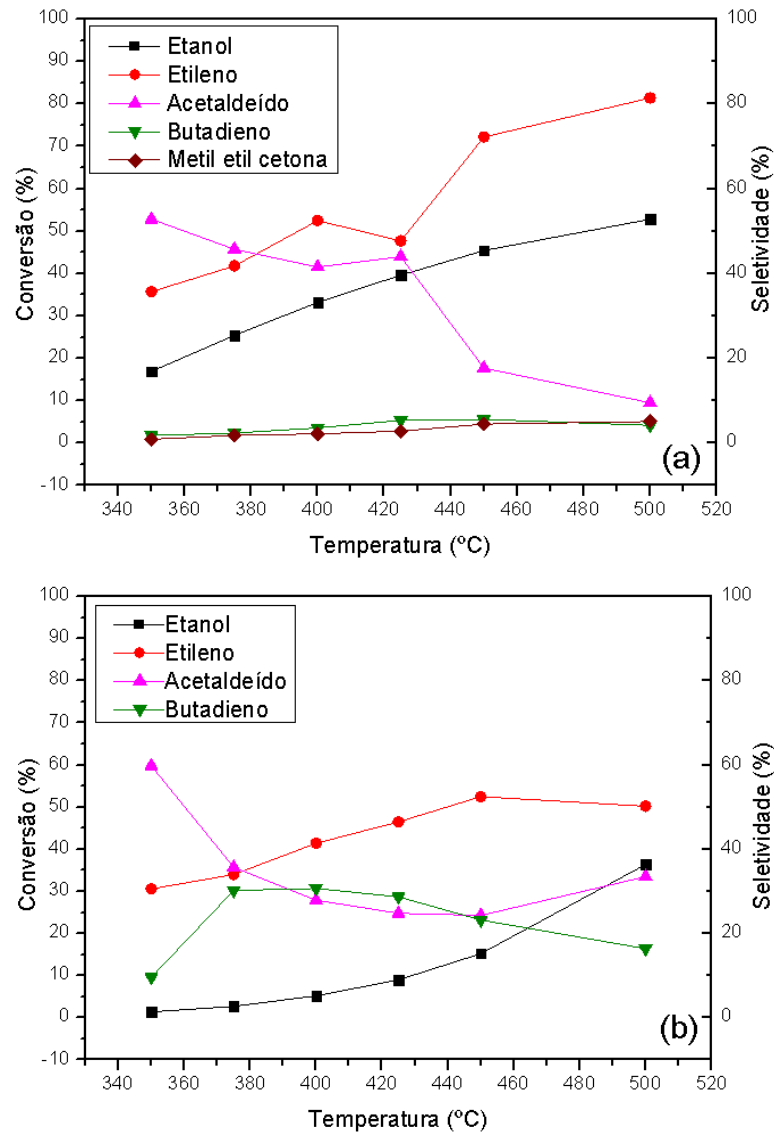


FIGURA 5.3 – Gráficos de conversão de etanol, seletividade para os catalisadores preparados pelo método sol-gel: (a) MgO/SiO₂(3:1), (b) MgO/SiO₂(5:1)

O método de preparo sol-gel mostrou-se inviável para síntese do catalisador MgO/SiO₂, para a transformação de etanol em butadieno. Os resultados obtidos mostram baixíssimas taxas de seletividade para o 1,3- butadieno não ultrapassando 30,7% nas temperaturas ideais, quando utiliza-se o catalisador MgO/SiO₂ (5:1). Quantidades muito elevadas de etileno sugerem a inclusão do hidróxido de magnésio no reticulado do gel da sílica, resultando em catalisadores de alta acidez.

Um novo produto que até então não apareceu nos testes catalíticos realizados com os catalisadores preparados pelos métodos de preparo mostrados anteriormente foi a metil etil cetona. Este produto de condensação foi gerado em baixas quantidades e somente para o catalisador de teor (3:1).

Na tabela A.3 (Anexo A) encontram-se os valores de rendimento e seletividade dos produtos destas reações.

5.1.4. Catalisadores MgO/SiO_2 preparados pelo método de precipitação seguida da mistura dos óxidos no moinho de bolas

O efeito da temperatura na reação de conversão do etanol e distribuição dos produtos para os catalisadores MgO/SiO_2 (3:1) e MgO/SiO_2 (5:1) nas temperaturas de 350°C a 500°C, encontram-se apresentados na figura 5.4.

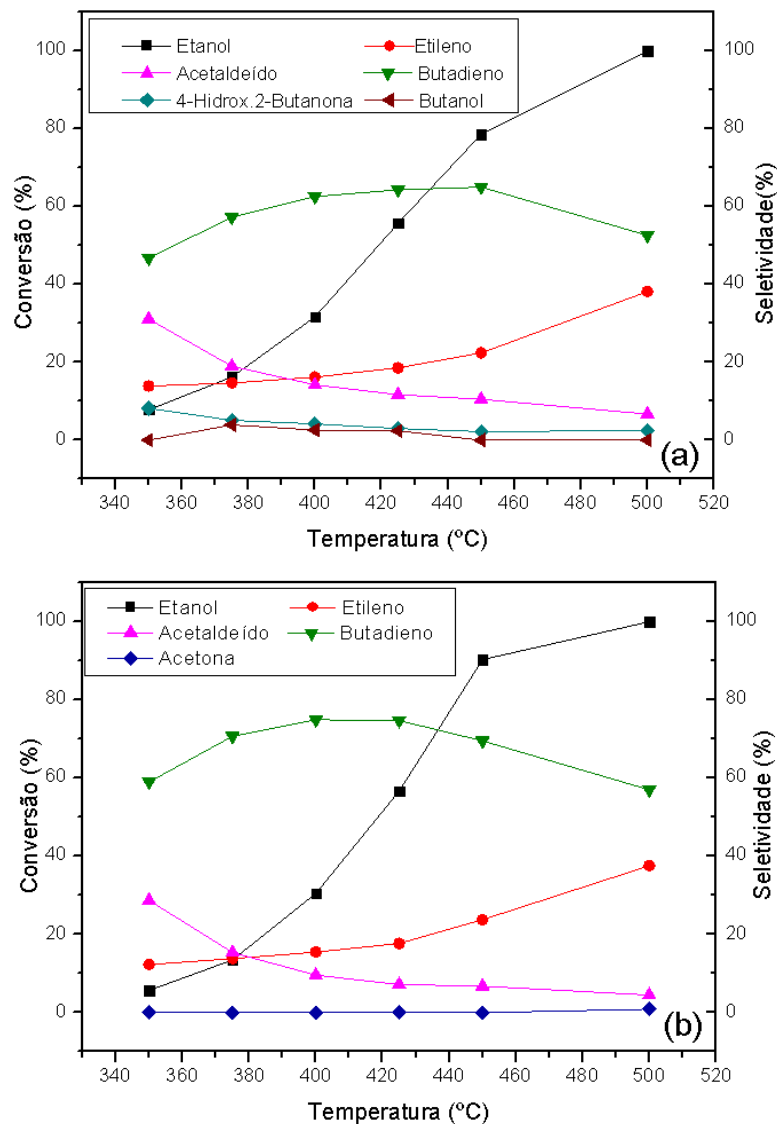


FIGURA 5.4- Gráficos de conversão de etanol, seletividade para os catalisadores obtidos por uma mistura em moinho de bolas: (a) MgO/SiO_2 (3:1), (b) MgO/SiO_2 (5:1)

Os catalisadores obtidos pelo método de mistura usando moinho de bolas foram mais ativos para a formação do butadieno, quando comparados com os outros três métodos de preparo. Observou-se uma seletividade para o butadieno de 75% utilizando o catalisador MgO/SiO₂ (5:1). Uma maior quantidade de butadieno nos catalisadores de MgO/SiO₂, segundo KVISLE et al. [4] foi atribuída a formação de sítios básicos SiO-MgO na interface dos óxidos MgO/SiO₂, o qual proporciona a desidrogenação do etanol para acetaldeído e sua condensação para a formação de butadieno. Desta forma, a partir da observação da maior seletividade para o butadieno utilizando este método de preparo, escolheu-se esta metodologia para sintetizar os demais catalisadores.

Agora, escolhido o melhor método de preparo, os catalisadores do tipo MgO/SiO₂ misturados no moinho de bolas foram caracterizados e demais testes catalíticos foram realizados. Os catalisadores do tipo MgO/CaO/SiO₂ e MgO/SrO/SiO₂ foram sintetizados por este método, caracterizados e submetidos à avaliações catalíticas.

5.2. Caracterização

5.2.1. Difração de Raios X

5.2.1.1 DRX dos catalisadores MgO/SiO₂ misturados no moinho de bolas

Os difratogramas de raios X dos padrões SiO₂, MgO, e dos catalisadores MgO/SiO₂ (1:1), MgO/SiO₂ (3:1), MgO/SiO₂ (5:1) e MgO/SiO₂ (7:1) estão apresentados na figura 5.5.

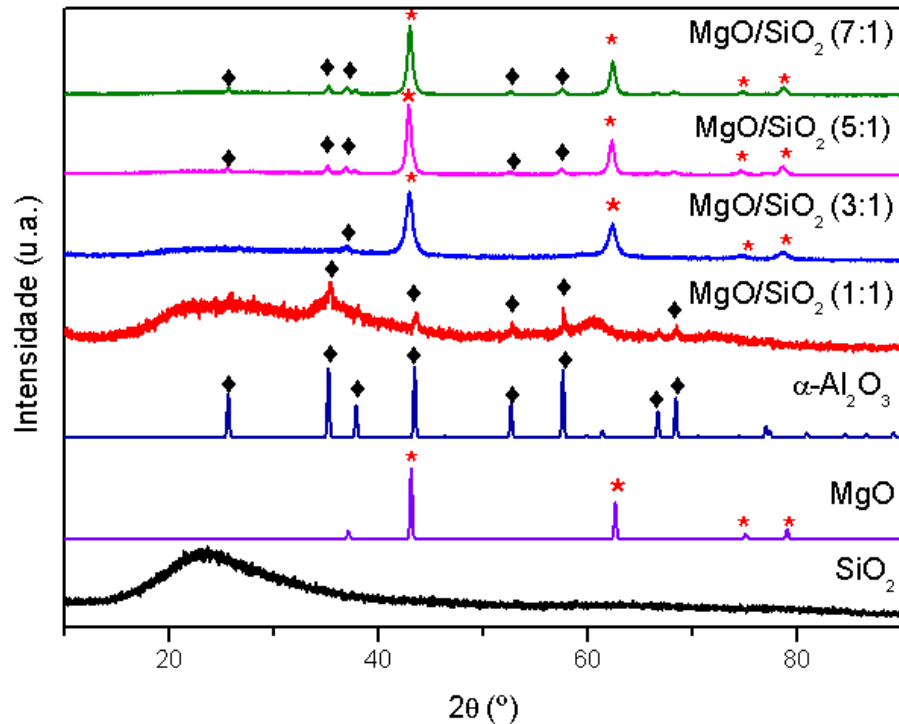


FIGURA 5.5- Difratoograma de raios X dos padrões SiO₂ sintetizada, (*)MgO, (◆)α-Al₂O₃ e dos catalisadores obtidos por uma mistura em moinho de bolas, amostras: MgO/SiO₂ (1:1), MgO/SiO₂ (3:1), MgO/SiO₂ (5:1) e MgO/SiO₂ (7:1)

Inicialmente analisa-se os difratogramas para os catalisadores MgO/SiO₂ (1:1), MgO/SiO₂ (3:1), MgO/SiO₂ (5:1) e MgO/SiO₂ (7:1) e comparam-se com os padrões SiO₂ e MgO, apresentados na figura 5.5. Observou-se a presença de poucos picos de difração correspondentes a fase cúbica do MgO em 42,80, 62,34, 74,78 e 78,76° (2θ). Os difratogramas dos catalisadores apresentam também picos de difração da α-Al₂O₃ correspondentes a formação de fase trigonal da α-Al₂O₃ indicada pelos picos em 25,30, 34,94, 37,56, 43,12, 52,34, 57,30, 66,36 e 68,66° (2θ) de baixa intensidade. A α-Al₂O₃ é o material da esfera utilizada no moinho de bolas e sua baixa acidez não irá influenciar nos testes catalíticos.

