



**UNICAMP**

**PABLO MIGUEL COHA VESGA**

**“ESTUDO DAS REAÇÕES DE ETANOL CATALISADAS COM MCM-41  
IMPREGNADA COM MOLIBDÊNIO E MAGNÉSIO”**

**CAMPINAS**

**2013**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**  
**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

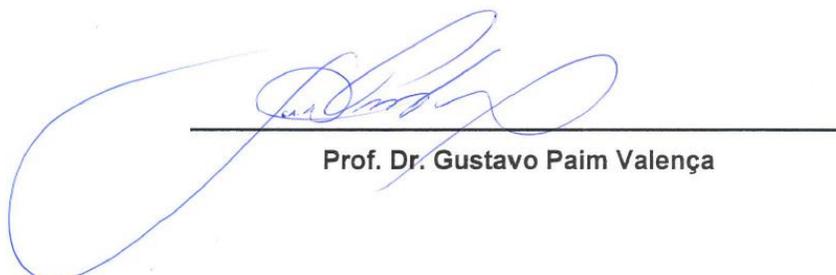
**PABLO MIGUEL COHA VESGA**

**“ESTUDO DAS REAÇÕES DE ETANOL CATALISADAS COM MCM-41  
IMPREGNADA COM MOLIBDÊNIO E MAGNÉSIO”**

**Orientador:** Prof Dr Gustavo Paim Valença

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE  
DEFENDIDA PELO ALUNO PABLO MIGUEL COHA VESGA  
E ORIENTADA PELO PROF. DR. GUSTAVO PAIM VALENÇA**



Prof. Dr. Gustavo Paim Valença

**Campinas**

**2013**

Ficha catalográfica

Universidade Estadual de Campinas

Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura

Elizangela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

V633e Vesga, Pablo Miguel Coha, 1987-  
Estudo das reações de etanol catalisadas com MCM-41 impregnada com molibdênio e magnésio / Pablo Miguel Coha Vesga. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Gustavo Paim Valença.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. MCM-41. 2. Molibdênio. 3. Magnésio. 4. Catálise heterogênea. 5. Etanol. I. Valença, Gustavo Paim, 1960-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Study of ethanol reactions catalyzed with impregnate molybdenum and magnesium in MCM-41

**Palavras-chave em inglês:**

MCM-41

Molybdenum

Magnesium

Heterogeneous catalysis

Ethanol

**Área de concentração:** Engenharia de Processos

**Titulação:** Mestre em Engenharia Química

**Banca examinadora:**

Gustavo Paim Valença [Orientador]

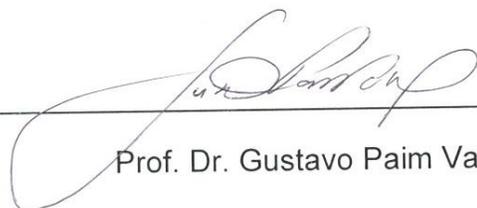
João Batista Oliveira dos Santos

Elizabete Jordão

**Data de defesa:** 30-07-2013

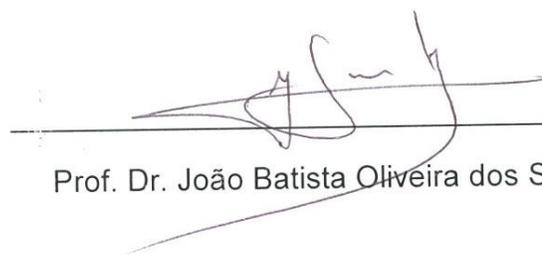
**Programa de Pós-Graduação:** Engenharia Química

Dissertação de Mestrado defendida por Pablo Miguel Cocha Vesga e aprovada em 30 de julho de 2013 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



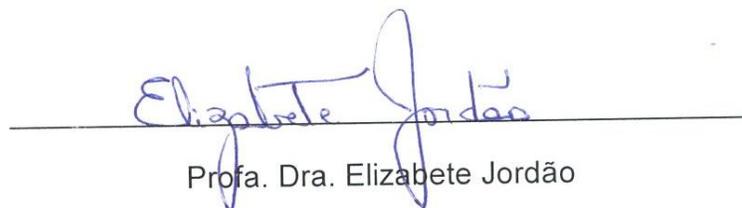
---

Prof. Dr. Gustavo Paim Valença



---

Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos



---

Profa. Dra. Elizabeth Jordão



*“A Deus e aos meus pais, por todo o amor brindado durante a minha vida toda, aos meus irmãos por tudo, a minha avó por ser a minha primeira professora e a Nany, pelo seu grande amor, amizade e ajuda com muito carinho”*

*DEDICO*



## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar agradeço a Deus pelo seu amor e bençãos, por me dar a força necessária e a sabedoria para afrontar os retos da minha vida e poder tornar os meus sonhos em realidade.

Aos meus pais Pablo Elías e Yolanda por serem as pessoas que inspiram a minha vida, por me dar o maior exemplo de amor, compreensão e de união. Por todos os conselhos, o apoio e carinho dado.

A meus irmãos Cesar e Karime por ser meus amigos incondicionais e me dar o apoio necessário durante toda a minha vida. A meus sobrinhos Jonathan, Cesar Augusto e Samuel Andrés por ser fonte de luz e alegria para nossa família.

Aos meus avós Rafael e Adela por ser fonte de amor e ternura.

Aos meus tios Gustavo e Gladys, por serem como pais para mim. Obrigado pelos conselhos e pelo grande apoio de sempre. Porque sem isso eu não teria conseguido este título.

A todos os meus familiares que sempre me deram apoio, amor e respeito durante todo meu desenvolvimento pessoal e profissional.

A minha amada Nany, por estar incondicionalmente na minha vida, pela sua amizade, compreensão, respeito, carinho, apoio e seu grande amor. Por construir juntos nossos sonhos

Ao professor Gustavo Paim Valença pela orientação, apoio e pela maravilhosa oportunidade de trabalhar e aprender junto deles.

Aos meus valiosos amigos Daison Yancy, Fredy Cabrales, Aleidys Hernandez, Ronald Jaimes, Diana Sanchez, Carlos Sepulveda, Carlos Vargas, Leonardo Trigos, Flávio Silveira, Leandro Leonhart, Fernanda Flores, Isabela Tacla, Laura Celis, e a todos os que de uma ou outra maneira me ajudaram. Pela sua amizade, força e apoio no Brasil e na distancia.

Aos membros da banca examinadora da tese, pelas valiosas indicações e aportes para o enriquecimento deste trabalho.

A todos os amigos e colegas do LEPAC, especialmente Nathália, William, Hannes, Adriana, Juan, Clement e Ivan. Pela grande ajuda, orientação e sábios conselhos. Muito obrigado a todos por fazer parte desta experiência única e inesquecível.

Em geral agradeço a todos meus amigos e aos que contribuíram na realização deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro para o desenvolvimento deste trabalho.

“El éxito es simplemente el reconocimiento  
a todos los esfuerzos”



## **RESUMO**

---

Reações de desidrogenação e desidratação no etanol são de grande interesse, já que levam à produção de compostos que são utilizados na indústria química, farmacêutica e cosmética. No presente trabalho, catalisadores de magnésio e molibdênio suportados na peneira molecular MCM-41 foram utilizados no estudo das reações de desidrogenação e desidratação de etanol. Os catalisadores foram preparados através da impregnação por umidade incipiente de nitrato de magnésio e heptamolibdato de amônia, com teores de 0,5% a 2,0% em massa para o magnésio e de 3,0% para o molibdênio. O Mg após a impregnação se apresentou como óxido de Mg e o Mo como óxido de Mo ou carbeto de Mo. Os materiais foram secados, calcinados e caracterizados através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), Difração de Raios X (DRX), Adsorção Física de Nitrogênio, Análise Infravermelho, Análise Termogravimétrica (TGA). Depois de calcinados, os catalisadores foram carregados no reator, pré-tratados e então testados nas reações de conversão de etanol entre 200 °C e 300 °C. Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa (CG). Houve produção de metano, propano, propeno, acetaldeído, éter etílico, 1,3-butadieno, acetato de etila, etano e eteno. A pressão parcial do etanol foi mantida fixa em 7870 Pa. A temperatura que mais favoreceu a reação foi 300 °C e o catalisador que apresentou maior conversão foi aquele possuía 0,5% de Mg e 3,0% de Mo, este último metal na forma de carbeto de Mo. Dos catalisadores testados, os que apresentaram maiores atividades catalíticas foram os que possuíam menor porcentagem de Mg devido a algumas propriedades como maior área superficial. Os catalisadores que possuíam carbeto de Mo favoreceram mais as reações que aqueles que tinham óxido de molibdênio, demonstrando mais uma vez que é um excelente composto para ser usado em reações, especialmente de desidrogenação.

