



PRODUÇÃO DE CETONAS A PARTIR DO ETANOL SOBRE ÓXIDOS MISTOS

Clarissa V. Pino¹, Nilson R. Marcílio, Oscar. W. P. Lopez

¹ Grupo de Reatores, Cinética e Catálise
Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
R. Eng. Luis Englert, s/n. Campus Central. CEP: 90040-040 - Porto Alegre - RS - BRASIL,
E-MAIL: nilson@enq.ufrgs.br

Palavras Chaves: Etanol, Cetonas e Óxidos Mistos.

Resumo: A acetona é obtida industrialmente como co-produto na produção do fenol pela rota do cumeno. Entretanto a produção de fenol, por esta rota, poderá ser substituída futuramente pela oxidação catalítica do benzeno. Por outro lado, a produção de metil etil cetona (MEK) é realizada por desidrogenação do sec-butanol, que por sua vez é obtido por hidrólise ácida de butenos. Ambos os processos necessitam de várias etapas para a obtenção do produto final, sendo então, passíveis de serem substituídos por processos mais simples e menos agressivos ao ambiente. Sendo assim, e tendo em vista que o Brasil é um grande produtor de biomassa, o objetivo deste trabalho é o estudo da obtenção de cetonas a partir do etanol, em uma única etapa fazendo uso de catalisadores óxidos mistos. Para este fim foram preparados, dois grupos de catalisadores à base de Cu, Zn, Mg, Al e Fe, um grupo contendo CuZnMgAl, e outro grupo contendo ZnMgFe. Os catalisadores foram preparados pelo método de co-precipitação contínua a partir das soluções de nitratos dos metais e carbonato de potássio como precipitante. A precipitação foi realizada em um reator CSTR com pH e temperatura constantes. O precipitado foi cristalizado, filtrado a vácuo, seco a 80°C, calcinado e reduzido a 400°C. As amostras foram caracterizadas por XRD, área BET, termogravimetria e TPR. Os ensaios catalíticos foram realizados em um micro-reator tubular de leito fixo. A alimentação de etanol e água foi realizada através de bombas dosadoras tipo seringa. Os gases foram alimentados utilizando-se controladores de fluxo mássico e os produtos foram analisados por cromatografia gasosa em linha. Os catalisadores foram avaliados no mesmo intervalo de temperatura, mantendo-se os demais parâmetros constantes. Para amostras selecionadas foram verificadas a influência do pré-tratamento com H₂, da razão de alimentação água-etanol e do tempo de residência, por ultimo foi realizado o teste de estabilidade. Os resultados indicam uma maior seletividade para cetonas sobre os catalisadores de CuZnMgAl a 300°C. Para os catalisadores sem cobre, verificou-se que o aumento da razão Zn/Mg diminui a área superficial e a atividade. Enquanto que o aumento da razão M^{II}/M^{III} resulta em um aumento da área superficial e da atividade catalítica. Observou-se também que o pré-tratamento com H₂, o aumento do tempo de residência e a adição de água favorecem a seletividade para acetona. Comparando os dois grupos de catalisadores verificou-se que os catalisadores com cobre apresentam maior seletividade e conversão para acetona, no entanto não apresentam estabilidade térmica.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a acetona é produzida como co-produto da produção de fenol pela “rota do cumeno”, a qual utiliza ácido sulfúrico e gera peróxidos. A produção de fenol poderá ser substituída pela oxidação catalítica do benzeno produzindo somente fenol, deixando assim de ser

produzido acetona. Por outro lado à produção de metil etil acetona (MEK) é realizada por desidrogenação do sec-butanol, que por sua vez é obtido por hidrólise ácida de butenos.

Ambos os processos utilizam ácidos e requerem de várias etapas para a obtenção do produto final sendo, portanto, passíveis de serem substituídos por

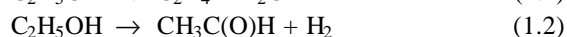
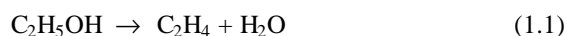


Oktober Fórum 2005 – PPGEQ

processos mais simples e menos agressivos ao meio ambiente.

A obtenção de cetonas em uma única etapa a partir do etanol é uma alternativa interessante, considerando-se que o etanol é um produto renovável e obtido por fermentação da biomassa, onde o Brasil é um grande produtor.

O etanol pode sofrer desidratação e desidrogenação, segundo as equações (1.1) e (1.2), obtendo-se eteno e acetaldeído respectivamente. O acetaldeído é um intermediário para a obtenção de outros produtos como: acetona, metil etil cetona (MEK), acetato de etila, éter etílico, butanol, ácido acético e outros. (1-6)



Alguns estudos das reações do etanol sobre óxidos mistos, propõem diversos mecanismos reacionais, onde é possível obter acetona e metil etil cetona a partir do etanol em uma única etapa. (11, 13, 27, 25, 28)

A reação de vapor do etanol para obtenção de acetona, está representada na equação 1.3.



De acordo com Stull et al., 1969 a energia livre de Gibbs para esta reação é positiva a 25°C e igual a $\Delta G^\circ = 4.34 \text{ Kcalmol}^{-1}$, mas o ΔG° torna-se negativo entre 200°C e 450°C, ($\Delta G^\circ = -7,58$ and $-25,66 \text{ kcalmol}^{-1}$) sendo a reação termodinamicamente favorecida neste intervalo de temperatura. Portanto convém realizar os testes catalíticos nesta faixa de temperatura favorecendo a reação desejada.