O catalisador com alto teor de sílica, MgO/SiO₂ (1:1) apresenta na região entre 20, 30° (2θ) um deslocamento da linha base característica da sílica amorfa.

5.2.1.2 DRX dos catalisadores MgO/CaO/SiO₂ misturados no moinho de bolas

Os difratogramas de raios X dos padrões SiO₂, MgO, CaO e α -Al₂O₃ e dos catalisadores MgO/CaO 10%/SiO₂, MgO/CaO 5%/SiO₂, MgO/CaO 1%/SiO₂ estão apresentados na figura 5.6.

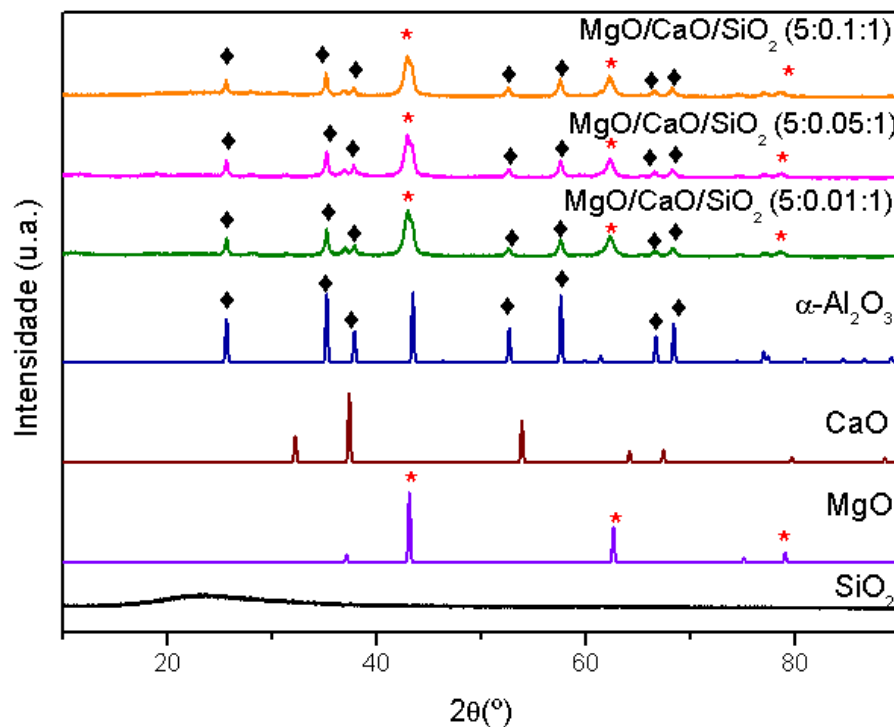


FIGURA 5.6- Difratograma de raios X dos padrões SiO₂ sintetizada, (*) MgO, CaO, (♦) α -Al₂O₃ e dos catalisadores obtidos por uma mistura em moinho de bolas, amostras: MgO/CaO10%/SiO₂, MgO/CaO5%/SiO₂, MgO/CaO1%/SiO₂

Observa-se que os catalisadores promovidos com CaO apresentados na figura 5.6, apresentaram picos correspondentes a fase cúbica do MgO em 42,80, 62,34 e 78,76° (2 θ) e os picos da α -Al₂O₃, similares aos observados para os catalisadores não promovidos mostrados na figura 5.5.

Nestes catalisadores observou-se a ausência de picos referentes ao CaO, devido as suas baixas porcentagens na composição do sólido.

5.2.1.3 DRX dos catalisadores MgO/SrO/SiO₂ misturados no moinho de bolas

Os difratogramas de raios X dos padrões SiO₂, MgO, SrO e α -Al₂O₃ e dos catalisadores MgO/SrO10%/SiO₂, MgO/SrO5%/SiO₂, MgO/SrO1%/SiO₂ estão apresentados na figura 5.7.

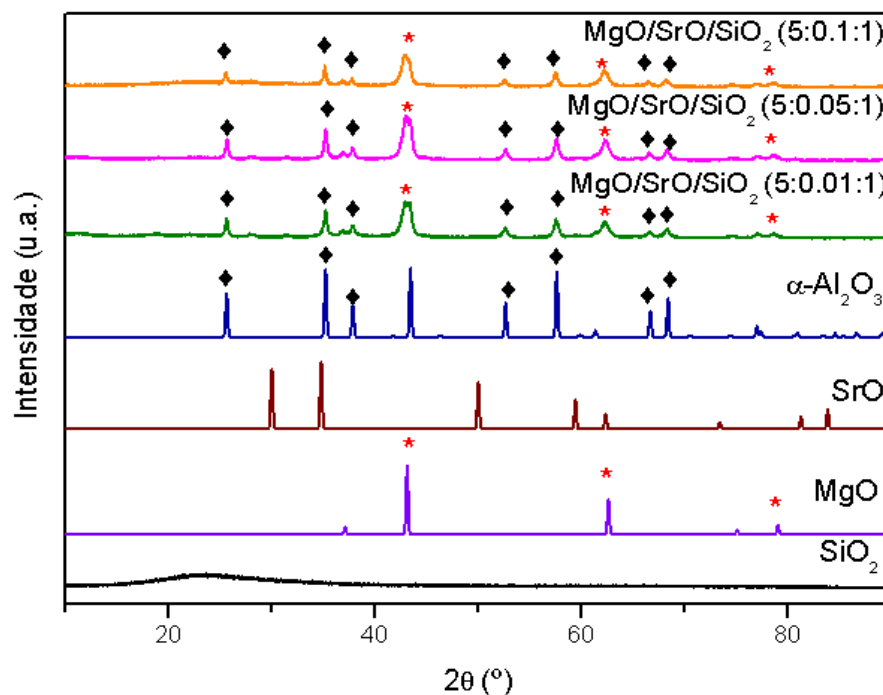


FIGURA 5.7- Difratograma de raios X dos padrões SiO₂ sintetizada, (*) MgO, SrO, (♦) α -Al₂O₃ e dos catalisadores obtidos por uma mistura em moinho de bolas, amostras: MgO/SrO10%/SiO₂, MgO/SrO5%/SiO₂, MgO/SrO 1%/SiO₂

Observa-se que os catalisadores promovidos com SrO apresentados na figura 5.7, apresentaram picos correspondentes a fase cúbica do MgO e os picos α -Al₂O₃, similar ao observado para os catalisadores não promovidos mostrados na figura 5.5.

Nestes catalisadores observou-se a ausência de picos referentes ao SrO, devido as suas baixas porcentagens na composição do sólido.

5.2.2. Dessorção de CO₂ a Temperatura Programada

5.2.2.1 TPD-CO₂ dos catalisadores MgO/SiO₂ misturados no moinho de bolas

Os perfis de dessorção á temperatura programada de CO₂ adsorvido sobre as amostras de MgO, SiO₂ e dos catalisadores MgO/SiO₂ (1:1), MgO/SiO₂ (3:1), MgO/SiO₂ (5:1) e MgO/SiO₂ (7:1) estão apresentados na figura 5.8

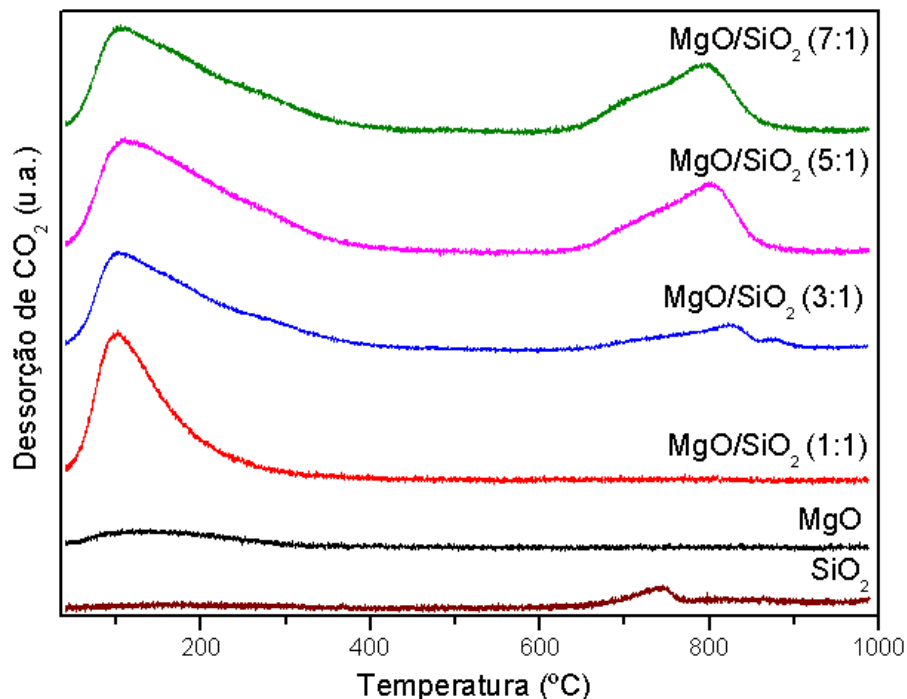


FIGURA 5.8- Perfis de TPD-CO₂ do MgO, SiO₂ e dos catalisadores obtidos por mistura em moinho de bolas, amostras: MgO/SiO₂ (1:1), MgO/SiO₂ (3:1), MgO/SiO₂ (5:1) e MgO/SiO₂ (7:1)

No TPD-CO₂ para as amostras de MgO/SiO₂ (1:1), MgO/SiO₂ (3:1), MgO/SiO₂ (5:1) e MgO/SiO₂ (7:1), mostrados na figura 5.8, observa-se um pico largo de dessorção do CO₂ com máximo em torno de 105°C e uma calda entre aproximadamente 105 a 300°C, a qual torna-se mais intensa com o aumento do teor de MgO nos catalisadores de MgO/SiO₂. As amostras de MgO e SiO₂ apresentam

uma baixa quantidade de adsorção de CO₂ em temperaturas em torno de 110 e 730 °C. Na amostra do catalisador MgO/SiO₂ (1:1) observa-se a presença de um pico em torno de 110 °C, a qual indica uma baixa quantidade de adsorção do CO₂ e, portanto, indicam a presença de sítios básicos fracos [30]. Com o aumento do teor de MgO nos catalisadores de MgO/SiO₂ verifica-se uma modificação do perfil de dessorção do CO₂, o aumento da intensidade da calda do pico de dessorção na região entre aproximadamente 105 a 300°C, indicando um aumento da densidade de sítios básicos com força “média”. Interessante observar também, que este aumento do teor de MgO para os catalisadores MgO/SiO₂ (3:1) e MgO/SiO₂ (5:1) e MgO/SiO₂ (7:1), levou ao aparecimento de picos com temperaturas de dessorção em torno de 800°C. As curvas de TPD-CO₂ foram obtidas com uma mesma massa para as variadas amostras. A área sob as curvas de TPD estão diretamente relacionadas com quantidade de sítios básicos presentes na amostra. Os resultados mostrados na figura 5.8 indicam que o aumento no teor de MgO nas amostras de MgO/SiO₂ resultam na formação de sítios básicos com força média e forte. A formação desses sítios pode ser devido a interação Mg-O-Si-O e a geração de defeitos sobre a superfície. Verifica-se que apenas a adição de alta energia no processo de moagem não é suficiente para a geração dos sítios básicos e a geração de sítios básicos está fortemente relacionada com a composição de MgO/SiO₂ e a alta concentração de SiO₂ no catalisadores MgSiO₂ (1:1), supostamente pode resultar em um alto recobrimento da superfície do MgO por SiO₂.