**Palavras Chaves:** MCM-41, Magnésio, Molibdênio, etanol, desidrogenação, desidratação.



## **ABSTRACT**

---

Dehydrogenation and dehydration reactions with ethanol are interesting, because of these processes produce compounds that are highly used in the chemical, pharmaceutical, cosmetic and biological industries. At present, MCM-41 catalysts impregnated with magnesium and molybdenum are used to study ethanol dehydration and dehydrogenation reactions. The catalysts were prepared by impregnating magnesium nitrate and ammonium heptamolibdate in the silica supports, with a theoretical metal content of 0,5% to 2,0% for magnesium and 3,0% for molybdenum; the Mg was used in oxide form while the Mo was in oxide and carbide form. The solids were dried, calcinated and characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), EDS Analysis, X-Ray Diffraction (XRD), Nitrogen Adsorption, Thermo-Gravimetric Analysis (TGA), Infra-red Analysis (FT-IR). After calcination, the catalyst was loaded into the reactor to undergo pretreatment before being tested in ethanol reactions at low temperatures (473 – 573 K). The gases products of reaction were analyzed by Gas Chromatography (GC). The products were methane, propane, propene, acetaldehyde, ether ethylic, 1,3-butadiene, ethyl acetate, ethane and ethylene. The partial pressure of ethanol was always the same and maintained at 7870 Pa. The optimal temperature for the reaction was found to be 573 K and the catalyst that had the biggest conversion of ethanol was MCM-41 with 0,5% Mg and 3,0% Mo, with the Mo in carbide form. Of the catalysts tested, those which showed higher catalytic activity were those that had the lowest percentage of Mg due to some properties such as a higher surface area. Catalysts impregnated with Mo carbide had more favorable reactions than those with molybdenum oxide, once again showing that it is an excellent compound for use in reactions, especially dehydrogenation reactions.

**Keywords:** MCM-41, magnesium, molybdenum, ethanol, dehydrogenation, dehydration.



# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>5</b>
<b>2.1 Etanol</b>	<b>5</b>
<b>2.2 MCM-41</b>	<b>7</b>
2.2.1 Impregnação de Magnésio	13
2.2.2 Impregnação de Molibdênio	15
2.2.2.1 Óxido de Molibdênio	15
2.2.2.2 Carbetto de Molibdênio	18
2.2.3 Reações de desidrogenação e desidratação	20
2.2.4 Vários catalisadores de MCM-41 com diversos metais em reações com etanol	22
<b>CAPÍTULO 3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>27</b>
<b>3.1 Preparação do catalisador</b>	<b>27</b>
3.1.1 MCM-41	27
3.1.2 Determinação de volume de poros pelo método de umidade incipiente	28
3.1.3 Impregnação com magnésio (Mg)	28
3.1.4 Impregnação com Molibdênio (Mo)	29
3.1.4.1 Óxido de Molibdênio	29
3.1.4.2 Carbetto de Molibdênio	29
<b>3.2 Caracterização do catalisador</b>	<b>30</b>
3.2.1 Análise de raios X	30
3.2.2 Adsorção de N <sub>2</sub>	30
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	31
3.2.4 Análise Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	31
3.2.5 Análise infravermelho (IR)	31
3.2.6 Análise termogravimétrica (TGA)	32
<b>3.3 Reação do etanol</b>	<b>32</b>
<b>3.4 Equipamento</b>	<b>35</b>
3.4.1 Calcinação	35
3.4.2 Reator	35

3.4.3	Sistema de reação	36
<b>3.5</b>	<b>Cálculos matemáticos</b>	<b>37</b>
<b>3.6</b>	<b>Balanço Molar</b>	<b>38</b>
<b>3.7</b>	<b>Energia de ativação</b>	<b>40</b>
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>		<b>43</b>
<b>4.1</b>	<b>Caracterização dos sólidos</b>	¡Error! Marcador no definido.
4.1.1	Morfologia	43
4.1.2	Análise Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	44
4.1.3	Análise de raios X	46
4.1.4	Adsorção de nitrogênio	49
4.1.5	Análise Infravermelho (IR)	52
4.1.6	Análise termogravimétrica (TGA)	54
<b>4.2</b>	<b>Identificação dos produtos</b>	<b>56</b>
<b>4.3</b>	<b>Conversão térmica</b>	<b>58</b>
<b>4.4</b>	<b>Grau de avanço</b>	<b>59</b>
<b>4.5</b>	<b>Balanço Molar</b>	<b>62</b>
<b>4.6</b>	<b>Testes com os catalisadores</b>	<b>63</b>
4.6.1	Conversão	63
4.6.2	Seletividade	65
4.6.3	Energia de ativação	67
4.6.4	Testes catalíticos adicionais	69
4.6.5	Desativação e regeneração dos catalisadores	71
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES</b>		<b>75</b>
<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>		<b>76</b>
<b>CAPÍTULO 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>		<b>79</b>
<b>ANEXOS</b>		<b>85</b>

# LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Projeção de produção de álcool no Brasil entre as safras 2003 a 2017..	6
Figura 2.2 Estrutura da MCM-41. Fonte: <a href="http://www.zeolite.utm.my">http://www.zeolite.utm.my</a>	8
Figura 2.3 Padrão de XRD da MCM-41 calcinada.	8
Figura 2.4 XRD para as amostras de Al-MCM-41 e MgAl-MCM-41 sintetizadas com diferentes relações molares ( $n_{Si}/(n_{Mg} + n_{Al})$ ): (a) Al-MCM-41(23), (b) Mg-MCM-41(20), (c) MgAl-MCM-41(20), (d) MgAl-MCM-41(50) e (e) MgAl-MCM-41(80).	9
Figura 2.5 Isotermas de adsorção de nitrogênio (adsorção: símbolos escuros; dessorção: símbolos claros) das amostras de AlMCM-41 e MgAl-MCM-41 com diferentes relações molares $n_{Si}/(n_{Mg}+n_{Al})$ : (●) AlMCM-41(23), (■) MgMCM-41(20), (▲) MgAl-MCM-41(20), (▼) MgAl-MCM-41(50) e (◆) MgAl-MCM-41(80). As isotermas são deslocadas $250 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para obter uma maior clareza.	10
Figura 2.6 Análise infravermelho para MCM-41.	12
Figura 2.7 Efeito da temperatura na conversão do m-cresol usando a MCM-41 impregnada com Al como catalisador. Fonte: VINU <i>et al.</i> (2004).	15
Figura 2.8 Imagens MEV de a) MCM-41; b) Mistura física MCM-41 e $\text{MoO}_3$ ; c) MCM-41 e $\text{MoO}_3$ Calcinada. As setas sinalam partículas de $\text{MoO}_3$ .	18
Figura 2.9 Esquema simplificado de possíveis rotas de reação.	21
Figura 2.10 Conversão do etanol sobre o catalisador MCM-41.	23
Figura 2.11 Gráfico de seletividade para as reações com M16B, com vazão = $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ sle w} = 30 \text{ mg}$ . Gás de arraste $\text{N}_2$ . Legenda: -■- etileno; -◆- éter etílico.	24
Figura 2.12 Gráficos de seletividade para as reações com M16B14C, com vazão = $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e $w = 30 \text{ mg}$ . Gás de arraste $\text{N}_2$ . Legenda: -●- 1,3 butadieno; -■- Etileno; -★- Acetaldeído; -◆- Éter Etílico	25
Figura 3.1 Equipamento de calcinação.	35
Figura 3.2 Reator de quartzo	36
Figura 3.3 Sistema de reação.	36
Figura 4.1 Microgramas da MCM-41 obtido por MEV com ampliações de 10000 vezes (a) e 20000 vezes.	44
Figura 4.2 Espectros de EDS dos sólidos: a) MCM-41 pura; b) MCM-41 0,5% Mg; c) MCM-41 1,0% Mg; d) MCM-41 2,0% Mg; e) MCM-41 0,5% Mg 3,0% Mo; f) MCM-41 1,0% Mg 3,0% Mo; g) MCM-41 1,0% Mg 2,0% Mo;	45

Figura 4.3 Análise EDS para amostras com carbeto de molibdênio. A) Carbeto MCM-41 0,5%Mg 3,0%Mo; B) Carbeto MCM-41 1,0%Mg 3,0%Mo; C) Carbeto MCM-41 2,0%Mg 3,0%Mo.....	46
Figura 4.4 Difratoograma da MCM-41 pura.....	47
Figura 4.5. Difratoograma das MCM-41 impregnadas com magnésio.....	47
Figura 4.6 Difratoogramas de MCM-41 3,0% Mo; MCM-41 0,5% Mg 3,0% Mo; MCM-41 1,0% Mg 3,0% Mo e MCM-41 2,0% Mg 3,0% Mo. ....	48
Figura 4.7 Difratoogramas das amostras com carbeto de Molibdênio. ....	49
Figura 4.8. Isotermas de adsorção dos catalisadores .....	50
Figura 4.9 Análise infravermelho realizado na MCM-41 pura e amostras impregnadas com magnésio.....	53
Figura 4.10 Análise Infravermelho das amostras MCM-41 com Mo impregnado em forma de Óxido de Mo.....	53
Figura 4.11 TGA de amostras de MCM-41, curvas de fração de perda de massa. (a) MCM-41 pura; (b) MCM-41 0,5% Mg; (c) MCM-41 1,0% Mg; (d) MCM-41 2% Mg; (e) MCM-41 0,5% Mg 3% Mo; (f) MCM-41 1,0% Mg 3% Mo; (g) MCM-41 2% Mg 3% Mo..	54
Figura 4.12 TGA de amostras de MCM-41, curvas da derivada da perda de massa. (a) MCM-41 pura; (b) MCM-41 0,5% Mg; (c) MCM-41 1,0% Mg; (d) MCM-41 2% Mg; (e) MCM-41 0,5% Mg 3% Mo; (f) MCM-41 1,0% Mg 3% Mo; (g) MCM-41 2% Mg 3% Mo..	55
Figura 4.13 Esquema do reator no teste sem catalisador. ....	58
Figura 4.14 Cromatograma do teste de reação sem catalisador. ....	58
Figura 4.15 Perfil de conversão versus temperatura dos catalisadores estudados.. ....	63
Figura 4.16 Seletividade dos compostos com a MCM-41 com óxido de magnésio e óxido de molibdênio. ....	65
Figura 4.17 Seletividade dos produtos nos catalisadores de MCM-41 com óxido de magnésio e carbeto de molibdênio.....	66
Figura 4.18 Seletividades aos produtos obtidos nos testes adicionais. ....	70
Figura 4.19 Desativação dos catalisadores MCM-41 0,5%Mg 3,0%Mo e Carbeto MCM-41 1,0%Mg 3,0%Mo.....	72
Figura 4.20 Curva de conversão versus tempo para a MCM-41 0,5%Mg 3,0%Mo.....	73
Figura 4.21 Gráfico de conversão versus tempo para o catalisador MCM-41 0,5%Mg 3,0%Mo depois de tratado e recuperado.....	73

# LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição química e textura dos materiais utilizados. ....	11
Tabela 2.2 Resultados da análise de adsorção de nitrogênio. ....	17
Tabela 3.1 Catalisadores utilizados nos testes catalíticos. ....	33
Tabela 3.2 Fase de experimentos. Óxido de Molibdênio 3%. ....	34
Tabela 3.3 Fase de experimentos . Carbetto de Molibdênio 3%. ....	34
Tabela 3.4 Constantes de Antoine para o Etanol.....	38
Tabela 3.5 Expressões empíricas da taxa de reação da literatura. ....	41
Tabela 4.1 Sólidos sintetizados. ....	43
Tabela 4.2 Resultados da análise de adsorção de N <sub>2</sub> . ....	51
Tabela 4.3 Porcentagens de perda de massa das amostras de MCM-41 depois da calcinação na análise de TGA. ....	55
Tabela 4.4 Fatores de resposta. ....	56
Tabela 4.5 Mols dos produtos e reagentes de MCM-41 2,0%Mg 3,0%Mo a T=573 K. ....	57
Tabela 4.6 Principais compostos no teste sem catalisador e seletividades apresentadas.....	59
Tabela 4.7 Fatores de resposta dos compostos na equação de balanço molar. ...	62
Tabela 4.8 Conversão dos catalisadores estudados às diferentes temperaturas. .	64
Tabela 4.9 Expressões da taxa de reação. ....	68
Tabela 4.10 Conversão dos catalisadores adicionais testados.....	70
Tabela 4.11 Seletividades aos produtos nos testes adicionais. ....	71



# NOMENCLATURA

$A_{\text{BET}}$	Área superficial específica BET
$A_0$	Fator pré-exponencial
$a_0$	constante da rede cristalina
$a_m$	Seção transversal ocupada por cada molécula adsorvida em toda monocamada
BET	Método de Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Método Barrett-Joyner-Halenda
$C_{\text{et}}$	concentração de etanol
$d_p$	Diâmetro de poro
$E_a$	Energia de ativação
$f_i$	Fator de resposta
$h$	Horas
$k$	Constante cinética
$m_{\text{metal}}$	Quantidade de metal teórico no suporte
$m_{\text{sal}}$	Quantidade utilizada na impregnação
$m_{\text{sup}}$	massa do suporte
$n_a$	Quantidade adsorvida
$n_i$	Mols do composto $i$
$N_i$	Número de mols do composto $i$
$n_{\text{Al}}$	Número de mols de alumínio
$n_m$	Capacidade da monocamada

$n_{Mg}$	Número de mols de magnésio
$n_{Si}$	Número de mols de silício
P	Pressão
$P_{et}$	pressão de etanol
$P_{H_2O}$	pressão de água
$p/p_0$	pressão relativa
$PA_{metal}$	Peso atômico do metal
$PM_{sal}$	Molecular da sal
Prod	Produto
R	Constante universal dos gases ideais
$R^2$	Fator de correlação
$r_i$	Velocidade de reação i
$S_i$	Seletividade do produto i
%T	Porcentagem teórica desejada do meta
$T$	Temperatura
$V_p$	Volume de poros
W	Massa de catalisador
$W_{cat}$	Massa de catalisador
X	Conversão de etanol
$x_i$	Fração molar do componente i

### **Letras gregas**

$\xi_i$	grau de avanço da reação i
$2\theta$	Ângulo dois theta
$\lambda$	Número de onda

### **Sobrescritos e Subscritos**

<i>exp</i>	Valor experimental
i	Componente i
j	Componente j
Ln	Logaritmo natural
Log <sub>10</sub>	Logaritmo base 10
Sup	Superficial
Tam	Tamanho
Vol	Volume

### **Abreviaturas**

EDS	Análise de dispersão de raios X
FT-IR	Infra-vermelho por Transformada de Fourier
FID	Detector por ionização de chama
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
LEV	Zeólita levinita
TCD	Detector por condutividade térmica
TGA	Análise termogravimétrico
XRD	Difração de raios X

## ***Siglas***

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
EMBRAPA	Empresa Brasileira De Pesquisa Agropecuária
CONAB	Companhia Nacional De Abastecimento
CG	Cromatografia gasosa
FEQ	Faculdade de engenharia Química
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LEPAC	Laboratório para Estudo de Processos de Adsorção e Catalise
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas

## **Capítulo 1. Introdução**

As influências ambientais, políticas e econômicas mundiais têm atraído a atenção para fontes alternativas de energia e materiais, tais como os biocombustíveis, combustíveis obtidos a partir de fontes renováveis. Existe também a pesquisa para a utilização de materiais ou compostos oriundos de matérias-primas renováveis, na produção de produtos de interesse, com maior valor agregado. Esse é o caso dos alcoóis, os quais são comumente utilizados como matéria prima para o desenvolvimento de novas técnicas e reações para produzir outro tipo de substâncias.

O principal álcool derivado de fontes renováveis é o etanol e é utilizado como combustível e na indústria química. Desde a antiguidade o etanol é utilizado no setor alimentício, especificamente nas bebidas fermentadas e destiladas, produto da fermentação de soluções que contêm açúcares. Atualmente também é produzido em larga escala através da fermentação de caldo de cana-de-açúcar para a produção de biocombustíveis. No Brasil, o etanol é usado principalmente como combustível.

No setor químico o etanol participa em muitas reações tais como combustão onde é produzida energia em forma de calor. O etanol é utilizado como composto de partida na síntese de diversos produtos, como acetato de etila (solvente), éter dietílico, 1-butanol, 1,3-butadieno, ácido acético, entre outros. É matéria prima em muitas reações, como a transesterificação onde é misturado quimicamente à um triglicéride para produzir um triéster (biodiesel) e glicerol. Essa reação é catalisada por uma base ou ácido.

Cerca de 90% dos processos químicos industriais utilizam catalisadores heterogêneos com vantagens significativas: a) menor contaminação dos produtos; b) facilidade de separação do catalisador do meio reacional; c) possibilidade de reaproveitamento do catalisador; d) diminuição dos problemas de corrosão. Por outro lado, esses sistemas podem apresentar problemas de transferência de massa, sobretudo em reações envolvendo moléculas de alto peso molecular (CORMA, 1995).

Zeólitas são um tipo de catalisador heterogêneo, que na verdade são um grande conjunto de minerais que compreendem alumino-silicatos hidratados de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Zeólitas possuem íons grandes e moléculas de água com liberdade de movimento, e assim permitem a troca iônica. As zeólitas são utilizadas, por exemplo, em processos para diminuir a dureza da água, como catalisadores na indústria petroquímica e também são utilizadas como peneiras moleculares, mas tem uma desvantagem, o seu tamanho de poro é muito pequeno e são facilmente saturadas.

O estudo das peneiras moleculares vem se intensificando para desenvolver este tipo de catalisador, como é o caso da MCM-41, que tem um arranjo hexagonal uniforme de mesoporos, altamente ordenados com alta área específica ( $\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e uma distribuição de tamanho de poro uniforme (1,5 nm – 10 nm), o qual favorece o seu uso como catalisador para moléculas volumosas e moléculas orgânicas (VINU, 2004).

O uso de catalisadores sólidos, como a MCM-41, além de proporcionar vantagens ambientais também abre a possibilidade de preparar materiais com sítios ativos de diferente natureza (Bronsted, Lewis), inclusive poder obter catalisadores com caráter bifuncional (ácido e básico) (LEÓN, 2011).

Propriedades ácidas proporcionada pelo molibdênio (Mo) podem ser utilizadas em reações de oxidação ou desidrogenação para produzir, por exemplo, o acetato de etila que é um produto importante na produção de tintas, perfumes, plastificantes, vernizes, entre outros (WU *et al.*, 2004). GURAV *et al.* (2010) produziram acetato de etila a partir da transesterificação de ácido acético e etanol utilizando catalisadores ácidos. O molibdênio é um elemento barato e fácil de obter que tem sido utilizado para trocar outros elementos utilizados, normalmente como por exemplo enxofre. Existem trabalhos como os de GRECA *et al.* (1999) onde é estudada a reação de oxidação de etanol para a produção de ácido acético, utilizando catalisadores de alumina e uso de Mo. Agora bem, o uso de carbetos de Mo resulta interessante, devido à sua remarcada atividade catalítica em por exemplo reações de desidrogenação.