Neste contexto o trabalho tem como objetivo o estudo da produção de cetonas em uma única etapa a partir do etanol sobre catalisadores óxidos contendo os metais Cu, Zn, Mg, Al ou Fe.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação dos catalisadores

Inicialmente foram preparados dois catalisadores equimolares de $\text{ZnMgM}^{\text{III}}$ ($\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}$ e Fe). Posteriormente foi preparada uma série de catalisadores a base de ZnMgFe , esta série foi subdividida em duas partes, onde primeiro manteve-se a proporção de $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ constante e Zn/Mg variável; posteriormente manteve-se a razão Zn/Mg constante variou-se à proporção $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$. (tab.3.1).

Outro grupo de catalisadores, contendo CuZnMgAl foi preparado, este grupo foi subdividido em três: a) variando o teor de Cu e as proporções $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ e Zn/Mg constante; b) mantendo a proporção Zn/Mg constante e variando $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ e c) variando a razão Zn/Mg e mantendo $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$ constante. (tab. 3.3)

Os precursores foram preparados pelo método de co-precipitação contínua dos nitratos dos sais metálicos com carbonato de potássio, como agente precipitante. O processo foi realizado a 60°C e $\text{pH}=8,0$, em um reator CSTR encamisado mantendo-se o nível constante. O precipitado obtido foi cristalizado por um período de 1 hora, filtrado e seco em estufa por 12 horas a 80°C, moído e peneirado.

As amostras foram calcinadas com fluxo de 100mL/min de ar sintético por 20 horas a 400°C. As amostras com cobre foram reduzidas com fluxo de 50mL/min de hidrogênio e 50mL/min de nitrogênio a 350°C por 2h. A amostra $\text{ZnMgFe}_{33/33/33}$ foi reduzida a 400°C por 2h com fluxo de 80mL/min de hidrogênio.

2.2 Caracterização das amostras

As estruturas dos compostos obtidos foram determinadas por difração de raios-X, pelo método do pó, para as amostras calcinadas e reduzidas, em um difratômetro modelo Siemens D5000, com radiação $\text{K}\alpha$ do Cu utilizando-se multicromador de grafite e filtro de níquel.

A determinação da área superficial foi realizada pelo método BET de isoterma de adsorção de N_2 em um aparelho modelo Micromeritics.

As curvas termogravimétricas e de análise térmica diferencial (TGA-DTA) foram feitas em termobalança modelo SDQ 600, para as amostras não calcinadas, com taxa de aquecimento de 10°/min, com fluxo de 100mL/min de nitrogênio. As curvas de redução à temperatura programada (TPR) também foram obtidas no mesmo aparelho, com fluxo de 10mL/min de hidrogênio e 90mL/min de nitrogênio, utilizando-se amostra calcinada.

2.3 Ensaios Catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados utilizando-se uma massa de 0,2g de catalisador, com fluxo de 80mL/min de N_2 em um micro-reator tubular de leito fixo, aquecido por um forno elétrico com controlador digital de temperatura. A alimentação dos reagentes líquidos no reator foi por meio de bombas dosadoras tipo seringa, e a dos



Oktober Fórum 2005 – PPGEQ

gases através de controladores de fluxo mássico. Os produtos de reação foram analisados em um cromatografo Varian 3600 Cx, acoplado em linha ao reator, utilizando-se detector FID e nitrogênio como gás de arraste.

Os ensaios catalíticos foram realizados na faixa de temperatura entre 250°C e 350°C, com intervalos de 25°C. Para as amostras selecionadas foram realizados testes para avaliar a influência das condições operacionais como tempo de residência, composição na alimentação, estabilidade térmica e o pré-tratamento com hidrogênio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização

Os resultados para área superficial das amostras calcinadas do grupo contendo ZnMgM^{III}, estão

Tabela 3.1 - Composição nominal dos catalisadores com ZnMgM^{III} (M^{III}= Fe, Al) e os resultados obtidos para área superficial (S_{BET}), conversão do etanol (%) e seletividade para acetona (Sel.Act) (%) à 350°C.

Amostra	Composição Nominal (%)			Zn/Mg	M ^{II} /M ^{III}	$S_{BET}(m^2/gcat)$	Conversão	Sel.Act
	Zn	Mg	M ^{III}					
Z22M44	22,2	44,4	33,3 Fe	0,5	2	178,6	20,6	3,21
Z44M22	44,4	22,2	33,3 Fe	2	2	157	17,8	11,7
Z55M11	55,5	11,1	33,3 Fe	5	2	65	13,1	14,76
Z25M25	25	25	50 Fe	1	1	61	9,9	12,59
Z33M33	33,3	33,3	33,3 Fe	1	2	87,7	10,8	13,1
Z40M40	40	40	20 Fe	1	4	169,5	33,4	5,14
ZMA33	33,3	33,3	33,3 Al	1	2	-	25,6	0,6

A Fig.3.1 representa as curvas termogravimétricas para o precursor Z33M33. Observa-se nas curvas de TGA, duas regiões referentes à perda de massa da amostra. A primeira inicia-se a 56°C e a segunda a 200°C, aproximadamente. Após concluída a decomposição térmica, observa-se uma perda de massa em torno de 35%, estando de acordo com os resultados típicos obtidos para hidrotalcitas. O primeiro pico no DTA é referente à perda de água da intercamada, confirmada pelo pico endotermico a 88°C. O segundo pico corresponde à perda de massa decorrente da decomposição das hidroxilas e do carbonato intercalado, confirmado pela perda endotermica a 335°C no DTA.