5.2.2.2 TPD- CO₂ dos catalisadores MgO/CaO/SiO₂ e MgO/SrO/SiO₂ misturados no moinho de bolas

Na figura 5.9 está apresentado as curvas de TPD-CO₂ para os catalisadores de MgO/SiO₂ (5:1) promovidos com variados teores de CaO e SrO.

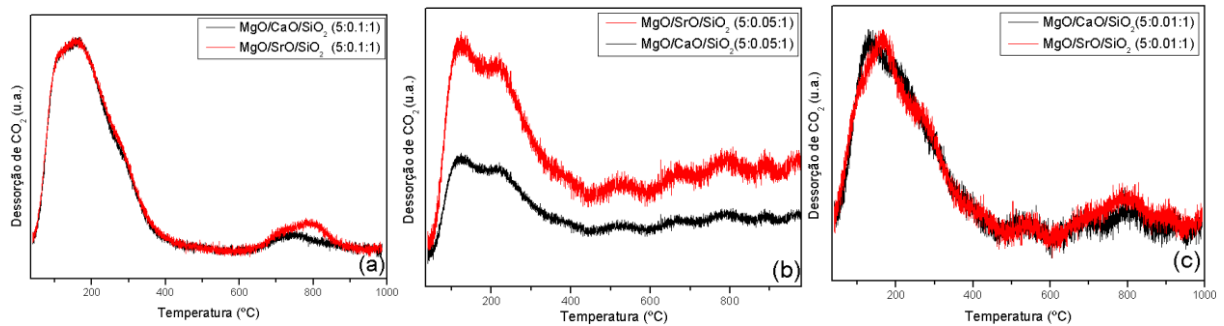


FIGURA 5.9- Perfis de TPD-CO₂ e dos catalisadores (a) MgO/CaO10%/SiO₂, MgO/SrO10%/SiO₂, (b) MgO/CaO5%/SiO₂, MgO/SrO5%/SiO₂, (c) MgO/CaO1%/SiO₂, MgO/SrO 1%/SiO₂

Os resultados da figura 5.9 mostram que as amostras dos catalisadores de MgO/CaO/SiO₂, MgO/SrO/SiO₂, representadas em (a) e (c) apresentaram comportamento semelhante para as curvas de TPD-CO₂ para o catalisador MgO/SiO₂ (5:1) não promovido e apresentado na figura 5.8. Contudo, observa-se um aumento de densidade sítios que desorvem o CO₂ em temperaturas entre 200 a 300 °C. Verifica-se também modificação no perfil a alta temperatura de desorção, sugerindo uma maior sobreposição de picos nesta região de temperatura em relação ao catalisador não promovido. O forte impacto na formação de sítios básicos que desorvem CO₂ ocorrem mesmo com adição de baixa quantidade de CaO ou SrO. Considerando-se que as modificações das propriedades básicas não mostram uma clara correlação quando variou-se o teor destes óxidos. As modificações das propriedades básicas podem então estar relacionadas com a geração de defeitos na estrutura do MgO pela adição de pequenas quantidades de CaO ou SrO.

5.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

5.2.3.1 MEV dos catalisadores MgO/SiO₂ misturados no moinho de bolas

As micrografias das amostras de MgO e SiO₂ e dos catalisadores MgO/SiO₂ de diferentes razões estão apresentados na figura 5.10.

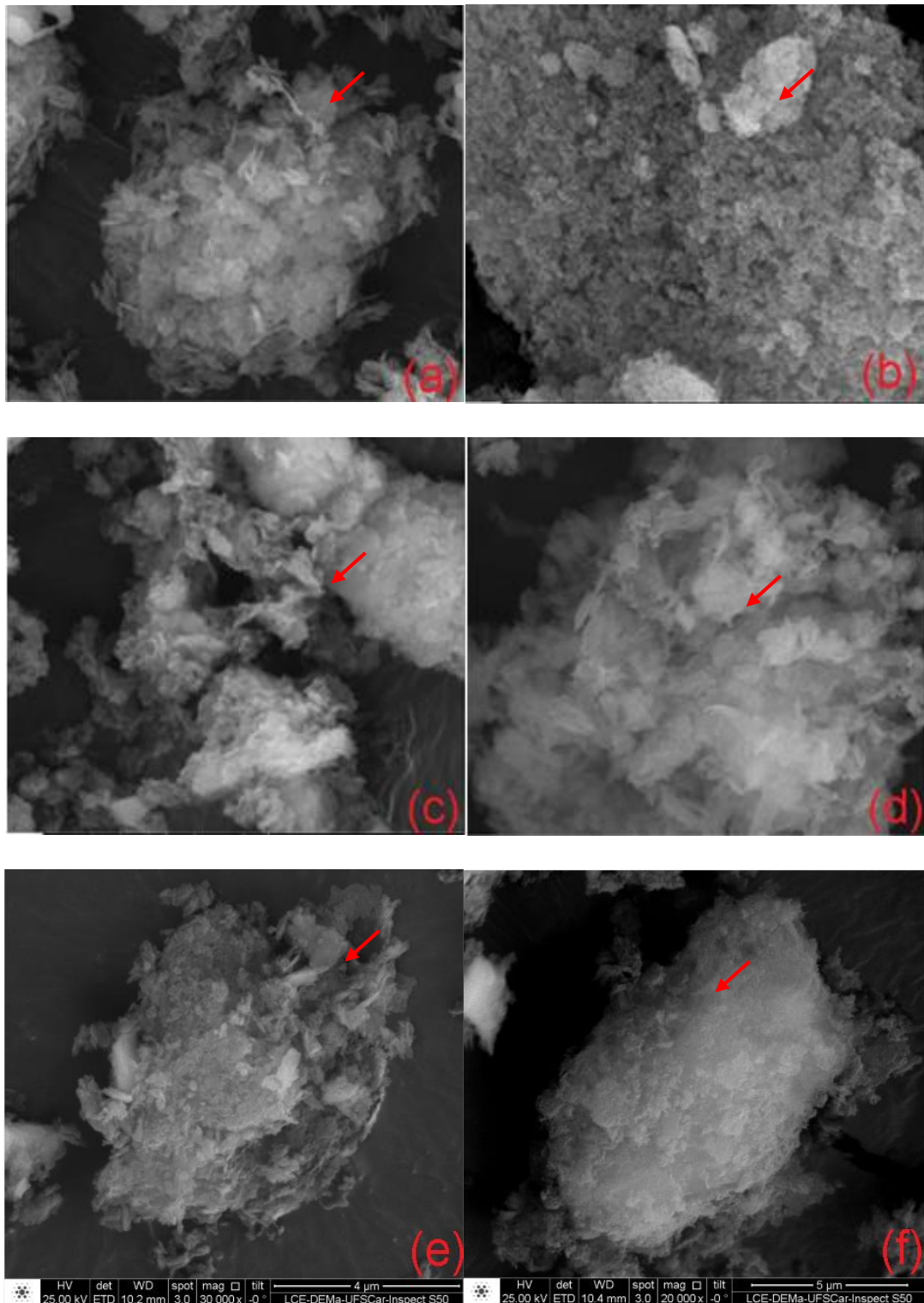


FIGURA 5.10- Microscopia Eletrônica de Varredura para os catalisadores:(a) MgO; (b)SiO₂; (c)MgO/SiO₂ (1:1); (d)MgO/SiO₂ (3:1); (e)MgO/SiO₂ (5:1); (f)MgO/SiO₂ (7:1)

As imagens de microscopia eletrônica foram obtidas com a finalidade de analisar as propriedades morfológicas dos catalisadores de modo geral.

A amostra de MgO não foi submetida ao processo de moagem, assim, comparando-se as micrografias (a) da amostra MgO com a micrografia (f) da amostras de baixo teor de sílica, MgO/SiO₂ (7:1), verifica-se claramente a modificação da morfologia do MgO para a amostra submetida ao processo de moagem em moinho de bolas.

A microanálise de raios X permitiu análises qualitativas e quantitativa, através dos espectros de EDS dos elementos presentes nas amostras dos catalisadores.

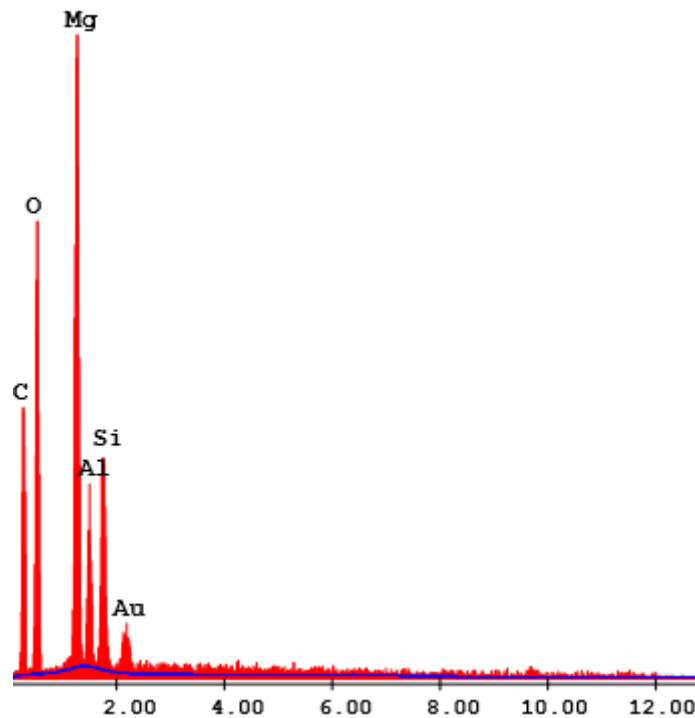


FIGURA 5.11- Espectro de EDS para o catalisador MgO/SiO₂ (5:1)

Picos relacionados ao carbono e ao ouro aparecem devido a fita de carbono (onde a amostra é colocada) e a camada de Au utilizada para recobrimento no preparo das amostras. Como foi discutido anteriormente nos resultados de DRX a presença da contaminação da α -Al₂O₃ foi detectada em todos os catalisadores. Nos espectros de EDS constatou-se a presença do elemento Al referente á α -Al₂O₃. Na figura 5.11 mostrou-se o espectro de EDS para catalisador MgO/SiO₂ de teor (5:1), cujo teor de Al encontrada foi de aproximadamente 3,68%.

5.2.3.2 MEV dos catalisadores $\text{MgO}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ e $\text{MgO}/\text{SrO}/\text{SiO}_2$ misturados no moinho de bolas

As micrografias dos catalisadores $\text{MgO}/\text{CaO}/\text{SiO}_2$ e $\text{MgO}/\text{SrO}/\text{SiO}_2$ nos teores (5:0,1:1), (5:0,5:1) e (5:0,01:1) estão apresentados na figura 5.12.