Por outra parte, o óxido de magnésio (MgO) proporciona um caráter básico que ajuda na transformação de etanol em moléculas de maior tamanho, este último aspecto

tem sido objeto de pesquisas nas últimas décadas, especialmente pelo aumento na produção de bioetanol. Reações de condensação do etanol em meio básico produzem moléculas maiores como 1-butanol ou 1,3-butadieno (usado na produção de elastômeros SBR). O 1-butanol é uma matéria prima amplamente utilizada como solvente e utilizado na produção de ácido acrílico e ésteres acrílicos, além de ser aditivo para a gasolina (LEÓN, 2011). Geralmente, óxidos de metais alcalino-terrosos, como MgO, podem ser depositados em peneiras moleculares mesoporosas para preparar bases sólidas com uma elevada área superficial e uma grande estabilidade (YU *et al.*, 2001; FU *et al.*, 2009; WANG *et al.*, 2012).

Desta maneira, supõe-se interessante aliar as propriedades dos metais Mg e Mo junto as propriedades catalíticas da MCM-41, para verificar a atividade catalítica deste sistema metal - MCM-41 frente as reações de desidratação e desidrogenação do etanol. Estes metais encontram-se em abundância na natureza e tem um custo baixo (PALOSCHI, 2002), e são capazes de aumentar a quantidade de sítios ativos nos catalisadores em comparação com os que não os têm (VINU *et al.*, 2004), favorecendo reações como por exemplo de desidratação.

Este projeto tem como objetivo o estudo da conversão de etanol usando como catalisador a peneira molecular MCM-41 impregnada com Mg (magnésio) e Mo (Molibdênio). Serão utilizadas porcentagens de 3% para o Mo e de 0,5%, 1% e 2% para o Mg na MCM-41 e testar suas propriedades catalíticas no etanol em fase gasosa. Também se pretende fazer um estudo da influência de usar o molibdênio na forma de óxido de molibdênio ou carbeto de molibdênio na reação do etanol ao mesmo tempo em que se vai variar a temperatura de reação de 200 °C a 300 °C.



## **Capítulo 2. Revisão Bibliográfica**

No seguinte capítulo pretende-se fazer uma breve revisão dos trabalhos realizados anteriormente e de dados que servirão para a compreensão do trabalho realizado.

### **2.1 Etanol**

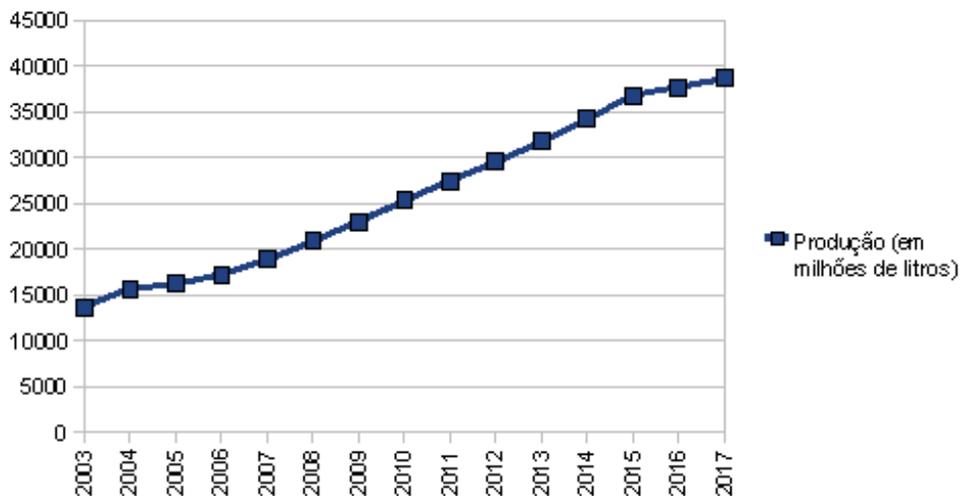
Há anos o etanol é extraído da cana de açúcar no Brasil, obtido com os maiores rendimentos do mundo, maiores eficiências energéticas e menores impactos ambientais quando comparado com países como Estados Unidos. A partir da crise energética de 1973 e seus impactos e consequências, o país buscou identificar fontes de energia alternativas que pudessem atenuar o problema da disponibilidade e dos preços dos combustíveis fósseis; então, foi criado o Proálcool para a investigação e produção de biocombustíveis, tornando o país um dos pioneiros na produção de combustível no mundo (DANIELS, 2007).

Em poucos anos a indústria do etanol virou uma parte integral da economia nacional transformando-se num componente importante da política energética brasileira. Internacionalmente o programa brasileiro de etanol é catalogado como um passo importante na transição do uso de combustíveis fósseis ao uso de fontes alternativas de energia. O desenvolvimento do etanol no Brasil representa o esforço das políticas públicas, convênios institucionais e iniciativas orientadas ao mercado, que converteram o cultivo da cana de açúcar no máximo expoente da aplicação de biocombustíveis no mundo (FREITAS *et al.*, 2011).

Para a safra de 2011/2012 no Brasil, a área que foi colhida com cana-de-açúcar e destinada para a indústria sucroalcooleira foi estimada em 8.434,3 mil hectares, distribuídas em todos os estados produtores. O maior estado produtor continua sendo São Paulo com 4.436,53 mil hectares o que corresponde ao 52,6% da produção nacional; nos demais estados produtores a área é muito menor, mas, os índices de produtividade seguem sendo ótimos (CONAB, 2011).

Foram esmagadas 300,628 milhões de toneladas de cana, com a finalidade de produzir 23,687 bilhões de litros de etanol. Deste total, 9,14 bilhões de litros foram de etanol anidro e a quantidade restante de etanol hidratado, o que corresponde a um aumento de 13,97 % na produção de etanol anidro, quando comparado com a safra 2010/2011 (CONAB, 2011).

A expectativa é que, a cada ano, seja acrescentado para o consumo de álcool cerca de 1,1 bilhão de litros, devido ao aumento das vendas e à produção de carros que consomem biocombustível, que chega a 90,5 % da produção de automóveis. A Figura 2.1 mostra a tendência de crescimento da produção brasileira de álcool a uma taxa anual média de 7,4% desde 2003 até 2017 (EMBRAPA, 2011).



**Figura 2.1** Projeção de produção de álcool no Brasil entre as safras 2003 a 2017.

Fonte: EMBRAPA, 2011.

Além de possuir uma grande área para o cultivo de biomassa e condições climáticas favoráveis à produção de cana-de-açúcar, o Brasil possui tecnologia pioneira na produção de etanol. Muitas pesquisas no setor sucroalcooleiro estão tornando o etanol brasileiro mais competitivo no mercado internacional, cada vez está mais aberto ao combustível renovável, pesquisas que vão desde o melhoramento genético de cana-de-açúcar, passando pela produção de etanol de segunda geração, até a etapa de destilação. No Brasil, mais de 90% da frota de automóveis vendidos possuem motor *flex* impulsionando a produção de álcool combustível (AMESQUITA, 2011).

O etanol pode ser a fonte de diferentes compostos por meio de reações de desidrogenação ou desidratação, substâncias como acetato de etila, que é utilizado para a produção de tintas ou solventes de pinturas, também é usado na produção de adesivos, e na indústria têxtil, entre outros usos. Outro composto produzido pode ser o 1,3-butadieno, que é usado na produção de borracha sintética, na fabricação de diferentes polímeros e também em algumas reações como a reação de Diels-Alder. A partir do etanol pode ser produzido acetaldeído, utilizado na produção de combustíveis sólidos, plásticos, pinturas, lacas, borracha e conservantes. Também é produzido etileno, composto de grande importância na indústria química, especialmente para a fabricação de propileno. Esses são alguns dos compostos que podem ser sintetizados a partir de etanol, que fazem interessante o seu uso neste tipo de estudos.

## **2.2 MCM-41**

Na indústria química existem dois tipos de catalisadores, os homogêneos e os heterogêneos. Estes últimos têm vantagens como a facilidade da separação dos reagentes e dos produtos e o fato destes não serem corrosivos, além de estar focados ao desenvolvimento de processos ambientalmente amigáveis. Desta forma, diversos sólidos como, por exemplo, resinas aniônicas, óxidos de alumínio e magnésio, argilas, carbonatos alcalinos e alcalinos terrosos que apresentam propriedades básicas têm sido testados como catalisadores para reações de condensação (POUBEL *et al.*, 2005).

Nos anos 90 um novo tipo de catalisadores foi desenvolvido por cientistas da Mobil, que receberam o nome de M41S os quais se caracterizam por possuir um arranjo de mesoporos regular e bem definido. Dentro desta família de catalisadores encontramos três tipos, as MCM-41, MCM-48 e a MCM-50, que tem sistemas de poros com simetria hexagonal, cúbica e lamelar respectivamente. Estes catalisadores são ótimos para as sínteses de reações onde agem moléculas volumosas, já que possuem diâmetros de poro desde 2 a 10 nm, além de ter uma alta área superficial, entre 600 e 1400 [m<sup>2</sup>/g] (LA SALVIA, 2010). A Figura 2.2 ilustra a maneira como estão ordenadas as moléculas e a estrutura desta peneira.