Os perfis de TGA-DTA para as amostras CZ25M25A (X), CZ30M20A (O) e CZ20M20A (-), são mostradas na figura 3.2.

Observando-se os perfis verifica-se a presença de três picos, sendo os dois primeiros típicos de

apresentados na tabela 3.1, assim como os resultados para a conversão do etanol e seletividade para acetona a 350°C. Para uma razão M^{II}/M^{III} constante, observa-se que à medida que diminui a razão Zn/Mg, aumenta área superficial e a conversão para etanol. Este incremento na área superficial é atribuído ao aumento de magnésio nas amostras, uma vez que o óxido de magnésio puro apresenta área superficial elevada comparada com os óxidos puros dos demais elementos (Zn e Fe) (11, 12, 16, 21).

Para uma razão Zn/Mg constante, à medida que aumenta a razão M^{II}/M^{III} aumenta a área superficial e a conversão do etanol, o que pode ser atribuído à diminuição da quantidade de ferro nas amostras. (6, 5, 17)

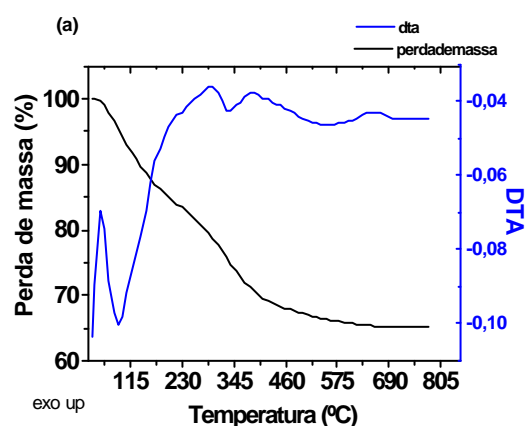


Fig. 3.1 – TGA-DTA para o precursor Zn33M33.

hidrotalcitas. O primeiro pico inicia-se em torno de 55°C, o segundo em torno de 190°C e o terceiro em torno de 515°C para ambas as amostras. O terceiro



Oktober Fórum 2005 – PPGEQ

pico pode ser associado à presença de uma fase oxidada correspondente ao magnésio, a 585°C, 572°C

e 595°C, para as amostras CZ25M25A, CZ30M20A e CZ20M20A respectivamente. (4, 29).

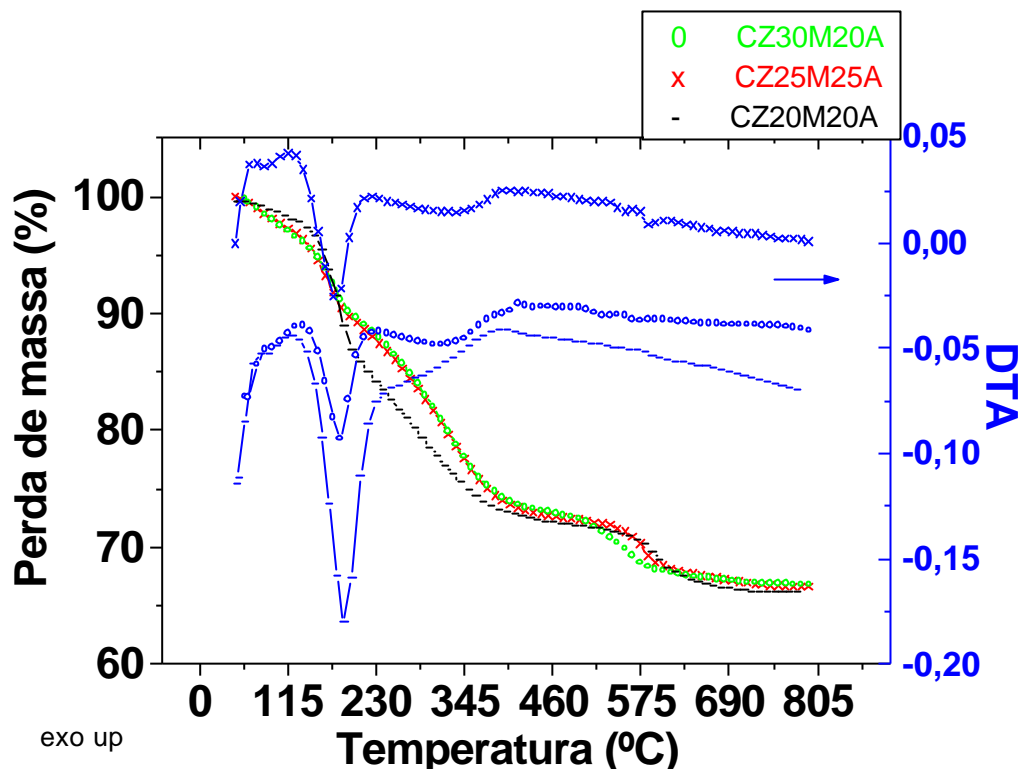


Figura 3.2 – TGA-DTA para os precursores, CZ25M25A (X), CZ30M20A (O) e CZ20M20A (-).

As Figs. 3.3 e 3.4 mostram os resultados de redução à temperatura programada (TPR).