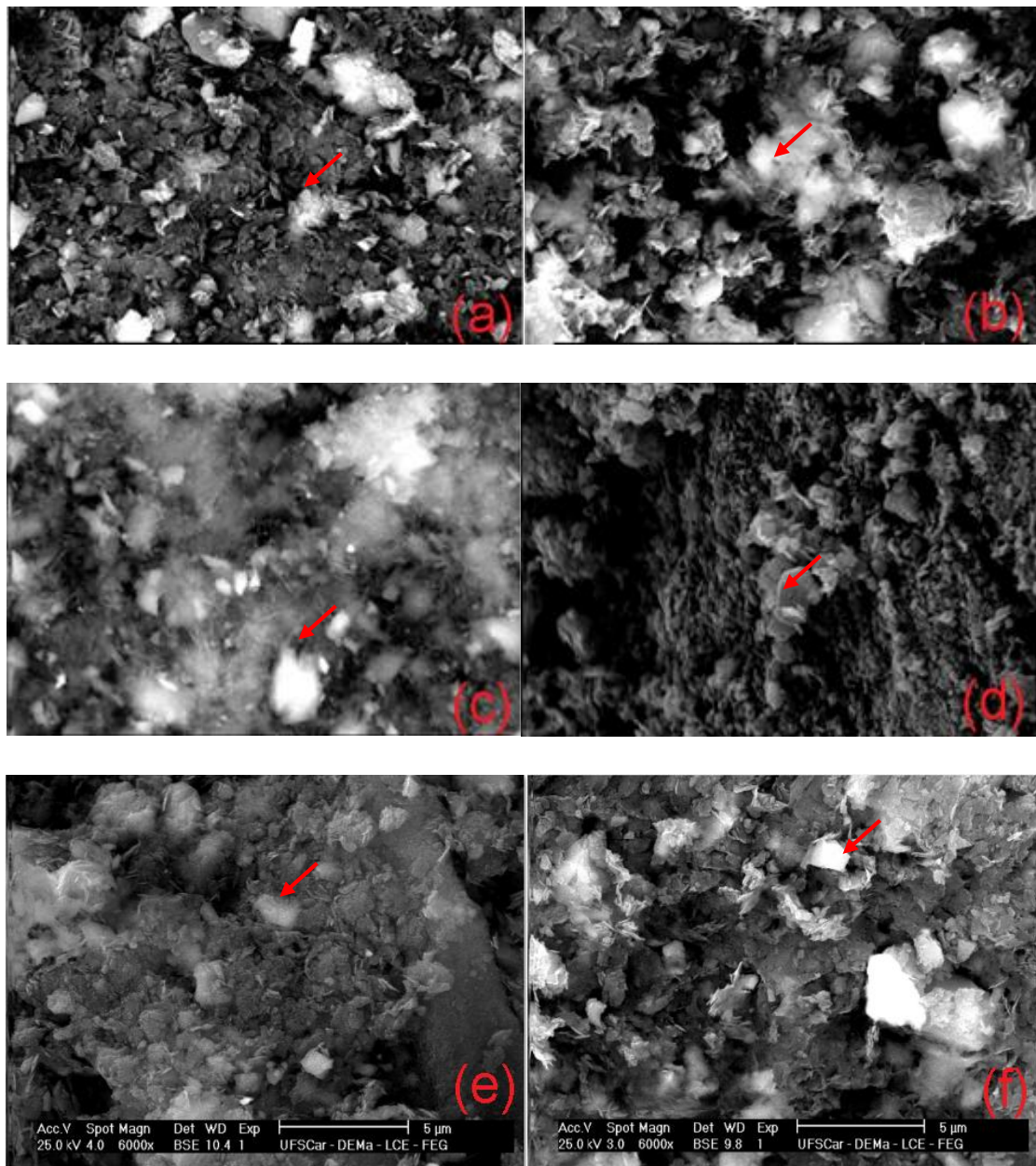


FIGURA 5.12- Microscopia Eletrônica de Varredura para os catalisadores:(a) $\text{MgO}/\text{CaO}10\%/\text{SiO}_2$; (b) $\text{MgO}/\text{SrO}10\%/\text{SiO}_2$; (c) $\text{MgO}/\text{CaO}5\%/\text{SiO}_2$; (d) $\text{MgO}/\text{SrO}5\%/\text{SiO}_2$; (e) $\text{MgO}/\text{CaO}1\%/\text{SiO}_2$ e (f) $\text{MgO}/\text{SrO}1\%/\text{SiO}_2$

Ao observarmos as imagens da figura 5.12 vê-se que não há grandes diferenças em relação à morfologia entre os catalisadores do tipo MgO/CaO/SiO₂ e MgO/SrO/SiO₂.

5.2.4. Área Superficial Específica

5.2.4.1 Área BET dos catalisadores MgO/SiO₂ misturados no moinho de bolas

A área superficial específica e a porosidade são duas propriedades importantes para catalisadores heterogêneos. A área superficial é um critério de extrema importância para catalisadores sólidos, uma vez que pode determinar a densidade e acessibilidade aos sítios ativos.

Os resultados obtidos nas medidas de área superficial específica (BET) de volume e diâmetro de poros (BJH) dos catalisadores MgO/SiO₂ com diferentes razões estão apresentados na tabela 5.1.

TABELA 5.1- Área superficial específica $S_{(BET)}$, volume de poros (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_p) para os catalisadores MgO, SiO₂ e MgO/SiO₂ nos seus variados teores

Catalisador	$S_{(BET)}$ (m².g⁻¹)	V_p (cm³.g⁻¹)	D_p (nm)
MgO	127,4	0,3	9,0
SiO ₂	205,9	0,7	13,0
MgO/SiO ₂ (1:1)	40,1	0,1	6,0
MgO/SiO ₂ (3:1)	56,6	0,2	8,0
MgO/SiO ₂ (5:1)	65,6	0,3	17,0
MgO/SiO ₂ (7:1)	60,5	0,4	23,0

A área específica do MgO pode variar de 10 m²/g até 250 m²/g sendo um valor típico de cerca de 150 m²/g. A preparação de MgO de alta área específica é normalmente feita pela decomposição térmica de Mg(OH)₂, MgCO₃ ou Mg(NO₃)₂ [35].

Pode-se observar na tabela 5.1 que houve um forte decréscimo de área superficial específica quando os óxidos MgO e SiO₂ são misturados e submetidos ao processo de moagem. Este decréscimo na área superficial não pode ser atribuído apenas a presença de α-Al₂O₃ devido ao seu baixo teor. Verifica-se também modificações no volume e tamanho de poros. Com a adição de MgO a mistura dos óxidos tem-se um acréscimo significativo do volume de poros. Estes resultados sugerem uma possível dissolução, deposição, bem como o bloqueio dos poros.

5.2.4.2 Área BET dos catalisadores MgO/CaO/SiO₂ e MgO/SrO/SiO₂ misturados no moinho de bolas

Os dados de área superficial específica, volume de poros e diâmetro médio dos poros para os catalisadores MgO/CaO/SiO₂ e MgO/SrO/SiO₂ nos teores (5:0,1:1), (5:0,5:1) e (5:0,01:1) estão apresentados na tabela 5.2.

TABELA 5.2- Área superficial específica $S_{(BET)}$, volume de poros (V_p) e diâmetro médio dos poros (D_p) para os catalisadores MgO/CaO/SiO₂ e MgO/SrO/SiO₂ nos seus variados teores

Catalisador	$S_{(BET)}$ (m².g⁻¹)	V_p (cm³.g⁻¹)	D_p (nm)
MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,1:1)	46,2	0,2	16,0
MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,05:1)	45,5	0,2	16,0
MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,01:1)	42,3	0,2	17,0
MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,1:1)	52,3	0,2	15,0
MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,05:1)	45,5	0,2	16,0
MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,01:1)	42,3	0,2	17,0

Observou-se na tabela 5.2 uma maior área superficial para os catalisadores MgO/CaO/SiO₂ e MgO/SrO/SiO₂ (5:0,1:1). A inserção do CaO e SrO em 10% nos dá maiores áreas. As áreas para os catalisadores MgO/CaO/SiO₂ e MgO/SrO/SiO₂ (5:0,05:1); MgO/CaO/SiO₂ e MgO/SrO/SiO₂ (5:0,01:1) possuem valores semelhantes. Os valores para os volumes de poros não variam para nenhuma das amostras, enquanto os diâmetros de poros variam entre 15 a 17 nm.

5.3. Atividade Catalítica

5.3.1. Catalisadores MgO/SiO₂ misturados no moinho de bolas

Antes de mostrar os resultados sobre o efeito da temperatura na reação de conversão do etanol em 1,3- butadieno para os catalisadores MgO/SiO₂ misturados no moinho de bolas, apresentaremos os resultados obtidos para os testes catalíticos realizados com os óxidos separadamente (teste do branco). Os resultados de conversão de etanol e distribuição de produtos em função da temperatura de reação para as amostras de MgO e SiO₂ estão apresentados na figura 5.13.

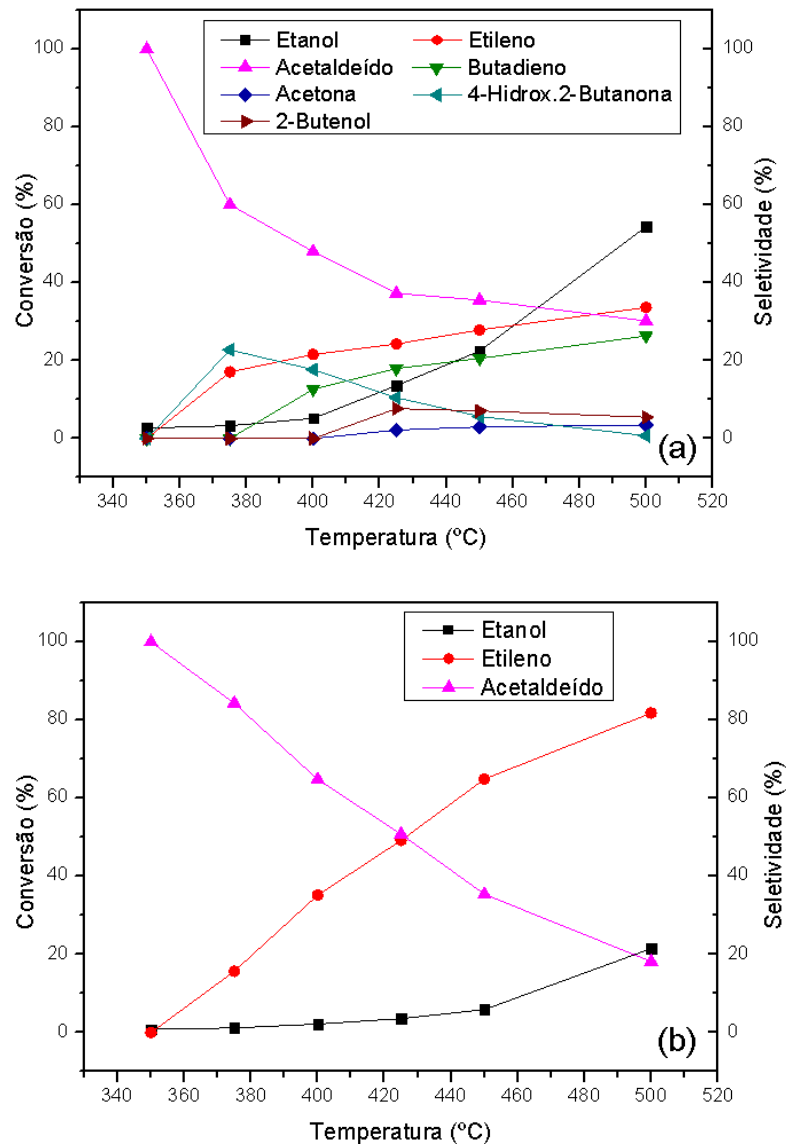


FIGURA 5.13- Gráficos de conversão de etanol e seletividade para os diferentes produtos para os catalisadores: (a) MgO e (b) SiO₂

Nos resultados apresentados na figura 5.13 observa-se que a amostra de MgO apresenta baixa atividade para conversão do etanol e seletividade para

butadieno em torno de 15% na temperatura de 400 °C. Verifica-se também uma baixa seletividade para formação de butenol e 4-hidroxi-2-butanona. O acetaldeído foi o principal produto formado. Este resultado mostra a baixa atividade para a formação dos produtos formados via condensação como o butadieno, butanol e 4-hidroxi-2-butanona.

Para a amostra de SiO₂ observa-se uma baixa atividade para conversão do etanol quando comparado com o MgO. É interessante observar que ocorre a formação de acetaldeído e, como era esperado, ocorre a desidratação do etanol devido a presença de sítios ácidos da SiO₂ formando o etileno. Com o aumento da temperatura, a reação de desidratação do etanol torna-se a principal reação.

Segundo KVISLE et al. [4] o uso dos óxidos individualmente não mostram resultados satisfatórios para a produção do butadieno. A combinação dos óxidos resulta em sólidos com elevada atividade para os produtos de condensação.