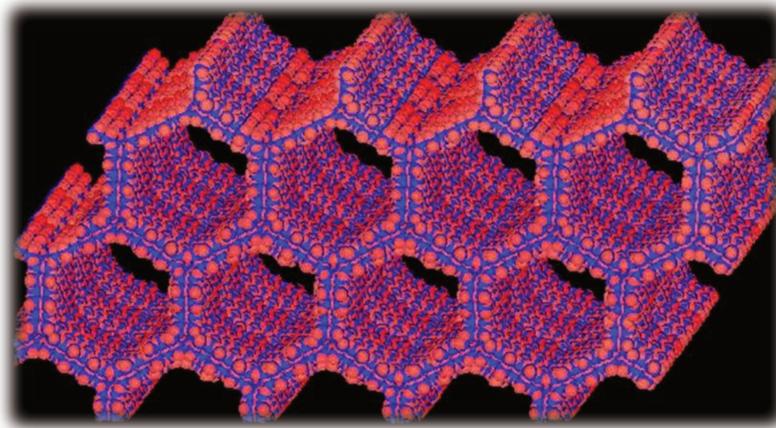


Figura 2.2 Estrutura da MCM-41. Fonte: <http://www.zeolite.utm.my>

Esta estrutura quando analisada com difração de raios X, expõe um padrão como mostrado na Figura 2.3, onde é possível observar os picos característicos da peneira que são atribuídos a uma estrutura cristalina tipo P6 (100), (110) e (200) (SCHACHT *et al.*, 1998).

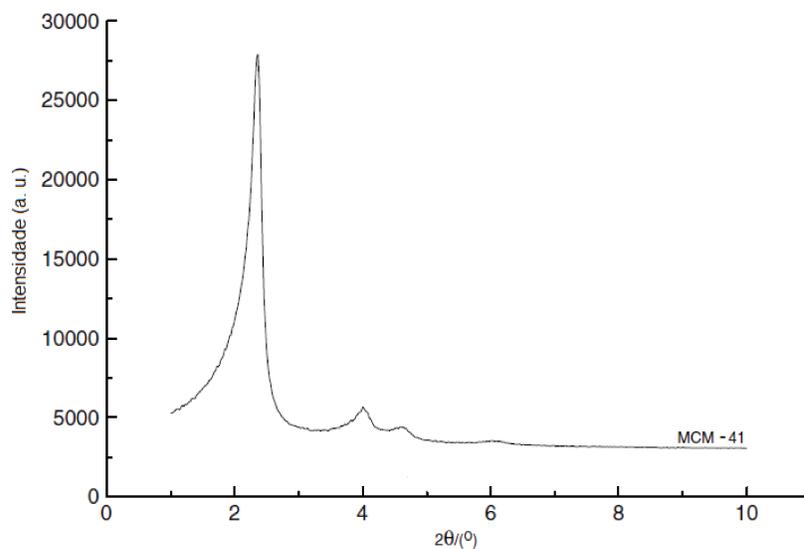
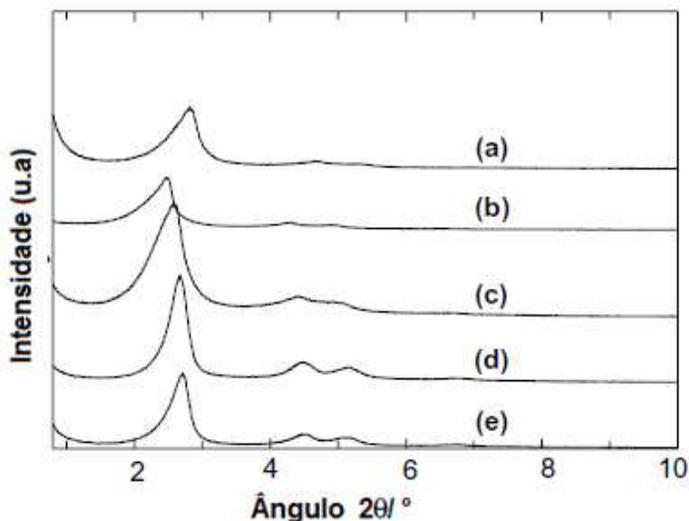


Figura 2.3 Padrão de XRD da MCM-41 calcinada. Fonte: ZHAO, (2010).

VINU *et al.*, (2004) salientam a descoberta de materiais mesoporosos tais como a MCM-41 altamente ordenados, onde se destina uma atenção considerável devido a suas características estruturais como também à distribuição uniforme de poros, à alta

área específica, ao grande volume específico de poro, as medidas uniformes dos poros e a alta faixa de ordenamento e empacotamento do poro, o qual é muito importante para a transformação catalítica de moléculas volumosas e para a aplicação potencial em adsorção de moléculas orgânicas.

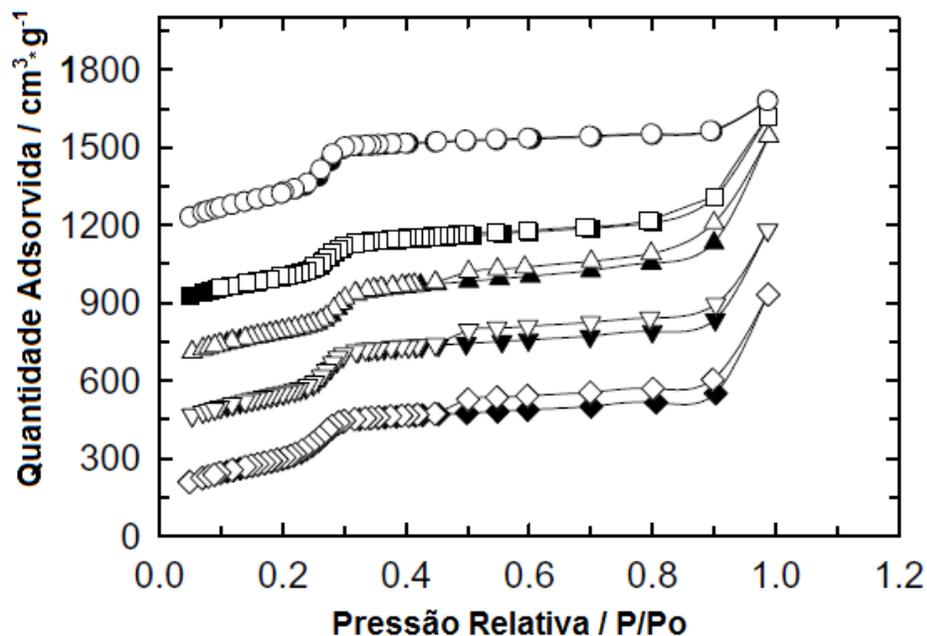
Os autores fizeram análises de adsorção de nitrogênio e raios X na MCM-41 impregnada com magnésio e alumínio. Os resultados dos raios X são mostrados na Figura 2.4 e 2.5. São apresentadas as isotermas de adsorção e dessorção para as diferentes amostras de MCM-41 e pode-se observar que todas as isotermas são de tipo IV segundo a classificação IUPAC, as quais apresentam um histerese pequena devido à condensação capilar do nitrogênio nos mesoporos primários.



**Figura 2.4** XRD para as amostras de Al-MCM-41 e MgAl-MCM-41 sintetizadas com diferentes relações molares ( $n_{Si}/(n_{Mg} + n_{Al})$ ): (a) Al-MCM-41(23), (b) Mg-MCM-41(20), (c) MgAl-MCM-41(20), (d) MgAl-MCM-41(50) e (e) MgAl-MCM-41(80). Fonte VINU *et al*, (2004).

No gráfico anterior pode-se observar que ao aumentar o conteúdo teórico de metal impregnado a amplitude e a intensidade dos picos diminuem. Isto poderia ser explicado devido à condensação incompleta das espécies de metalosilicatos presentes na síntese da MCM-41. Independente das relações molares, a estrutura hexagonal é mantida e nessa faixa de porcentagens não é destruída. Cabe ressaltar que uma

análise feita antes da calcinação apresentou o mesmo resultado, onde são observados os picos característicos da MCM-41 (VINU *et al.*, 2004).



**Figura 2.5** Isotermas de adsorção de nitrogênio (adsorção: símbolos escuros; dessorção: símbolos claros) das amostras de AIMCM-41 e MgAl-MCM-41 com diferentes relações molares  $n_{Si}/(n_{Mg}+n_{Al})$ : (●) AIMCM-41(23), (■) MgMCM-41(20), (▲) MgAl-MCM-41(20), (▼) MgAl-MCM-41(50) e (◆) MgAl-MCM-41(80). As isothermas são deslocadas  $250 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  para obter uma maior clareza. Fonte: VINU *et al.* (2004).

A Tabela 2.1 apresenta os resultados dos teste de adsorção de nitrogênio.