O perfil de TPR para a amostra Z33M33 calcinada a 400°C está apresentado na Fig.3.3 Verifica-se a presença de dois picos ao redor de 450°C e 550°C, correspondendo a duas fases de redução da espécie férrea. Os resultados sugerem que o primeiro pico a 450°C corresponda à redução da espécie férrea, indicando uma redução sucessiva formando Fe_3O_4 , MgF_2O_4 e $Zn F_2O_4$ e FeO . O segundo pico indica a redução da espécie FeO para ferro metálico (Fe^0) a 55°C. (1, 5, 6, 17, 21,26)

Os perfis de TPR para as amostras C20Z25M25A, C30Z20M20A e C40Z15M15A estão apresentados na Fig.3.4. Pode-se observar que as três amostras apresentam perfis semelhantes, pois apenas diferem entre si pelos percentuais dos elementos metálicos. Os perfis apresentam um pico em torno de 330°C que corresponde à redução do Cu^{+2} , observa-se que as três amostras são praticamente reduzidas em um único processo. No

entanto a amostra C40Z15M15A apresenta um segundo pico intenso a 376°C, que pode ser atribuído à redução do cobre dissolvido em ZnO e MgO .

Para a amostra Z33M33 foram obtidos difratogramas de raios-X, apresentados na Fig. 3.5 para o precursor, amostra calcinada, amostra reduzida e amostra após a reação. Observa-se a ausência de picos, para o precursor, mostrando que o precipitado formado foi amorfo.

Para a amostra calcinada foram detectados picos referentes ao ZnO . O difratograma para a amostra reduzida mostra picos correspondentes ao ferro metálico, FeO e Fe_3O_4 .(6, 21) Observa-se também que a redução da amostra promove uma segregação parcial do ZnO , evidenciada pelo aumento da intensidade dos picos correspondentes. O difratograma para a amostra pós-teste indica que o ferro metálico sofre oxidação para FeO durante a reação, verificado pela ausência do pico



10 anos

correspondente ao ferro metálico e o aumento da intensidade do pico correspondente ao FeO. (5, 15)

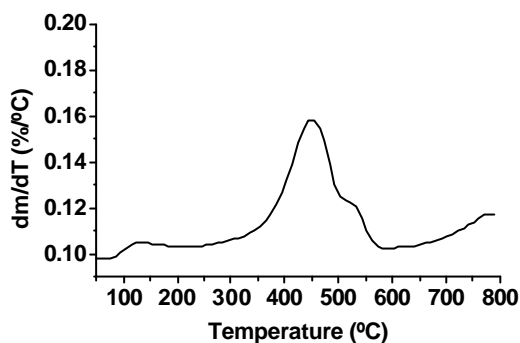


Fig.3.3 - TPR para a amostra calcinada Z33M33.

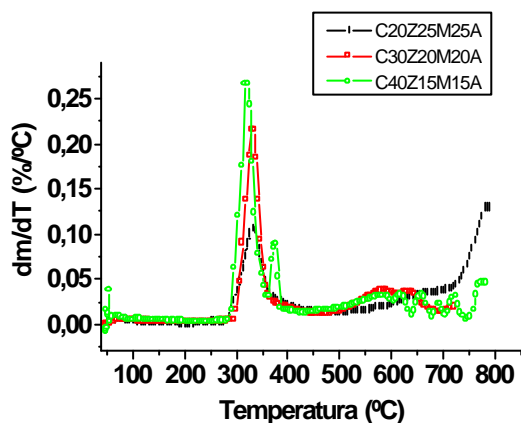


Fig.3.4 - TPR para a amostra C20Z25M25A, C30Z20M20A e C40Z15M15A.

3.2 Testes Catalíticos

3.2.1) Ensaios realizados para catalisadores sem cobre.

Observando-se a tabela 3.1 nota-se uma diferença significativa de atividade e seletividade para acetona, em função do metal trivalente. Embora o catalisador com alumínio apresente maior conversão do etanol, este não foi seletivo para acetona.

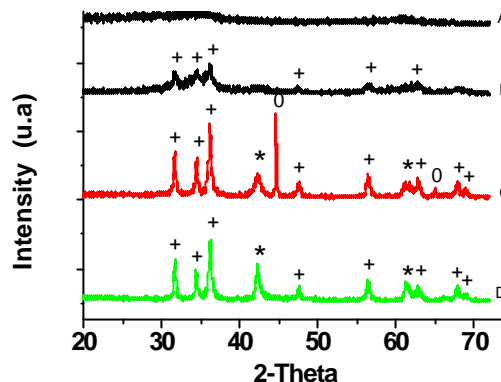


Fig3.5 - XRD para o precursor (A), amostra calcinada (B), amostra reduzida (C) amostra pós-teste (D), toda as amostras são referentes ao catalisador Z33M33.

Para uma razão M^{II}/M^{III} constante, nota-se que o aumento da razão Zn/Mg resulta na diminuição da conversão do etanol e ao mesmo tempo obtém-se um aumento da seletividade para acetona.

Em função dos resultados para conversão do etanol e seletividade para acetona escolheu-se a amostra Zn33Mg33Fe33 para o estudo do pré-tratamento com hidrogênio e das condições de operação do reator.

3.2.1.1) Influência do Pré-Tratamento

Para o catalisador Zn33M33, observa-se na Fig3.6, que a amostra reduzida apresenta maior atividade e é mais seletiva para a reação de desidrogenação uma vez que apresenta maior seletividade para acetona. Tendo-se em vista os resultados de XRD e TPR, o aumento da atividade para a conversão do etanol, para o catalisador reduzido, pode ser atribuído à presença das fases FeO, Fe₃O₄. Por outro lado, a diferença na seletividade para acetona pode ser relacionada à presença de ferro metálico e óxido de zinco segregado (14, 23, 24) na amostra reduzida.