Os resultados de conversão do etanol e seletividade com a temperatura de reação para os catalisadores MgO/SiO₂ (1:1), MgO/SiO₂ (3:1), MgO/SiO₂ (5:1), MgO/SiO₂ (7:1), estão apresentados na figura 5.14.

Nas tabelas A.4 e A.5 (Anexo A) encontram-se os valores de rendimento e seletividade dos produtos destas reações.

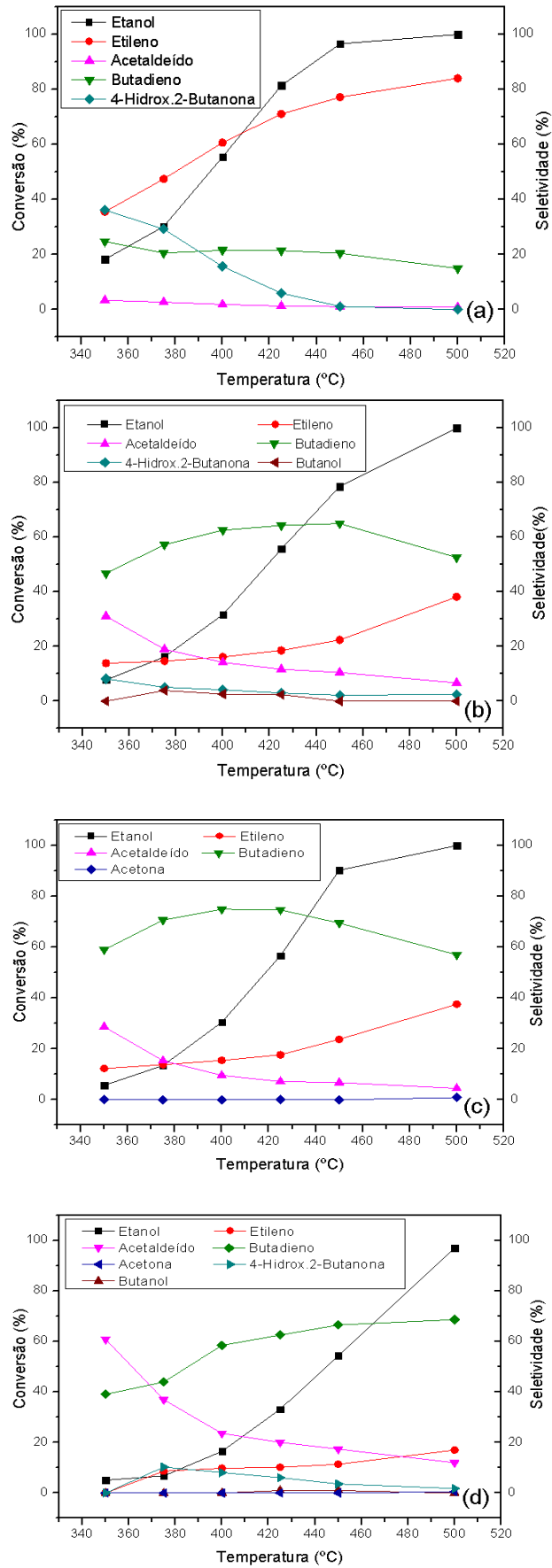
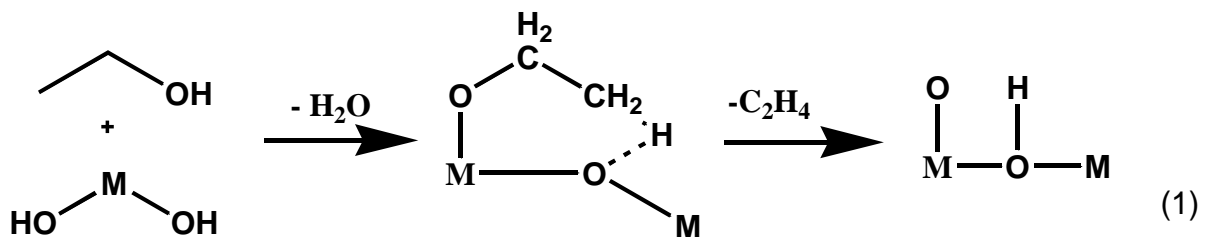


FIGURA 5.14- Gráficos de conversão de etanol, seletividade para os catalisadores (a) MgO/SiO₂(1:1), (b) MgO/SiO₂(3:1), (c) MgO/SiO₂(5:1) e (d) MgO/SiO₂(7:1)

Observa-se que, para os catalisadores com diferentes razões de MgO/SiO_2 , o aumento da temperatura de reação promove um aumento da seletividade para a formação de etileno, seguido de decréscimo da seletividade para acetaldeído. A seletividade para a formação de butadieno apresenta um pequeno aumento com a temperatura em um máximo na região de 400 a 425 °C. Resultados similares foram descritos anteriormente por LEBEDEV [15-17].

Com o aumento do teor de MgO/SiO_2 , buscou-se modificar as propriedades ácido-base dos catalisadores bifuncionais de magnésia/sílica. Observa-se que com o aumento da razão MgO/SiO_2 tem-se um decréscimo significativo da seletividade para a formação de etileno. O catalisador com alto teor de SiO_2 , MgO/SiO_2 (1:1), apresenta a maior seletividade para etileno, variando de 40 a 60 % com o aumento da temperatura de reação de 380 para 500 °C. Considerando-se que a desidratação do etanol para etileno envolve a presença de sítios ácidos, conforme esquema (1), o decréscimo da seletividade para etileno sugere que existe a diminuição da acidez dos catalisadores com o aumento da razão MgO/SiO_2 ,



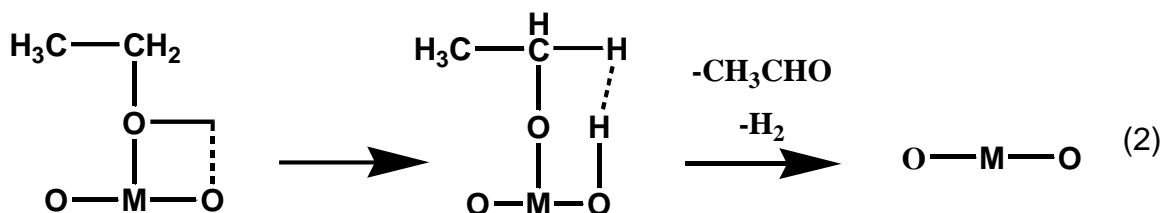
Com o aumento do teor MgO/SiO_2 , têm-se um aumento da seletividade para formação de butadieno, apresentando um valor máximo de seletividade para o catalisador MgO/SiO_2 (5:1). Este resultado está de acordo com o descrito anteriormente por NIIYAMA et al.[2].

As rotas reacionais e o mecanismo para a formação do butadieno a partir do etanol sobre catalisadores a base de MgO/SiO_2 foram previamente estudados por NIIYAMA et al.[2] e KVISLE et al. [4]. Os resultados descritos indicam que a rota reacional envolve várias etapas sendo elas: etapa (1) tem-se a desidrogenação do etanol para acetaldeído; seguido da condensação aldólica do acetaldeído (2) catalisada por sítios básicos para formação do acetaldol. Seguido da etapa (3) de desidratação do acetaldol a crotonaldeído, catalisada por sítios ácidos; seguido da transferência de hidrogênio entre crotonaldeído e o etanol (4) para

formação do álcool crotilico e acetaldeído, catalisada por sítios ácidos ou básicos e finalmente a etapa (5) de desidratação do álcool crotilico para a formação de butadieno, catalisada por sítios ácidos. Os resultados da literatura indicam que a etapa limitante da reação é a desidrogenação do etanol [2].

A desidrogenação deve ocorrer via duas etapas elementares sobre os óxidos mistos [36]. A primeira espécie intermediária é um alcóxido adsorvido, coordenado a um ácido de Lewis, por meio do átomo de oxigênio do alcóxido com o hidrogênio dissociado residente em um átomo de oxigênio da superfície vizinha. A abstração de hidrogênio a partir de um álcool foi mostrado para ocorrer ao longo de átomos de baixa coordenação Mg e O do MgO, que estão presentes em cantos e bordas da superfície. O alcóxido adsorvido em etanol tem sido observado em MgO por DRIFTS em temperatura ambiente. Uma vez que o alcóxido é formado facilmente sobre óxidos básicos, é provável que o próximo passo está a limitar a formação do aldeído em MgO.

O mecanismo para desidrogenação do etanol é mostrado no esquema (2), conforme descrito anteriormente por SHINOHARA et al.[36].



O aumento da atividade e seletividade para o acetaldeído pode ser relacionado com o desenvolvimento das propriedades básicas nos catalisadores MgO/SiO₂ em relação ao MgO puro. Os resultados mostrados na figura 5.14 indicam que a adição de SiO₂ com alta razão MgO/SiO₂ resulta na formação de sítios básicos de força média e forte. A formação desses sítios pode ser devido a interação MgO-Si-O e a geração de defeitos sobre a superfície. Verifica-se que a geração de sítios básicos está fortemente relacionada com a composição MgO/SiO₂ e a alta concentração de SiO₂ no catalisador MgO/SiO₂ (3:1) supostamente resultando em um alto recobrimento da superfície do MgO por SiO₂. Com o decréscimo do teor de sílica, possivelmente, tem-se um menor recobrimento da superfície do MgO por SiO₂, resultando em uma maior acessibilidade aos sítios básicos, contudo com o decréscimo do teor de SiO₂ têm-se um decréscimo da densidade de sítios SiO-MgO.

O máximo de seletividade para a formação de butadieno para razão 5:1 deve indicar um ótimo de acessibilidade e densidade de sítios básicos.

Após a verificação dos resultados destes testes foi determinado que o teor (5:1) seria utilizado para o preparo dos demais catalisadores bifuncionais de óxidos de metais alcalinos terrosos/sílica usados no desenvolvimento deste trabalho.

5.3.2. Catalisadores MgO/CaO/SiO₂ e MgO/SrO/SiO₂ misturados no moinho de bolas

Os catalisadores de MgO/SiO₂ (5:1) foram modificados com vários teores de CaO e SrO durante o procedimento de síntese. Os catalisadores preparados são: MgO/SiO₂ (5:1); MgO/CaO/SiO₂ (5:0,01:1), MgO/CaO/SiO₂ (5:0,05:1), MgO/CaO/SiO₂ (5:0,1:1), MgO/SrO/SiO₂ (5:0,01:1) e MgO/SrO/SiO₂ (5:0,05:1), MgO/SrO/SiO₂ (5:0,1:1),

O efeito da temperatura na reação, variando de 350°C a 500°C, na conversão do etanol estão apresentados nas figuras 5.15 e 5.16.