**Tabela 2.1** Composição química e textura dos materiais utilizados. Fonte: VINU *et al.* (2004).

Catalisador	$n_{Si}/n_{Al}$		$n_{Si}/n_{Mg}$		$a_0$ (nm)		$A_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$d_p$ , BJH (nm)	$W = a_0 - d_p$ , BJH (nm)	$V_p$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )
	Gel	Prod. <sup>a</sup>	Gel	Prod. <sup>a</sup>	Sin <sup>b</sup>	Calc <sup>c</sup>				
<b>AlMCM-41(23)</b>	23	22	---	---	4,14	3,63	1210	2,43	1,20	0,80
<b>MgMCM-41(20)</b>	---	---	20	24	4,36	4,13	899	2,45	1,68	0,60
<b>MgAl-MCM-41(80)<sup>d</sup></b>	160	158	160	154	4,14	3,76	1126	2,40	1,30	0,77
<b>MgAl-MCM-41(50)<sup>d</sup></b>	100	98	100	97	4,28	3,81	1075	2,46	1,34	0,73
<b>MgAl-MCM-41(20)<sup>d</sup></b>	40	32	40	31	4,49	3,95	992	2,52	1,44	0,66

$d_p$ , BJH (nm) = diâmetro do poro calculado da isoterma de dessorção usando o método de Barrett-Joyner-Halenda;  $W$  = espessura da parede;  $a_0$  = constante da rede cristalina;  $V_p$  = volume específico do poro;  $A_{BET}$  = área superficial específica.

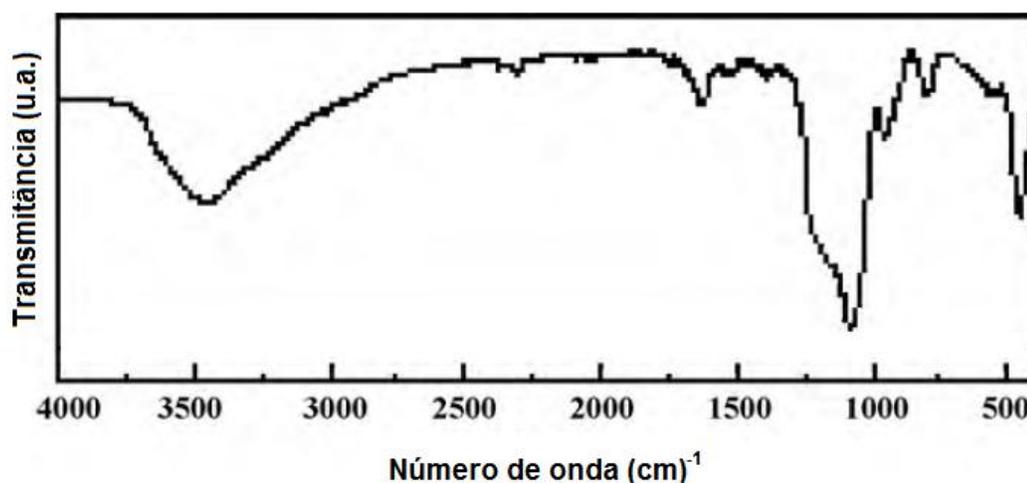
a = produto

b = catalisador antes da calcinação

c = catalisador depois da calcinação

d = o número no parêntese indica a relação molar  $n_{Si}/(n_{Mg}+n_{Al})$

DI *et al.* (2010) trabalharam com a MCM-41 e o resultado da análise de FT-IR encontra-se na Figura 2.6 onde são observados os picos típicos para a peneira. Na banda de 3400 e 1640  $\text{cm}^{-1}$  os picos que são associados a interações ou vibrações produzidas por moléculas de água. Os picos de 1090, 800 e 465  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a vibrações Si-O-Si.



**Figura 2.6** Análise infravermelho para MCM-41. Fonte: DI *et al.*(2010).

MADDOX *et al.*, (1997) consideraram a MCM-41 de particular interesse porque preenche duas funções importantes: uma é o seu grande tamanho de poros controlável que lhe permite hospedar moléculas muito maiores do que materiais catalíticos alternativos e a outra é que possui uma distribuição de poros retos, com canais paralelos que fornecem um modelo estrutural de adsorvente, fundamental para os estudos teóricos do comportamento de fluidos em regiões restritas, fazendo-a ideal para a hospedagem de materiais biológicos. A acomodação de tais moléculas grandes está além da capacidade da maioria dos materiais porosos regulares atualmente disponíveis como ALPO4-5, VPI-5, Cloverite e Cadoxenite, cujos poros estão na faixa entre 0,8 e 1,4 nm. Além disso, a MCM-41 conta com uma grande estabilidade térmica e uma leve acidez, por todas estas propriedades vira uma peneira de especial estudo.

Uma síntese típica de uma peneira molecular começa com a formação de micelas, onde ocorre o arranjo e agrupamento das partes hidrofóbicas e hidrofílicas, seguido da policondensação da matriz inorgânica e finalmente a remoção do material orgânico em excesso que impossibilita o material agir como catalisador (HUI *et al.*, 2006).

Segundo OLIVEIRA *et al.* (2005), a adição de cromo a materiais mesoporosos do tipo MCM-41 altera as suas propriedades de textura catalíticas. O catalisador do tipo CrMCM-41 apresenta área superficial específica e volume de mesoporos mais baixos e acidez mais elevada, quando comparado à MCM-41. A acidez gerada pelo cromo confere atividade catalítica ao material mesoporoso, na transalquilação de trimetilbenzeno com benzeno e torna-o seletivo ao etilbenzeno e tolueno. A amostra obtida é mais ativa e seletiva que um catalisador comercial, à base de mordenita, indicando que o sólido é promissor para uma aplicação comercial.

Reações de condensação catalisadas por íons metálicos alcalinos suportados na MCM-41 a 423 K, por longos tempos de reação, foram relatadas no trabalho de POUBEL *et al.* (2005). Foi utilizado um grupamento monoaminopropil funcionalizado na MCM-41 para a condensação aldólica entre aldeídos e cetonas com etilcianoacetato. Conversões relativamente elevadas foram observadas em temperaturas relativamente altas (353 – 383 K) para tempos de reações prolongados.

### **2.2.1 Impregnação de Magnésio**

A troca de catalisadores líquidos básicos por sólidos básicos tem atraído muito a atenção, devido à fácil separação dos produtos, assim como a possibilidade de regeneração e reutilização, eles são menos corrosivos e amigáveis com o ambiente. Sólidos básicos de metais alcalino-terrosos como MgO são reportadas como catalisadores básicos e podem ser incorporados na MCM-41 apresentando uma grande estabilidade.

As reações de condensação são bastante importantes em química orgânica para a fabricação de diversos produtos como, por exemplo, pesticidas, farmacêuticos, cremes fotoprotetores solares em polímeros, aditivos alimentares, além de ter

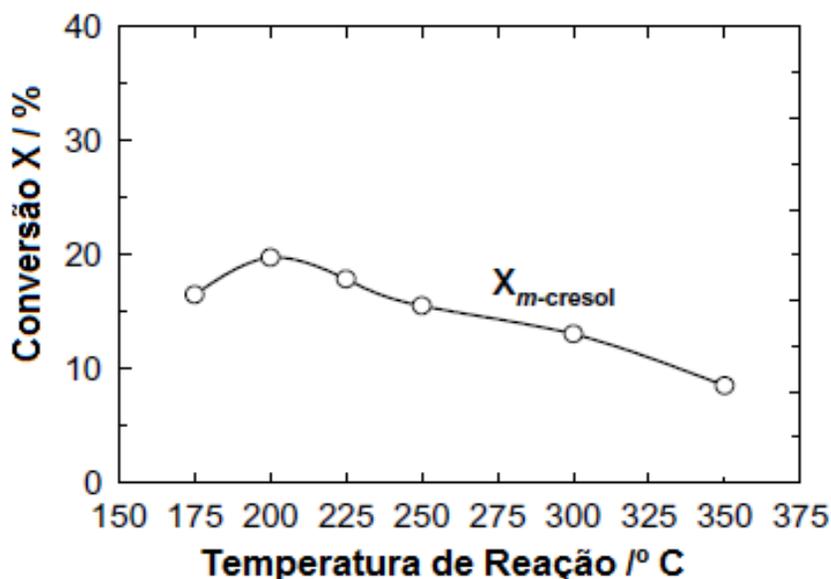
atividades biológicas tais como anti-inflamatório ou anticancerígeno. Este tipo de reações é beneficiada por catalisadores básicos (POUBEL *et al.*, 2005).

A incorporação de íons metálicos  $Mg^{2+}$  presentes como MgO incrementa a quantidade de sítios básicos. Isto resulta numa rede deformada com uma distribuição de carga eletrônica desbalanceada, o que faz com que o catalisador seja de caráter mais básico (LÓPEZ *et al.*, 1998).

Catalisadores a base de óxidos de Mg tem sido reportados em reações orgânicas como condensação aldólica, condensação de Claisen-Schmidt, condensação de Knoevenagel, isomerização de olefinas, e epoxidação de olefinas ativadas com peróxido de hidrogênio (LEÓN, 2011).

Um processo importante na indústria química é a chamada reação de Guerbet, que é utilizada para aumentar o número de carbonos de alcoóis. Nesta reação, alcoóis primários ou secundários reagem com si mesmos ou com outros alcoóis para produzir um álcool de maior tamanho. Esta reação consiste em três passos: (1) desidrogenação do álcool onde é produzido seu correspondente aldeído. (2) condensação aldólica do aldeído produzido e (3) hidrogenação dos produtos insaturados da condensação, o que dá como resultado alcoóis de maior número de carbonos. Em particular, tem sido reportada a produção de 1-butanol a partir de etanol fazendo uso de catalisadores básicos e em especial catalisadores de Mg (LEÓN, 2011).