Oktober Fórum 2005 – PPGEQ

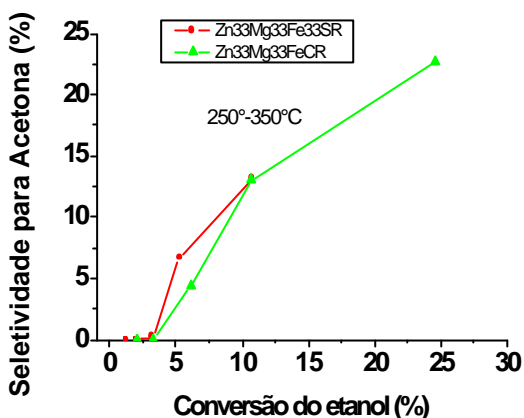


Fig.3.6 - Seletividade para acetona (%) versus Conversão do etanol (%) para as amostras sem cobre.

A tabela 3.2 mostra a conversão do etanol, e seletividade para os principais produtos de reação obtidos com a amostra reduzida para os testes realizados entre 250°C e 350°C.

Verifica-se que o acetaldeído é o principal produto de reação e que a seletividade diminui com o aumento de temperatura, ao mesmo tempo em que aumenta a seletividade para acetona e MEK. Indicando que o acetaldeído é intermediário de reação para a obtenção destes produtos.

Uma vez que os resultados mostram também que altas temperaturas de reação favorecem a formação de cetonas, adotou-se a temperatura de 400°C para estudar a influência das condições operacionais.

3.2.1.2) Influência do Tempo de Residência

A Fig 3.7 apresenta os resultados para conversão do etanol, seletividade para acetaldeído, acetona e MEK, em função do tempo de residência. Nota-se um aumento linear da atividade catalítica, com o aumento do tempo de residência, alcançando 51%

de conversão do etanol. Além disso, verifica-se que o catalisador é bastante seletivo para a reação de desidrogenação.

Observa-se que o aumento do tempo de residência favorece a formação de acetona, com um aumento expressivo de seletividade, acompanhado de uma diminuição da seletividade para acetaldeído. No entanto verifica-se que a seletividade para MEK independe do tempo de residência, indicando mecanismos diferentes para a formação de acetona e MEK. (3, 22)

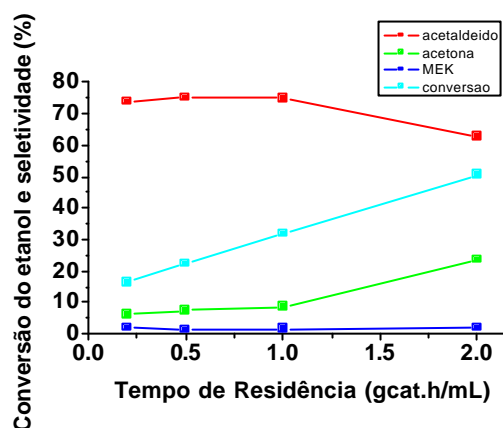


Fig3.7- Conversão do etanol e seletividade para acetaldeído, acetona e MEK (%) versus tempo de residência (gcat.h/mL) a 400°C.

3.2.1.3) Influência da Composição na alimentação

A Fig. 3.8 apresenta os resultados para conversão do etanol e seletividade para acetaldeído, acetona e MEK, em função da razão molar de alimentação água/etanol.

TABELA 3.2 – Seletividade (%) para os principais produtos obtidos na reação entre 250°C-350°C, com catalisador Z33M33 reduzido.

Temperatura (°C)	Metano	Eteno	Etano	Acetaldeído	Acetona	MEK	Acetato de Etila	Outros
250	0	6,8	0	93,2	0	0	0	0
275	7,07	7,7	0	92,3	0	0	0	0
300	5,00	5,0	0,9	88	4,3	0	0	1,8
325	3,70,8	3,7	1,0	80,9	13,0	0	0,3	0,3
350	3,81,2	3,8	1,6	64,3	22,7	3,0	2,90	0,5



Observa-se que a conversão diminui com a adição de água, porém praticamente independe da quantidade de água alimentada. Verifica-se também que a seletividade para acetona é influenciada favoravelmente pela quantidade de água até a razão água/etanol igual a 2, podendo ser atribuído à reação do etanol com vapor de água.

Para uma razão molar água/etanol igual a 5, tem-se um rendimento em torno de 24%, o que poderia ser melhorado com o aumento do tempo de residência ou ainda com um reciclo da corrente de saída do reator para aumentar a conversão do acetaldeído à acetona.

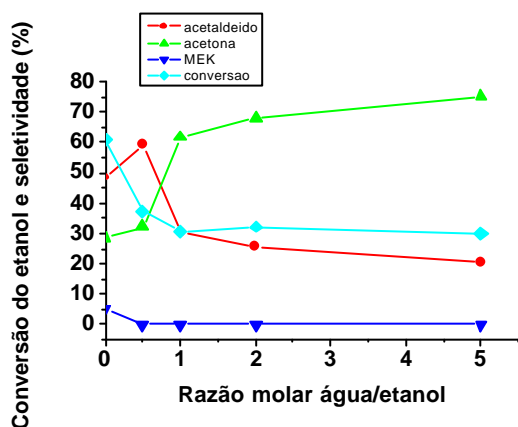


Fig. 3.8- Conversão do etanol e seletividade para acetaldeído, acetona e MEK (%) versus razão molar água/etanol a 400°C.

3.2.1.4) Estabilidade Térmica

A Fig. 3.9 apresenta os resultados do teste realizado a 400°C para verificar a estabilidade do catalisador. Observa-se que o catalisador manteve-se estável por um período de 11h, pois a conversão permaneceu, neste período, praticamente constante. Verifica-se que o catalisador é bastante seletivo para a reação de desidrogenação, em função dos valores de seletividade para acetaldeído e acetona.