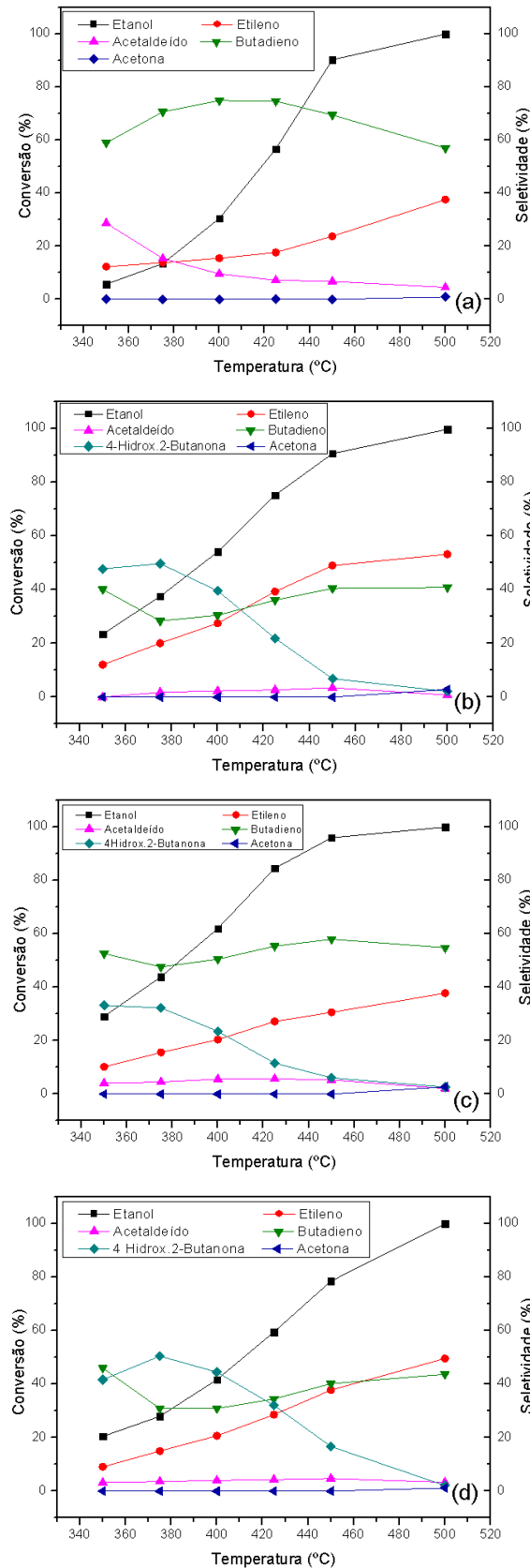


FIGURA 5.15- Gráficos de conversão de etanol e seletividade para os catalisadores (a)MgO/SiO₂ (5:1), (b)MgO/CaO/SiO₂ (5:0,01:1) e (c)MgO/CaO/SiO₂ (5:0,05:1) e (d)MgO/CaO/SiO₂ (5:0,1:1)

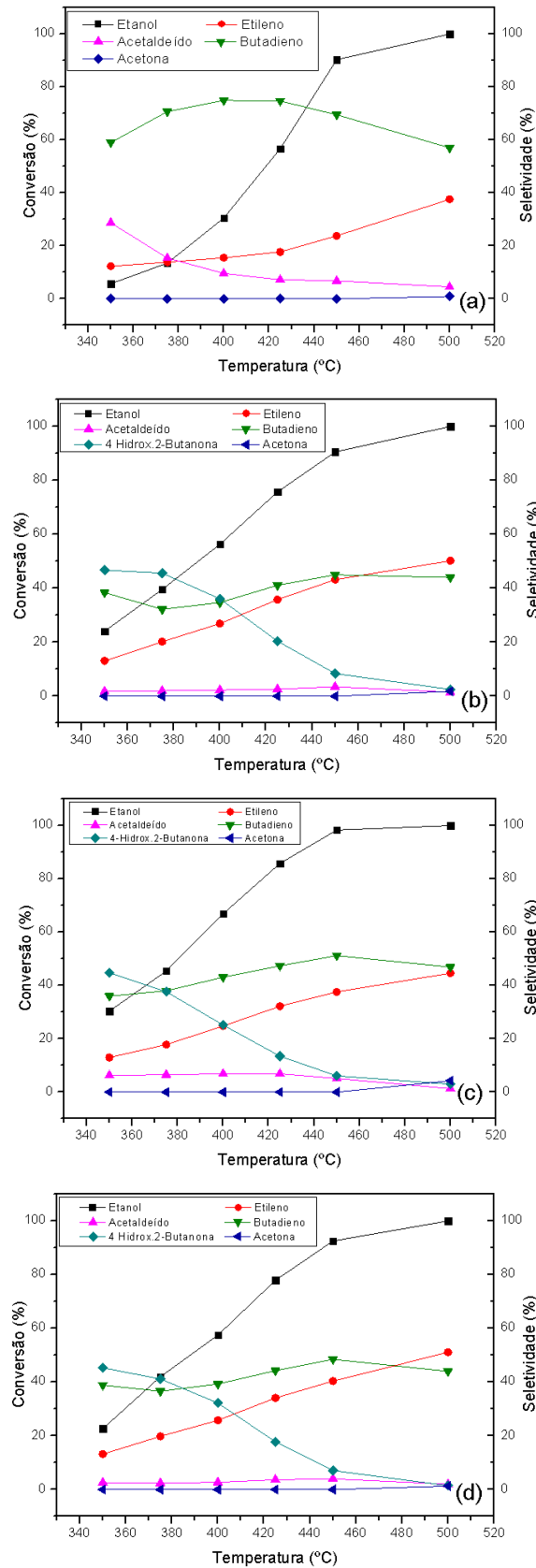
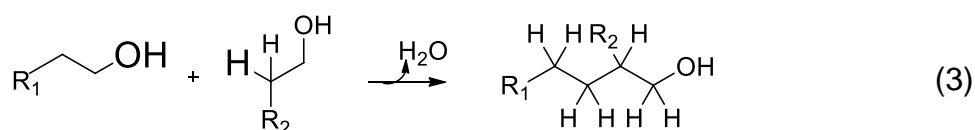


FIGURA 5.16- Gráficos de conversão de etanol e seletividade para os catalisadores (a)MgO/SiO₂ (5:1), (b)MgO/SrO/SiO₂ (5:0,01:1) e (c)MgO/SrO/SiO₂ (5:0,05:1) e (d)MgO/SrO/SiO₂ (5:0,1:1)

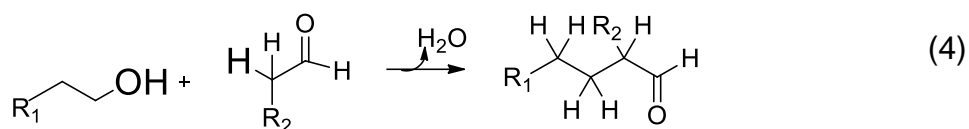
Observou-se que para o catalisador de MgO puro, houve a formação de um composto identificado por CG/MS como sendo 4-hidroxi-2-butanona, cujo espectro encontra-se em anexo B. Os ensaios de atividade catalítica (figura 5.14) mostram que o catalisador de MgO modificados com SiO₂ apresentam pouca formação deste composto. Observa-se nas figuras 5.15 e 5.16, que os catalisadores de MgO/SiO₂ modificados com CaO ou SrO apresentam seletividade para formação do 4-hidroxi-2-butanona a baixa temperatura que depende do teor de CaO ou SrO utilizado, apresentando uma seletividade em torno de 50 %, para os catalisadores com baixo teor de CaO ou SrO. Verifica-se que com a adição de CaO ou SrO tem-se um decréscimo na seletividade para a formação do butadieno em baixa temperatura de reação. Estes resultados sugerem que a formação do butadieno e da 4-hidroxi-2-butanona são de reações de condensação competitivas.

A rota reacional mais favorável para a formação de compostos C₄ a partir do etanol em fase homogênea ocorre via condensação aldólica [2]. Os resultados experimentais mostrados na figura 5.14 descritos para formação de butadieno indicam a via condensação aldólica. Contudo a formação do 4-hidroxi-2-butanona não pode ser explicada via condensação aldólica, principalmente em catalisadores bifuncionais.

Uma outra possibilidade para as reações de condensação é proposta por YANG e MENG [37] e por NDOU et al. [38], que envolve o acoplamento direto resultando na desidratação conforme esquematizado no esquema (3) abaixo. Embora nesta reação a ativação do hidrogênio do carbono β deve ocorrer em sítios básicos, esta reação deve levar a formação diretamente de butanol a partir do etanol e não a 4-hidroxi-2-butanona.

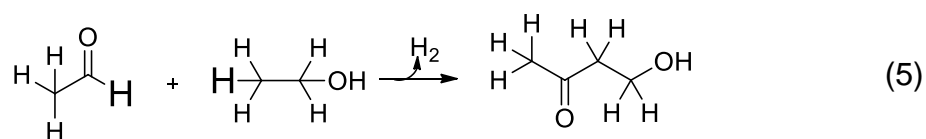


Uma segunda possibilidade seria a condensação do etanol e acetaldeído conforme o esquema (4) abaixo, esta rota porém leva a formação do butanal a partir do etanol. A formação deste produto não é observada para os catalisadores MgO/SiO₂ modificados com CaO ou SrO.



Considerando-se que: i) Os resultados de TPD de CO₂ mostram que ocorre um aumento da quantidade de sítios básicos que desorvem CO₂ entre 200 e 300 °C para os catalisadores modificados com CaO ou SrO; ii) o aumento da basicidade e densidade de sítios básicos (B) deve favorecer a ativação do etanol via hidrogênio do carbono β (B:H-CH₂-CH₂-OH), iii) conforme descrito acima a formação do butadieno e 4-hidroxi-2-butanona devem ser rotas competitivas.

A alta atividade para a formação de 4-hidroxi-2-butanona em relação ao butadieno em baixa temperatura pode sugerir uma competição entre a adsorção do acetaldeído e etanol em sítios básicos. Especulando-se sobre as rotas reacionais, uma possibilidade seria a reação para a formação do 4-hidroxi-2-butanona através de uma condensação com redução entre etanol e acetaldeído, conforme representado pela esquema (5), diferente do que proposto no esquema (4), na qual se tem uma condensação com desidratação. Contudo a reação de condensação não é usual e uma redução antes da condensação significa uma condensação entre moléculas de acetaldeído que é a condensação aldólica que levaria a formação de acetaldol. Assim, tornam-se necessários mais estudos para o entendimento da formação da 4-hidroxi-2-butanona a partir do etanol.



Nas tabelas A.6, A.7, A.8 e A.9 (Anexo A) encontram-se os valores de rendimento e seletividade dos produtos destas reações.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

- Os resultados de atividade catalítica para a transformação do etanol sobre os óxidos obtidos através de diferentes métodos revelam que a interação entre MgO e SiO₂ através do método sol-gel, resulta em catalisadores com alta seletividade para desidratação do etanol. Os óxidos obtidos através da mistura mecânica entre MgO e SiO₂ resultam em catalisadores mais ativos e seletivos para a transformação de etanol em butadieno. O melhor método de síntese dos catalisadores para a conversão de etanol em 1,3-butadieno foi o método de precipitação seguido da mistura dos óxidos MgO/SiO₂ em um moinho de bolas.
- Perfis de TPD-CO₂ mostraram que a mistura mecânica dos óxidos de MgO/SiO₂ no moinho de bolas gerou sítios básicos fracos e fortes, atribuídos a interação entre Mg-O-Si na superfície do MgO.
- O catalisador MgO/SiO₂ apresentam uma composição ótima de MgO/SiO₂ = 5:1 para a formação de butadieno a partir do etanol. Os dados sugerem que existe um compromisso entre acessibilidade aos sítios básicos e densidade destes sítios quando se varia a razão de MgO/SiO₂. O alto recobrimento de MgO por SiO₂ resultam em catalisadores com propriedades predominantemente ácidas; resultando em catalisadores para reação de desidratação do etanol.

- Os catalisadores de MgO/SiO_2 promovidos com CaO ou SrO , são possivelmente ativos para a formação do 4-hidroxi-2-butanona em baixa temperatura. Com o aumento da temperatura de reação tem-se um aumento da seletividade para a formação do butadieno e um decréscimo na formação de 4-hidroxi 2-butanona, sugerindo que estes produtos são formados através de reações competitivas.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Variar a temperatura do banho conectado ao saturador de etanol, buscando avaliar o comportamento da reação para produção do butadieno.

- Utilizar a técnica Espectroscopia na Região do Infravermelho utilizando CO como molécula sonda, visando caracterizar as propriedades superficiais dos catalisadores MgO/SiO₂ e investigar os mecanismos e intermediários de reações que ocorrem sobre sua superfície.