VINU *et al.* (2004), trabalharam a MCM-41 com magnésio para testar as propriedades catalíticas na reação de isopropilação de m-cresol, encontrando que o Mg aumentou a quantidade de sítios ácidos quando comparada com a peneira molecular sem Mg. Além de Mg, esses autores agregaram Al em várias razões molares ( $n_{Si}/(n_{Mg} + n_{Al})$ ). Na Figura 2.7 pode-se observar o gráfico de conversão *versus* a temperatura de reação. O Mg neste caso encontra-se dentro da estrutura da MCM-41.



**Figura 2.7** Efeito da temperatura na conversão do m-cresol usando a MCM-41 impregnada com Al como catalisador. Fonte: VINU *et al.* (2004).

Neste caso, a máxima conversão é atingida a 200 °C. A conversão aumentou de 175 °C até 200 °C e logo após começou a diminuir até 350 °C que foi a máxima temperatura testada.

## 2.2.2 Impregnação de Molibdênio

### 2.2.2.1 Óxido de Molibdênio

Em muitos processos catalíticos são utilizados metais do grupo VIII, especialmente metais nobres. Esses metais estão limitados a dois fatores: quantidade e recursos, pelo qual são substituídos por interesses econômicos e estratégicos. Catalisadores substitutos atrativos podem ser baseados em molibdênio, um elemento barato e altamente distribuído. Estudos mostram também que a combinação de um metal de transição com carbono ou nitrogênio gera materiais com atividades catalíticas atrativas, tais como estabilidade, seletividade e resistência ao envenenamento (LEE *et al.*, 1987).

A principal fonte de molibdênio é a molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), um mineral que quando é calcinado a  $\text{MoO}_3$  pode ser purificado por sublimação ou convertido para molibdato de amônio com  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Quando o Mo e compostos de molibdênio como  $\text{MoS}_2$  ou  $\text{MoS}_3$  são aquecidos em oxigênio, o produto final é  $\text{MoO}_3$ , que também pode ser produzido por calcinação do paramolibdato de amônio ( $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ). Óxido de molibdênio, assim como os outros óxidos metálicos do grupo VIB (Cr, W) adicionados a suportes variados, é um importante catalisador para várias reações (PALOSCHI, 2002).

O Mo é um elemento objeto de pesquisas como catalisador (KIKUTANI, 1999). O uso do Mo como catalisador misturado com outros metais, pode ser útil para a realização de reações de desidrogenação, pois o Mo proporciona ao catalisador um caráter ácido-básico, ideal para esta reação. Sistemas de Mo com Sn apresentam maiores atividades catalíticas nesta reação que as apresentadas por Mo/ $\text{TiO}_2$ , Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou Mo/ $\text{SiO}_2$ . Além disso, catalisadores de Mo-Sn são muito seletivos para a produção de ácido acético a partir de etanol (MEDEIROS *et al.*, 2002).

Peneiras moleculares que contêm íons de metais de transição na sua estrutura exibem propriedades destacáveis quando usadas como catalisadores para uma grande variedade de reações de oxidação. A presença de molibdênio em catalisadores é bem conhecida por favorecer reações de hidrogenação e oxidação, porém, o potencial de zeólitas que possuem íons de metais de transição, é limitado devido ao tipo e número de heteroelementos que podem ser incorporados na estrutura e também aos tamanhos de poro nas peneiras resultantes. No entanto, a MCM-41 tem uma maior flexibilidade na estrutura, permitindo uma maior incorporação de metais como o Mo. (RANA *et al.*, 1998).

Dentre as limitações do uso de Mo está que a carga deste metal no catalisador não pode superar uma carga superior a 7,5% já que pode apresentar problemas de entupimento devido à formação de múltiplas camadas de óxido na superfície, em vez de ser uma monocamada só (LENSVELD, 2003).

O método de incorporação de Mo mais comum utilizado é o método de impregnação de umidade incipiente já que é muito fácil de fazer, especialmente utilizando heptamolibdato de amônia por sua facilidade de obtenção, o baixo custo e a

facilidade de preparar a solução precursora; entretanto a utilização deste método e deste composto pode levar à destruição do suporte, além de que podem ser formados grandes cristais sob a superfície com uma baixa dispersão e atividade catalítica (LENSVELD, 2003).

HIGASHIMOTO *et al.* (2005) impregnaram Mo sobre MCM-41, com várias porcentagens do metal, e obtiveram que quando o metal foi colocado nas porcentagens entre 1 até 4 %m/m foi produzida uma espécie de molibdênio monomérico que o tornava mais reativo quando testado em reações com etanol. Estes autores também reportaram os resultados da análise de adsorção de nitrogênio como apresentado na Tabela 2.2.

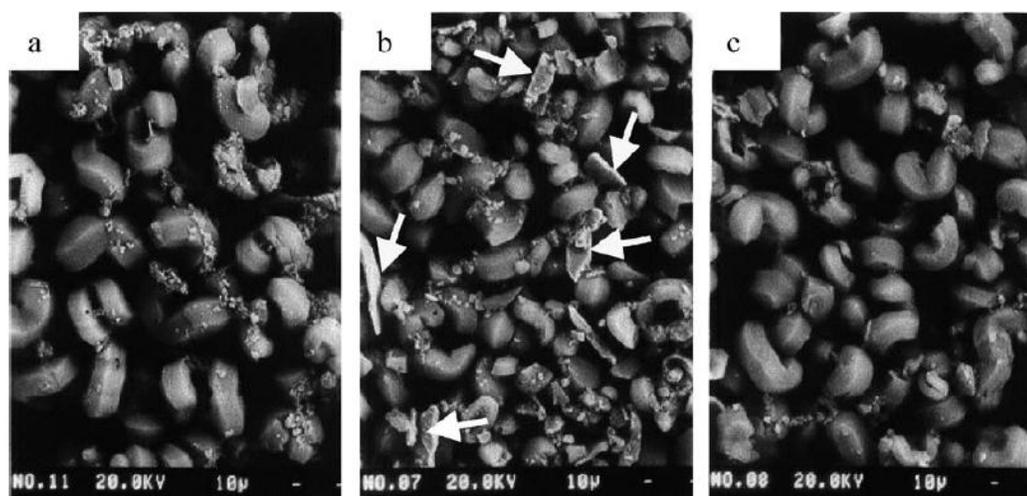
**Tabela 2.2** Resultados da análise de adsorção de nitrogênio. Fonte: Higashimoto et al. 2005.

Amostra	Área BET	Tam. do poro
	$\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	nm
MCM-41	1086,5	3,23 até 3,78
Mo-MCM-41 (0,5%)	1007,6	
Mo-MCM-41 (1,0%)	1002,4	
Mo-MCM-41 (2,0%)	987,3	
Mo-MCM-41 (4,0%)	945,4	
Mo-imp-MCM-41 (1,0)	672,0	

Foi relatado por LI *et al.* (2003) uma análise Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) realizado em uma amostra de MCM-41 em três momentos: na parte a) da Figura 2.13 tem-se a MCM-41, na parte b) tem-se uma mistura física da MCM-41 com  $\text{MoO}_3$  e na parte c) da Figura 2.8 encontra-se a MCM-41 com  $\text{MoO}_3$  após uma calcinação a 773 K feita na mistura.

Na Figura 2.8a observa-se a MCM-41 como grânulos em forma de caracol com algumas partículas, possivelmente de  $\text{SiO}_2$  que não cristalizaram da forma adequada

obtendo características amorfas. Em média as partículas possuem um tamanho de 10  $\mu\text{m}$ . Na Figura 2.8b observa-se a mistura física da MCM-41 com  $\text{MoO}_3$  ao 16,7% em massa, o  $\text{MoO}_3$  é observado em forma de plaquetas laminares (as partículas são ressaltadas com as setas); finalmente a Figura 2.8c mostra a MCM-41 misturada com o  $\text{MoO}_3$  depois da calcinação e pode-se observar que as partículas do óxido desapareceram (LI *et al.*, 2003).



**Figura 2.8** Imagens MEV de a) MCM-41; b) Mistura física MCM-41 e  $\text{MoO}_3$ ; c) MCM-41 e  $\text{MoO}_3$  Calcinada. As setas sinalam partículas de  $\text{MoO}_3$ . Fonte: LI *et al.*(2003).

### 2.2.2.2 Carbeto de Molibdênio

Quando alguns óxidos de metais de transição como  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  são transformados em carbetos do metal, obtêm-se um notável aumento na acidez da superfície e na atividade catalítica, (CORMA, 1997). O carbeto de molibdênio apresenta propriedades únicas em reações como a aromatização de metano. FARKAS *et al.* (2007) mostraram que carbeto de Mo suportado na zeólita ZSM-5 aumenta a aromatização de etanol. Os autores fizeram testes com  $\text{Mo}_2\text{C}$  onde foi produzido etileno a partir do etanol.

Os carbetos são compostos inorgânicos binários entre um elemento e o carbono. De acordo com a diferença de eletronegatividades podem ser classificados em iônicos

e covalentes, os primeiros são formados por elementos do grupo I e II da tabela periódica e o alumínio e o segundo tipo formado por elementos com uma eletronegatividade muito parecida à do carbono.