3.2.2) Ensaios realizados para o grupo de catalisadores contendo cobre.

Para o grupo de catalisadores contendo cobre, constituídos de CuZnMgAl, são apresentados na tabela 3.3 as composições nominais das diversas amostras preparadas e os resultados obtidos de conversão do etanol (%) e seletividade para acetona (%) a 325°C.

Inicialmente, determinou-se a composição de cobre mais adequada, fixando-se a composição de alumínio. Os resultados dos ensaios catalíticos

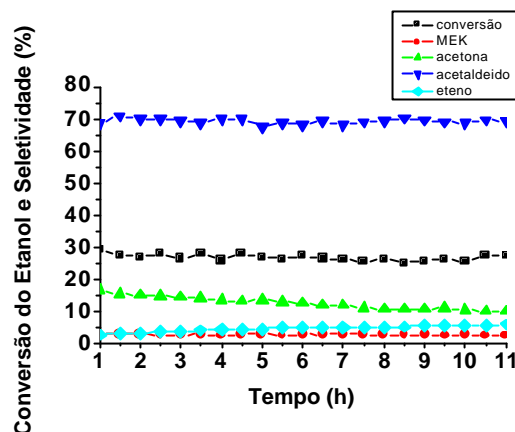


Fig. 3.9 - Conversão do etanol e seletividade para acetaldeído, acetona e MEK (%) versus tempo de reação (h) a 400°C.

(tab.3.3), mostram que a 325°C obteve-se conversão elevada do etanol e altas seletividade para acetona.

Nota-se que as conversões do etanol, para estes catalisadores, praticamente não se altera em função do conteúdo de cobre, entretanto o catalisador mais seletivo para acetona foi o catalisador que contém 30% de cobre.

Foram então realizados ensaios de atividade para o subgrupo onde manteve-se a razão Zn/Mg constante e variou-se a razão M^{II}/M^{III} , fixando-se o cobre em 30%, com a finalidade de determinar a composição ideal de Al. Para este subgrupo, pode-se verificar na tabela 3.3 que à medida que aumenta o percentual de alumínio a seletividade para acetona diminui, enquanto que a conversão do etanol praticamente mantém-se constante a 325°C. Sendo assim determinou-se a composição ideal de Al, como sendo de 20% para os catalisadores contendo 30% de cobre.

Finalmente determinou-se a composição de Zn e Mg, onde para isto, manteve-se a proporção M^{II}/M^{III} e variou-se a proporção Zn/Mg, para os catalisadores contendo 30% de cobre e 20% de alumínio, já previamente determinados.

A Fig.3.10 mostra os resultados de seletividade para acetona e conversão do etanol em função da temperatura de reação, para determinar a melhor relação Zn/Mg.

Observa-se que para a temperatura de 325°C o catalisador mais seletivo foi CZ25M25A, no



Oktober Fórum 2005 – PPGEQ

entanto verifica-se que a seletividade para acetona a partir deste ponto diminui expressivamente, então optou-se trabalhar em uma temperatura menor, de 300°C, sendo que para esta temperatura o catalisador CZ30M20A o mais seletivo para acetona.

Nota-se que os catalisadores com cobre apresentam maior atividade catalítica e seletividade para acetona, comparado com as amostras sem cobre, no entanto não apresentam estabilidade térmica a temperaturas elevadas, desativando a partir de 300°C, enquanto que a amostra sem cobre

(Z33M33), embora apresente baixa seletividade inicial, esta tende a aumentar com a temperatura. Isto evidencia que a desativação dos catalisadores contendo cobre está relacionada à sinterização do cobre metálico, que é o elemento ativo do sistema catalítico, com o aumento da temperatura, levando a uma diminuição da atividade catalítica devido à perda de área superficial, resultante da exposição do catalisador a elevadas temperaturas.

Tabela 3.3. Composição nominal dos catalisadores com CuZnMgAl e os resultados obtidos para conversão do etanol (%) e seletividade para acetona (Sel.Act) (%) e temperatura de reação (Temp.)

Amostra	Composição Nominal (%)						Conversão	Sel.Act	Temp.
	Cu	Zn	Mg	Al	M ^{II} /M ^{III}	Zn/Mg			
C20Z25M25A	20	25	25	30	2,33	1	95,7	8,70	325
C30Z20M20A	30	20	20	30	2,33	1	96,1	18,52	325
C40Z15M15A	40	15	15	30	2,33	1	96,8	14,45	325
CZ25M25A	30	25	25	20	4,0	1	97,0	21,07	325
CZ20M20A	30	20	20	30	2,33	1	96,5	16,99	325
CZ15M15A	30	15	15	40	1,5	1	94,1	7,52	325
CZ30M20A	30	30	20	20	4,0	1,5	96,5	16,99	325
CZ25M25A	30	25	25	20	4,0	1	97,0	21,07	325
CZ20M30A	30	20	30	20	4,0	0,67	74,5	7,08	325

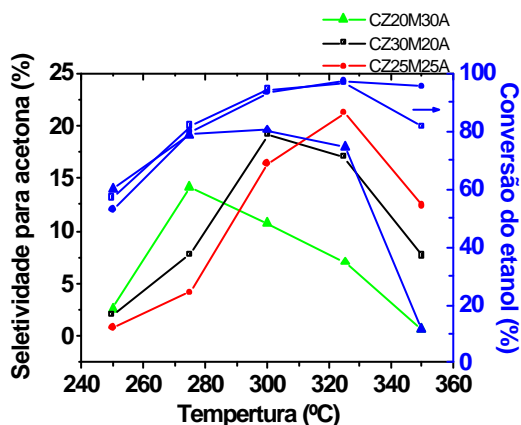


Fig 3.10 - Seletividade para acetona e conversão do etanol (%) versus temperatura de reação (°C).