- Realizar ensaios de atividade em alta pressão de etanol, visando o aumento da concentração de etanol e acetaldeído na superfície, isto poderia a modificar a distribuição dos produtos de condensação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MAKSHINA, E.V.; DUSSELIER, M.; JANSSENS, W.; DEGRÉVE, J.; JACOBS, P.A.; SELS, B.F. "Review of old chemistry and new catalytic advances in the on-purpose synthesis of butadiene". *Chem. Soc. Rev*, **43**, 7917, 2014.
- [2] NIIYAMA, H.; MORII, S.; ECHIGOYA, E. "Butadiene formation from ethanol over sílica-magnesia catalysts". *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **45**, 655,1972.
- [3] OHNISHI, R.; AKIMOTO, T.; TANABE, K. "Pronounced catalytic activity and selectivity of MgO-SiO₂-Na₂O for synthesis of buta-1,3-diene from ethanol". *Chem. Commun*, **22**, 1613,1985.
- [4] KVISLE, S.; AGUERO, A.; SNEEDEN, R.P.A." Transformation of ethanol into 1,3-butadiene over magnesium oxide/silica catalysts". *Appl. Catal.* **43**, 117,1988.
- [5] NATTA, G.; RIGAMONTI, R. *Chem. Industr.* **29**, 195,1947.
- [6] MAKSHINA, E.V.; JANSSENS, W.; SELS, B.F.; JACOBS, P.A. "Catalytic study of the conversion of ethanol into 1,3-butadiene". *Catal. Today.* **198**, 338,2012.
- [7] JONES, M.D.; KEIR, C.G.; DI LULIO, C.; ROBERTSON, R.A.M.; WILLIAMS, C.V.; APPERLEY, D.C. "Investigations into the conversion of ethanol into 1,3-butadiene". *Catal. Sci. Technol.* **1**, 267, 2011.
- [8] KITAYAMA, Y.; SATOH, M.; KODAMA, T. "Preparation of large surfasse área nickel magnesium silicate and its catalytic activity for conversion of ethanol into but - 1,3-diene". *Catal. Lett.* **36**,95,1996.
- [9] ANGELICI, C.; WECKHUYSEN, B.M.; BRUIJNINCX, P.C.A. "Chemocatalytic conversion of ethanol into butadiene and other bulk chemicals". *Chem Sus Chem.* **6**, 1595, 2013.
- [10] WHITE, W.C. "Butadiene production process overview". *Chem. Biol. Interact.* **166**,10,2007.
- [11] LEBEDEV, V.S. *Zh. Org. Khim.* **111**, 698,1931.
- [12] EZINKWO, G.O.; TRETYAKOV V.P.; ALIYU, A.; ILOLOV,A.M. "Fundamental issues of catalytic conversion of bio-ethanol into butadiene". *Chem Bio Eng Rev.* **1**(5),194,2014.

- [13] JONES, M.D. "Catalytic transformation of ethanol into 1,3- butadiene" *Chemistry Central Journal*. **8**(53),1,2014.
- [14] KOZLOWSKI, J.T.; DAVIS, R.J. "Heterogeneous catalysts for the Guerbet coupling of alcohols". *ACS Catal*. **3**,1588,2013.
- [15] LEBEDEV, V.S. FR Patent 665917, 1929.
- [16] LEBEDEV, V.S. GB Patent 331482, 1930.
- [17] LEBEDEV, V.S. "Preparation of bivinyll directly from alcohol". *Zh. Obshch. Khim.* **3**,698,1933.
- [18] NATTA, G.; RIGAMONTI,R. *Chem. Industr.* **29**,3,1947.
- [19] CORSON, B.B.; JONES, H.E.; WELLING,C.E.; HINCKLEY,J.A.; STAHLY, E.E. "Butadiene from ethyl alcohol- catalysis in the one-step and 2- step processes". *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 359,1950.
- [20] CORSON, B.B.; STAHLY, E.E.; JONES, H.E.; BISHOP, H.D." Butadiene from ethyl alcohol – study of the variables of operation". *Ind. Eng. Chem.* **41**(3), 1012,1949.
- [21] JONES, H.E.; STAHLY, E.E.; CORSON, B.B. "Butadiene from ethanol – reaction mechanism ". *J. Am. Chem. Soc.* **71**,1822,1949.
- [22] STAHLY, E.E.; JONES, H.E.; CORSON, B.B. "Butadiene from ethanol-utilization of by-product ethyl acetate." *Ind. Eng. Chem.* **40**,2301,1948.
- [23] BHATTACHARYYA, S.K.; GANGULY, N.D. "One-Step catalytic conversion of ethanol to butadiene in the fixed bed I-single- oxide catalysts" *J. Appl. Chem.* **12**, 97,1962.
- [24] BHATTACHARYYA, S.K.; GANGULY, N.D. "One-Step catalytic conversion of ethanol to butadiene in the fixed bed II- binary and ternary oxide catalysts." *J. Appl. Chem.* **12**, 105,1962.
- [25] BHATTACHARYYA, S.K.; AVASTHI, B.N. "One-step catalytic conversion of ethanol to butadiene in a fluidised bed". *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **2**(1), 45,1963.

- [26] BHATTACHARYYA, S.K.; SANYAL, S.K. "Kinetic study on mechanism of catalytic conversion of ethanol of butadiene". *J. Catal.* **7**,152,1967.
- [27] KITAYAMA, Y.; MICHISHITA, A.A. "Catalytic activity of fibrous clay mineral sepiolite for butadiene formation from ethanol ". *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **8**,401,1981.
- [28] LOPEZ, T.; GOMEZ, R.; LLANOS, M.E.; E. GARCIA-FIGUERO, A.; NAVARRETE, J.; LOPEZ-SALINAS, E. "On the surface basic properties of sulfated magnesia–silica sol–gel mixed oxides". *Materials Letters.* **39**,51,1999.
- [29] SAAVEDRA, A.; Catalisadores e Difração de Raios X In: 2º Curso Ibero Americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos,2001. p.562.
- [30] MOURA, L. F.; Acidez de Catalisadores por TPD de Amônia. In: 2º Curso Ibero Americano sobre caracterização de catalisadores e adsorventes. São Carlos, Universidade Federal de São Carlos,2001. p.562.
- [31] FREITAS, I.C. Conversão de Bioetanol em Acetato de Etila: Efeitos das Propriedades Eletrônicas do Metal e Estruturais dos Suportes nos Catalisadores Cu-Ag/ZrO₂ e Cu/ZrO₂/Al₂O₃. Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2014. Tese de doutorado, 173p.
- [32] MALISKA, A.M. Microscopia Eletrônica de Varredura. Santa Catarina, Universidade Federal de Santa Catarina,2003.p.97.
- [33] DA CRUZ, G.A. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise de Raio X Aplicada ao Estudo de Substitutos Ósseos. Programa de Pós-Graduação em Odontologia – Unicamp,2004. Dissertação de mestrado, 58p.
- [34] SHEN, W.; TOMPSETT,G.A.; XING,R.; CONNER JR,W.C.; HUBER,G.W. "Vapor phase butanal self-condensation over unsupported and supported alkaline earth metal oxides". *J. Catal.* **286**,248,2012.
- [35] D'SOUZA, L.; RICHARDS,R. " Synthesis of metal- oxide nanoparticles liquid-solid transformations".In:RODRÍGUEZ, J.A; FERNÁNDEZ-GARCIA,M. "Syntesis, properties and applications of oxide nanomaterials.Hoboken:John Wiley e Sons,2007. Cap 3,p.81-117.

[36] SHINOHARA, Y.; SATOZONO, H.; NAKAJIMA, T.; SUZUKI, S.; MISHIMA, S. *J. Chem. Software.* **4**, 41,1998.

[37] YANG, C., MENG.Z. "Bimolecular condensation of etanol to 1- butanol catalyzed by álcali cation zeolites". *Journal of Catalysis.* **142**,37,1993.

[38] NDOU, A.S., PLINT, N, COVILLE, N.J. "Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts ". *Applied Catalysis A.* **251**,337,2003.

ANEXOS

Tabela A.1- Conversão do etanol e seletividade aos produtos na transformação direta de etanol sobre os catalisadores MgO/AEROSIL misturados no moinho de bolas nos seus variados teores e nas temperaturas de 350°C a 500°C

Temperatura (°C)	Catalisador	X _{EtOH} (%)	Seletividade (%)					
			ETE	AcH	1,3- BUT	4HIDROX. 2-BUT	BOL	PROP
350°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	3,5	16,3	27,9	50,0	2,2	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	3,1	19,9	28,4	51,7	0,0	0,0	0,0
375°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	9,2	25,0	12,7	58,2	4,1	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	8,5	23,5	16,9	59,7	0,0	0,0	0,0
400°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	17,5	16,7	11,1	66,3	5,9	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	20,8	24,4	10,2	65,4	0,0	0,0	0,0
425°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	33,9	15,2	7,5	72,5	4,8	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	56,2	27,1	6,4	66,5	0,0	0,0	0,0
450°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	39,2	18,7	2,6	72,0	6,7	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	84,8	31,5	5,3	63,3	0,0	0,0	0,0
500°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	82,3	46,7	1,9	48,3	7,2	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	100	48,1	2,8	49,1	0,0	0,0	0,0

Nota: X: Conversão do etanol; ETE: eteno; AcH: acetaldeído; 1,3-BUT: butadieno; 4-HIDROX.2-BUT: 4-hidroxi 2-butanona; BOL: butanol e PROP: propanona

Tabela A.2- Conversão do etanol e seletividade aos produtos na transformação direta de etanol sobre os catalisadores MgO/SiO₂ misturados mecanicamente nos seus variados teores e nas temperaturas de 350°C a 500°C

Temperatura (°C)	Catalisador	X _{EtOH} (%)	Seletividade (%)					
			ETE	AcH	1,3- BUT	4HIDROX. 2-BUT	BOL	PROP
350°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	1,2	61,4	38,6	0,0	0,0	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	1,8	16,5	64,5	18,9	0,0	0,0	0,0
375°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	6,3	57,9	19,9	22,2	0,0	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	3,8	19,4	42,3	38,3	0,0	0,0	0,0
400°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	20,0	53,4	13,5	33,0	0,0	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	9,3	21,1	30,0	48,9	0,0	0,0	0,0
425°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	34,4	52,4	12,0	35,6	0,0	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	20,0	23,2	23,5	53,3	0,0	0,0	0,0
450°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	58,5	52,4	9,8	37,8	0,0	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	38,8	25,3	18,7	56,0	0,0	0,0	0,0
500°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	98,9	60,2	6,3	33,6	0,0	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	86,0	31,2	12,8	56,0	0,0	0,0	0,0

Nota: X: Conversão do etanol; ETE: eteno; AcH: acetaldeído; 1,3-BUT: butadieno; 4-HIDROX.2-BUT: 4- hidroxí 2 –butanona; BOL: butanol e PROP: propanona

Tabela A.3- Conversão do etanol e seletividade aos produtos na transformação direta de etanol sobre os catalisadores MgO/SiO₂ sintetizado pelo método sol-gel nos seus variados teores e nas temperaturas de 350°C a 500°C

Temperatura (°C)	Catalisador	X _{EtOH} (%)	Seletividade (%)			
			ETE	AcH	1,3- BUT	MEC
350°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	16,9	35,7	52,8	1,8	0,9
	MgO/SiO ₂ (5:1)	1,4	30,6	59,8	9,6	0,0
375°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	25,4	41,8	45,7	2,4	1,8
	MgO/SiO ₂ (5:1)	2,7	34,0	35,7	30,2	0,0
400°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	33,2	52,5	41,5	3,6	2,2
	MgO/SiO ₂ (5:1)	5,2	41,4	27,9	30,7	0,0
425°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	39,6	47,7	44,0	5,4	2,8
	MgO/SiO ₂ (5:1)	9,0	46,5	24,8	28,7	0,0
450°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	45,4	72,2	17,7	5,6	4,5
	MgO/SiO ₂ (5:1)	15,2	52,5	24,3	23,2	0,0
500°C	MgO/SiO ₂ (3:1)	52,8	81,4	9,5	4,2	5,1
	MgO/SiO ₂ (5:1)	36,4	50,2	33,5	16,4	0,0