A seletividade para MEK está mostrada na Fig. 3.11, observa-se que a seletividade diminui a partir de 325°C para os catalisadores CZ30M20A e CZ25M25A, e a 275°C para o catalisador CZ20M30A. Nota-se que o catalisador CZ30M20A

também foi o mais seletivo para MEK chegando a 9% de seletividade a 300°C. Verifica-se, assim como para a acetona, que a seletividade para MEK diminui em função da perda de atividade dos catalisadores com o aumento da temperatura, pois observa-se que a seletividade para MEK diminui acompanhando a perda de atividade catalítica para etanol.

Em função dos resultados obtidos para a conversão do etanol e seletividade para ambas cetonas (acetona e MEK), escolheu-se o catalisador CZ30M20A para estudar as condições operacionais. A temperatura de 300°C foi escolhida para evitar a desativação do catalisador do conteúdo de água em função da perda de atividade catalítica.

3.2.2.1) Influência da composição na alimentação

A influência da composição na alimentação para o catalisador CZ30M20A a 300°C, está apresentada na tabela 3.4.

Nota-se uma diminuição na conversão do etanol e na seletividade para acetona e MEK com a adição de água, embora esta favoreça termodinamicamente a reação para obtenção de acetona (eq. 1.3).



Oktober Fórum 2005 – PPGEQ

No entanto verifica-se que quando deixou-se de adicionar água ao reator a conversão voltou a assumir valores elevados, assim como a seletividade para acetona e MEK. Isto mostra que o catalisador é sensível à adição de água, podendo estar ocorrendo a reoxidação do cobre.

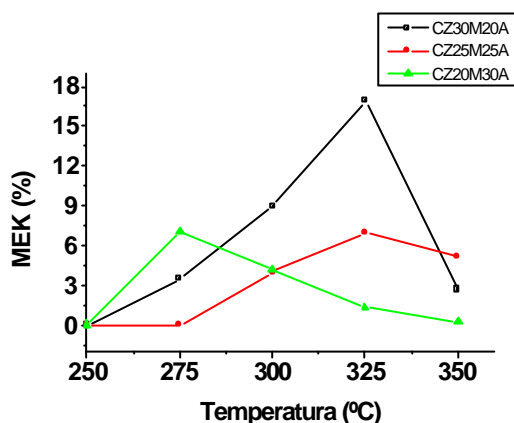


Fig. 3.11 - Seletividade para MEK (%) versus temperatura de reação (°C).

Tabela 3.4 – Conversão do etanol e seletividade (%) para os principais produtos de reação para vazão de água (mL/h) variáveis a 300°C.

Q _{água}	X	Acetald.	Acetona	MEK
0	89,7	77,23	14,96	16,32
0,2	82,3	86,74	1,60	11,45
0	91,1	81,57	9,13	7,13
0,06	80,4	92,30	2,41	5,21
0,12	78,2	91,54	1,60	6,67
0,24	76,8	90,45	1,02	8,21

Q_{água}= vazão de água X= conversão do etanol; Acetald.= acetaldeído.

3.2.2.2) Teste de Estabilidade Térmica

A Fig. 3.12 apresenta os resultados do teste realizado para verificar a estabilidade do catalisador CZ30M20A a 300°C para um período de 11,7h de reação. Verifica-se que o catalisador manteve-se estável neste período, pois a conversão do etanol permanece praticamente constante. Observa-se que o catalisador é bastante seletivo para a reação de desidrogenação, pois apresenta elevada seletividade para acetaldeído, nota-se também que a seletividade aumenta com o tempo de reação, enquanto que a seletividade para acetona e MEK diminui, evidenciando que o acetaldeído é intermediário de reação, no entanto pode-se verificar que a queda na

seletividade para acetona e MEK estão associadas à atividade catalítica, uma vez que a conversão praticamente não se alterou.

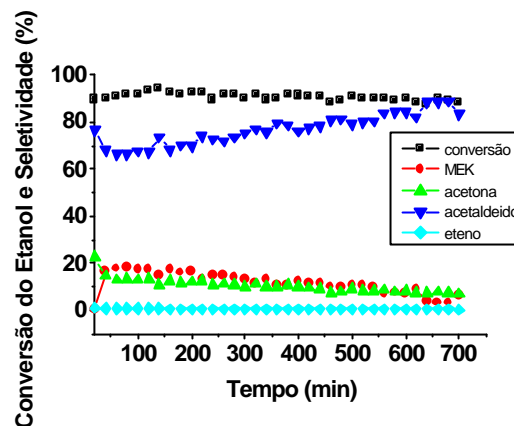


Fig. 3.12 – Conversão do etanol e seletividade para MEK, acetona, acetaldeído e eteno, (%) versus tempo de reação. (min).

4 CONCLUSÕES

A obtenção de cetonas a partir do etanol sobre óxidos metálicos é viável, sendo o acetaldeído intermediário de reação para a obtenção acetona como e MEK.

Para a amostra Z33M33 o pré-tratamento com hidrogênio influencia nas propriedades do catalisador, pois a amostra reduzida apresenta maior atividade e seletividade para a desidrogenação e para a formação de acetona, o que pode ser atribuído à redução do óxido de ferro a ferro metálico e à presença de óxido de zinco segregado.

A formação de acetona é favorecida por altas temperaturas de reação, sendo para os catalisadores a base de cobre a 300°C e para os catalisadores sem cobre a 400°C. Para temperatura de reação constante, o aumento no tempo de residência aumenta significativamente a seletividade para acetona, para o catalisador Z33M33.

Os testes realizados com alimentação de água mostraram que a obtenção de acetona é favorecida com a adição de mesma. No entanto o catalisador CZ30M20A mostrou-se sensível à adição da água.

O catalisador Z33M33 apresentou atividade constante por um período de 11 h, no entanto a seletividade para acetona diminuiu ao longo no teste



Oktober Fórum 2005 – PPGEQ

em razão da oxidação progressiva da fase Fe^o para FeO.

O catalisador CZ30M20A mostrou-se estável por um período de 700min.

Verificou-se uma diferença significativa na atividade entre os catalisadores com cobre e sem cobre, indicando que este metal é o elemento ativo na transformação do etanol. Por outro lado constatase que os catalisadores com cobre são instáveis a temperaturas acima de 300°C.

5 AGRADECIMENTOS

A CAPES pela bolsa concedida a Clarissa Pino.

REFERÊNCIAS

1. G. Fierro, M. L. Jacono, R. Dragone, G. Ferraris, G.B. Andreozii, G. Graziani. *Applied Catalysis B: Environmental* 57. **2005**, 153-165.
2. T. Zaki. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284. **2005**, 606-613
3. K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato, N. Ichikawa. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 216. **2004**, 147-156.
4. C. N. Pérez, C. A. Pérez, C. A. Henrique, J. L. F. Monteiro. *Applied Catalysis A: General*. **2004**, 229-240.
5. H. E. B. Leite, A. C. Oliveira, M.C. Rangel. *Química Nova* 27. **2004**, 247-250.
6. X. Ye, N. Ma, W. Hua, Y. Yue, C. Miao, Z. Xie, Z. Gao. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 217. **2004**, 103-108
7. K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato. *Journal of Catalysis* 212. **2002**, 207-215.]
8. K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato. *Applied Catalysis A: General* 237. **2002**, 53-61.
9. S. R. Segal, K. B. Anderson, K. A. Carrado, C. L. Marshall. *Applied Catalysis A: General* 231. **2002**, 215-226.
10. V.V Galvita, G.L Semim, V.D Belyaev, V.A Semikolenov, P. Tsiakaras, V.A Sobyenin. *Applied Catalysis A: General* 220. **2001**, 123-127.
11. H. Idriss, E. G. Seebauer. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 152. **2000**, 201-212.
12. A. Vaccari. *Applied Clay Science* 14. **1999**, 161-198.
13. J. Bussi, S. Parodi, B. Iragaray, R. Kieffer. *Applied Catalysis A: General* 172. **1998**, 117-129.
14. O. W. Perez-Lopez, R. Albuquerque, N. R. Marcílio, F. R. Costa, J.M.C. Bueno. *Catalisadores Zn/Al e Zn/Cr com estrutura espinélica não estequiométrica para a desidrogenação do 2-butanol*. In: Anais do 12 Congresso de Engenharia Química - XII COBEQ, Porto Alegre, **1998** (CD).
15. G. Bond, K.C. Molloy, F.S.Stone. *Solid State Ionics* 101-103. **1997**, 697-705.
16. M. Chung, D. Moon, H. Kin, K. Park. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 113. **1996**, 507-515.
17. J. Shen, B. Guang, M. Tu, Y. Chen. *Catalysis Today* 30. **1996**, 77-82.
18. D. Tichit, M. H. Lhouty, A. Guida, B. H. Chiche, F. Figueiras, A. Auroux, D. Bartalini, E. Garrone. *Journal of Catalysis* 151. **1995**, 50-59.
19. E. J. Grootendorst, R. Pestman, R. M. Koster, V. Ponec. *Journal of Catalysis*. 148. **1994**, 261-269.
20. F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari. *Catalysis Today* 11. **1991**, 173-301.
21. D. E. Stobbe, F. R. V. Buren, A. W. S. Kreemers, A. J. V. Dillen, J. W. Geus. *Journal Chem. Soc. Faraday Trans.* 87 (10). **1991**, 1631-1637.
22. T. Nakajima, K. Tanabe, T. Yamuguchi, I. Matsuzadi, S. Mishima. *Applied Catalysis* 52. **1989**, 237-248.
23. M. Bertoldi, B. Fubini, E. Giamello, G. Busca, F. Trifirò, A. Vaccari. *Journal Chim. Soc. Faraday Trans.* **1988**, 1405-1421.
24. A. Riva, F. Trifirò, A. Vaccari, L. Mintchev, G. Busca. *Journal Chim. Soc. Faraday Trans.* **1988**, 1423-1435.
25. R. S. Murthy, P. Patnaik, P. Sidheswaran, M. Jayamani. *Journal of Catalysis* 109. **1988**, 298-302.
26. A. J. H. M. Kock, H. M. Fortuin, J. W. Geus. *Journal of Catalysis*. 96. **1985**, 261-275
27. T. Nishiguchi, T. Matsumoto, H. Kanai, K. Utani, Y. Matsumura, W. J. Shen, S. Imamura. *Applied Catalysis A*. 279. **2005**, 273-277
28. D. J. Elliot, F. Pennella. *Journal of Catalysis* 119. **1989**, 359-367
29. S. Kannan, A. Dubey, H. Knozinger. *Journal of Catalysis* 231. **2005**, 381-392.