Nota: X: Conversão do etanol; ETE: eteno; AcH: acetaldeído; 1,3-BUT: butadieno; MEC: 4- metil etil cetona

Tabela A.4- Conversão do etanol e seletividade aos produtos na transformação direta de etanol sobre os catalisadores MgO/SiO₂ misturados no moinho de bolas nos seus variados teores e nas temperaturas de 350°C a 400°C

Temperatura (°C)	Catalisador	X _{EtOH} (%)	Seletividade (%)					
			ETE	AcH	1,3-BUT	4-HIDROX. 2-BUT	BOL	PROP
350°C	MgO/SiO ₂ (1:1)	18,3	35,6	3,4	24,8	36,2	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (3:1)	7,8	13,9	31,1	46,8	8,2	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	5,7	12,3	28,7	59,0	0,0	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (7:1)	5,1	0,0	60,9	39,1	0,0	0,0	0,0
375°C	MgO/SiO ₂ (1:1)	30,2	47,5	2,7	20,6	29,3	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (3:1)	16,2	14,7	19,0	57,3	5,1	3,9	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	13,5	13,8	15,4	70,7	0,0	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (7:1)	6,8	8,7	37,0	44,0	10,3	0,0	0,0
400°C	MgO/SiO ₂ (1:1)	55,5	60,7	1,9	21,6	15,7	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (3:1)	31,7	16,2	14,2	62,6	4,2	2,6	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	30,5	15,5	9,9	74,9	0,0	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (7:1)	16,5	9,8	23,6	58,5	8,1	0,0	0,0

Nota: X:Conversão do etanol;
ETE:eteno;
AcH:acetaldeído;1,3-
BUT:butadieno; 4-HIDROX.2-
BUT:4- hidroxí 2 –butanona;
BOL:butanol e
PROP:propanona.

Tabela A.5- Conversão do etanol e seletividade aos produtos na transformação direta de etanol sobre os catalisadores MgO/SiO₂ misturados no moinho de bolas nos seus variados teores e nas temperaturas de 425°C a 500°C

Temperatura (°C)	Catalisador	X _{EtOH} (%)	Seletividade (%)					
			ETE	AcH	1,3-BUT	4-HIDROX. 2-BUT	BOL	PROP
425°C	MgO/SiO ₂ (1:1)	81,4	71,1	1,3	21,5	6,0	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (3:1)	55,7	18,6	11,7	64,3	3,0	2,4	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	56,7	17,7	7,2	74,7	0,0	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (7:1)	33,2	10,2	17,2	62,6	6,1	2,9	0,0
450°C	MgO/SiO ₂ (1:1)	96,6	77,2	1,1	20,5	1,2	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (3:1)	78,6	22,4	10,5	65,0	2,2	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	90,3	23,8	6,8	69,5	0,0	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (7:1)	54,4	11,4	14,6	66,6	3,6	2,8	0,0
500°C	MgO/SiO ₂ (1:1)	100	84,1	0,9	15,0	0,0	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (3:1)	100	38,2	6,7	52,6	2,5	0,0	0,0
	MgO/SiO ₂ (5:1)	100	37,6	4,5	57,0	0,0	0,0	0,9
	MgO/SiO ₂ (7:1)	97	17,0	10,2	68,7	1,8	1,8	0,5

Nota: X:Conversão do etanol; ETE:eteno; AcH:acetaldeído;1,3-BUT:butadieno; 4-HIDROX.2-BUT:4- hidroxi 2 -butanona; BOL:butanol e PROP:propanona.

Tabela A.6- Conversão do etanol e seletividade aos produtos na transformação direta de etanol sobre os catalisadores MgO/CaO/SiO₂ misturados no moinho de bolas nos seus variados teores e nas temperaturas de 350°C a 400°C

Temperatura (°C)	Catalisador	X _{EtOH} (%)	Seletividade (%)					
			ETE	AcH	1,3- BUT	4-HIDROX. 2-BUT	BOL	PROP
350°C	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,1:1)	20,5	9,1	3,2	46,0	41,7	0,0	0,0
	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,05:1)	29,1	10,2	4,1	52,6	33,2	0,0	0,0
	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,01:1)	23,5	12,1	0,0	40,1	47,8	0,0	0,0
375°C	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,1:1)	28,0	15,0	3,6	30,9	50,5	0,0	0,0
	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,05:1)	43,9	15,6	4,5	47,6	32,3	0,0	0,0
	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,01:1)	37,5	20,1	1,8	28,4	49,7	0,0	0,0
400°C	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,1:1)	41,7	20,7	4,0	30,9	44,5	0,0	0,0
	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,05:1)	62,0	20,4	5,6	50,5	23,5	0,0	0,0
	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,01:1)	54,1	27,5	2,3	30,5	39,6	0,0	0,0

Nota: X: Conversão do etanol; ETE: eteno; AcH: acetaldeído; 1,3-BUT: butadieno; 4-HIDROX.2-BUT: 4- hidroxí 2 –butanona; BOL: butanol e PROP: propanona

Tabela A.7- Conversão do etanol e seletividade aos produtos na transformação direta de etanol sobre os catalisadores MgO/CaO/SiO₂ misturados no moinho de bolas nos seus variados teores e nas temperaturas de 425°C a 500°C

Temperatura (°C)	Catalisador	X _{EtOH} (%)	Seletividade (%)					
			ETE	AcH	1,3- BUT	4-HIDROX. 2-BUT	BOL	PROP
425°C	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,1:1)	59,5	28,6	4,9	34,5	32,1	0,0	0,0
	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,05:1)	84,5	27,2	5,7	55,4	11,6	0,0	0,0
	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,01:1)	75,2	39,3	2,7	36,1	21,9	0,0	0,0
450°C	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,1:1)	78,5	37,8	5,4	40,2	16,7	0,0	0,0
	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,05:1)	96,0	30,6	5,3	58,0	6,1	0,0	0,0
	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,01:1)	90,7	49,0	3,5	40,5	6,9	0,0	0,0
500°C	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,1:1)	100	49,6	3,3	43,7	2,1	0,0	1,2
	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,05:1)	100	37,8	2,1	54,8	2,6	0,0	2,7
	MgO/CaO/SiO ₂ (5:0,01:1)	99,7	53,2	0,8	40,9	2,1	0,0	2,9

Nota: X: Conversão do etanol; ETE: eteno; AcH: acetaldeído; 1,3-BUT: butadieno; 4-HIDROX.2-BUT: 4- hidroxí 2 –butanona; BOL: butanol e PROP: propanona

Tabela A.8- Conversão do etanol e seletividade aos produtos na transformação direta de etanol sobre os catalisadores MgO/SrO/SiO₂ misturados no moinho de bolas nos seus variados teores e nas temperaturas de 350°C a 400°C

Temperatura (°C)	Catalisador	X _{EtOH} (%)	Seletividade (%)					
			ETE	AcH	1,3- BUT	4-HIDROX. 2-BUT	BOL	PROP
350°C	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,1:1)	22,7	13,2	2,6	38,9	45,3	0,0	0,0
	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,05:1)	30,4	13,0	6,3	36,0	44,8	0,0	0,0
	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,01:1)	24,1	13,1	1,8	38,4	46,7	0,0	0,0
375°C	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,1:1)	42,0	19,8	2,4	36,6	41,2	0,0	0,0
	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,05:1)	45,4	17,8	6,5	38,0	37,7	0,0	0,0
	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,01:1)	39,6	20,2	2,0	32,2	45,6	0,0	0,0
400°C	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,1:1)	57,5	25,8	2,7	39,3	32,2	0,0	0,0
	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,05:1)	66,9	24,8	6,9	43,1	25,2	0,0	0,0
	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,01:1)	56,3	26,9	2,3	34,7	36,1	0,0	0,0

Nota: X: Conversão do etanol; ETE: eteno; AcH: acetaldeído; 1,3-BUT: butadieno; 4-HIDROX.2-BUT: 4- hidroxí 2 –butanona; BOL: butanol e PROP: propanona

Tabela A.9- Conversão do etanol e seletividade aos produtos na transformação direta de etanol sobre os catalisadores MgO/SrO/SiO₂ misturados no moinho de bolas nos seus variados teores e nas temperaturas de 425°C a 500°C

Temperatura (°C)	Catalisador	X _{EtOH} (%)	Seletividade (%)					
			ETE	AcH	1,3- BUT	4-HIDROX. 2-BUT	BOL	PROP
425°C	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,1:1)	77,9	34,1	3,7	44,3	17,8	0,0	0,0
	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,05:1)	85,8	32,2	6,9	47,4	13,5	0,0	0,0
	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,01:1)	75,7	35,8	2,6	41,1	20,4	0,0	0,0
450°C	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,1:1)	92,5	40,4	4,0	48,5	7,1	0,0	0,0
	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,05:1)	98,3	37,6	5,1	51,2	6,1	0,0	0,0
	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,01:1)	90,5	43,2	3,5	45,0	8,4	0,0	0,0
500°C	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,1:1)	100	51,1	2,0	44,0	1,5	0,0	1,3
	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,05:1)	100	44,6	1,3	46,9	3,0	0,0	4,3
	MgO/SrO/SiO ₂ (5:0,01:1)	100	50,2	1,5	44,0	2,5	0,0	1,8

Nota: X: Conversão do etanol; ETE: eteno; AcH: acetaldeído; 1,3-BUT: butadieno; 4-HIDROX.2-BUT: 4- hidroxí 2 –butanona; BOL: butanol e PROP: propanona

Anexo B

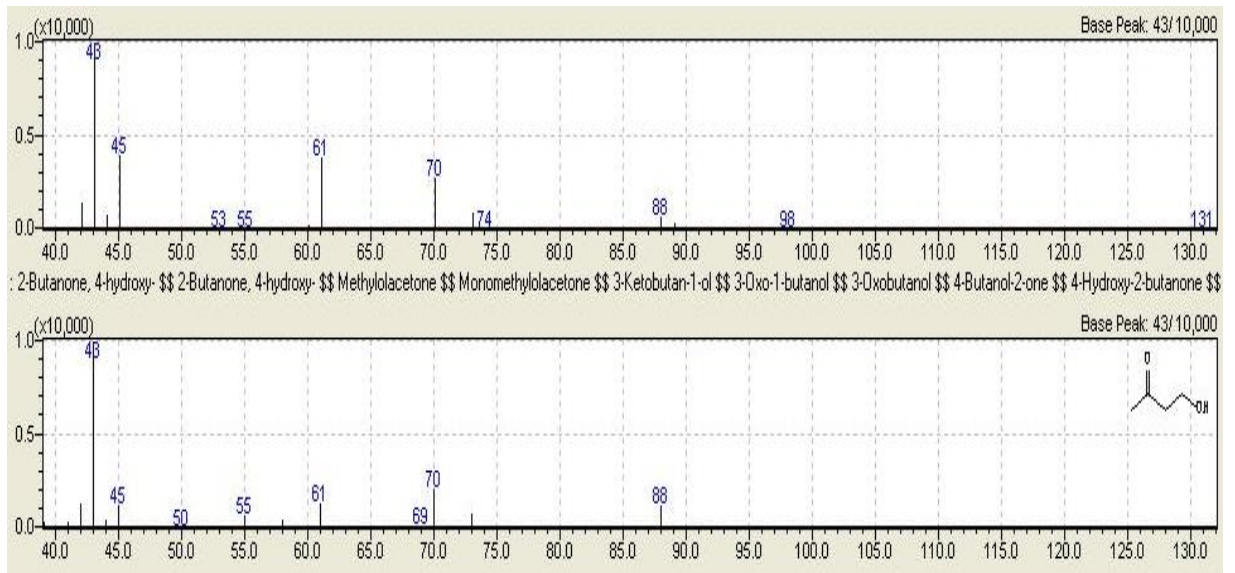


Figura B.1 Espectro de massas da molécula 4-hidroxi 2-butanona