Este tipo de catalisador é descrito como catalisador monocamada, baseado no modelo estrutural que assume o espalhamento do óxido ativo sobre a superfície do catalisador. Em geral, a síntese do catalisador metálico suportado segue uma rota em que o suporte é impregnado em uma primeira etapa de preparação com uma solução aquosa do componente ativo, como heptamoliddato de amônio. Na sequência, o material é secado em torno de 400 K e calcinado em torno de 800 K. O Mo é utilizado como catalisador em diversas reações, tais como oxidação parcial de metano, acoplamento não oxidativo de metano, síntese de  $\text{NH}_3$ , síntese de CO, hidrogenação de etileno (PALOSCHI, 2002).

Uma técnica para preparar carbetos de molibdênio consiste em aquecer o óxido de molibdênio ( $\text{MoO}_3$ ) lentamente, aumentando a temperatura dos gases, neste caso uma mistura de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$ . Amostras de  $\text{MoO}_3$  são submetidas a um fluxo de uma mistura de  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  à pressão atmosférica. A taxa de aquecimento é de  $30 \text{ K h}^{-1}$  (LEE *et al.*, 1987).

NAGAI *et al.*(2003) mostraram que o  $\text{Mo}_2\text{C}$  fornece sítios ativos para a formação de etileno durante a conversão de  $\text{CH}_4$  e que esses sítios ácidos catalisados levam à formação de benzeno. Alguns autores atribuem aos carbetos propriedades catalíticas atrativas em reações, como por exemplo de desidrogenação. BARTHOS *et al.* (2008) estudaram o comportamento do  $\text{Mo}_2\text{C}$  como catalisador em reações de decomposição do etanol para se obter  $\text{H}_2$  e outros hidrocarbonetos e observaram que houve um aumento na produção de hidrogênio quando foi utilizado o  $\text{Mo}_2\text{C}$ . Usando concentrações de 2, 5 e 10 % de  $\text{MoO}_3$ , comprovaram que com 10%- $\text{Mo}_2\text{C}$  obteve-se uma conversão de 90-95%, alcançada com uma temperatura de 623 K e o rendimento do  $\text{H}_2$  aumentou, porém não ultrapassou 15% a 723 K; já para 5%- $\text{Mo}_2\text{C}$  a decomposição foi completada em temperaturas de 673 - 723 K e o  $\text{H}_2$  aumentou consideravelmente, principalmente à custa do etileno.

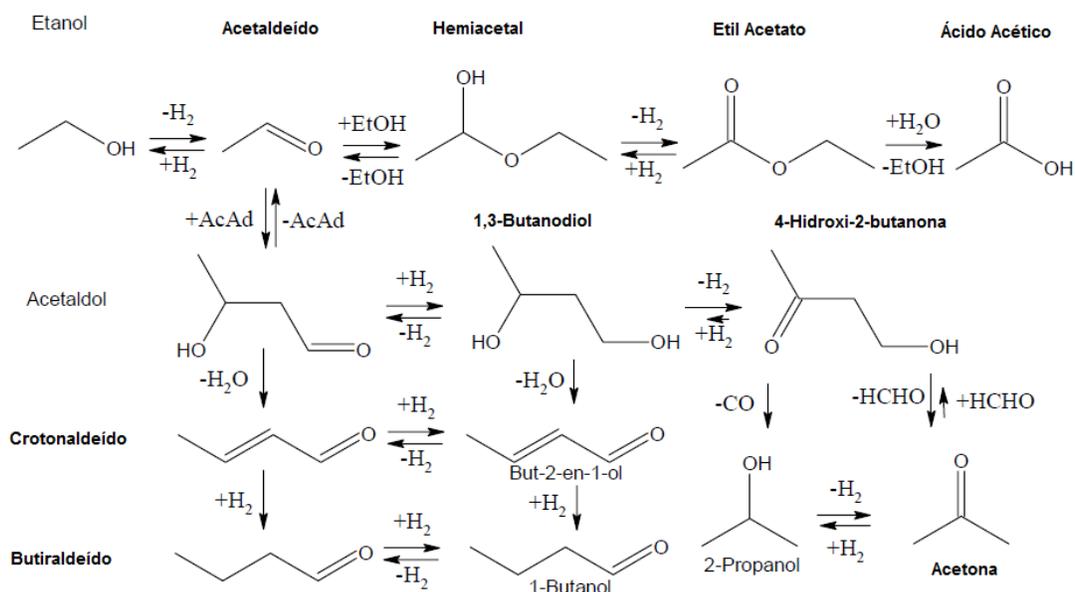
SZECHENYI *et al.* (2006) estudaram as reações de conversão de etanol sobre  $\text{Mo}_2\text{C}$  e  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados com 2% de  $\text{MoO}_3$  entre 573 e 973 K. Os principais produtos foram  $\text{H}_2$ , etileno, acetaldeído e outros hidrocarbonetos. Os autores observaram que a conversão de etanol foi maior quando  $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi usado, com conversões entre 75 e 85% a 773 K. O principal produto foi etileno com uma seletividade entre 40 e 65% na faixa entre 773 e 973 K seguido pelo etano, metano, propeno e buteno.

SZECHENY e SOLYMOSI (2007), observaram que o catalisador  $\text{Mo}_2\text{C}$  é eficaz nas reações de desidrogenação de etanol para a produção de acetaldeído, mas é muito menos ativo na decomposição de acetaldeído. A seletividade da produção de  $\text{H}_2$  na decomposição de etanol foi de 40-45%, a 723 K.

### **2.2.3 Reações de desidrogenação e desidratação**

Reações de desidrogenação do etanol são reações endotérmicas e relativamente rápidas que ocorrem a temperaturas maiores que 373 K. Nesse tipo de reação, o acetaldeído é o segundo produto principal o qual pode ser separado por condensação e é um produto de grande utilização na indústria química (CHLÁDEK, 2007). Por outro lado produtos como o etileno é considerado um dos compostos mais utilizados na indústria química e o dietileter (DEE), produto de grande interesse na indústria, são produtos que podem ser sintetizados por meio da desidratação do etanol (VARISLI *et al.*, 2008).

Um esquema das possíveis reações e rotas de reação foi proposto por INUI *et al.*, 2004 (Figura 2.9). Além das reações apresentadas, dentro deste esquema ainda há outras possíveis reações, como por exemplo, as rotas de condensação aldólica.



**Figura 2.9** Esquema simplificado de possíveis rotas de reação. Fonte: INUI *et al.*, 2004.

As reações que serão consideradas neste trabalho para representar o sistema e o seu comportamento, são as apresentadas a continuação:



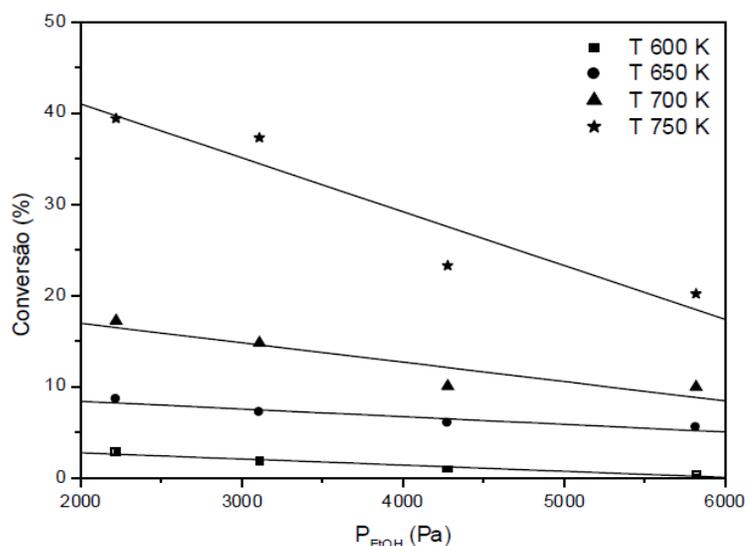
### **2.2.4 Vários catalisadores de MCM-41 com diversos metais em reações com etanol**

Conversões de aproximadamente 90% (mol) foram encontradas em trabalhos realizados por VELU *et al.* (2002) nas reações de conversão de metanol e etanol em formaldeído e acetaldeído respectivamente, catalisadas com MCM-41 impregnada com cobre. A facilidade de redução do cobre é um fator importante na atividade catalítica dessa reação. Em 2004 LIN *et al.*, utilizaram a MCM-41 impregnada com vanádio e titânio na oxidação do etanol. Os autores testaram  $V_2O_5/TiO_2/MCM-41$  e  $V_2O_5/MCM-41$  e observaram maiores rendimentos e maior atividade catalítica para o primeiro catalisador. O  $TiO_2$  suportado na MCM-41 tem maior potencial do que quando suportado em outros catalisadores já que tem uma alta área superficial e maior estabilidade térmica a elevadas temperaturas.

Diferentes metais suportados em MCM-41 são utilizados em muitos estudos. Por exemplo, ZHAO *et al.* em 2010 prepararam Fe-MCM41 pelo método de umidade incipiente, com o qual sintetizaram nanotubos de carbono da pirolise de etanol e acharam que a temperatura ótima de operação era de 1073 K. Os autores mostraram também que os nanotubos apresentavam uniformidade de diâmetro e que a qualidade era tão boa quando comparada com os nanotubos de carbono já sintetizados.

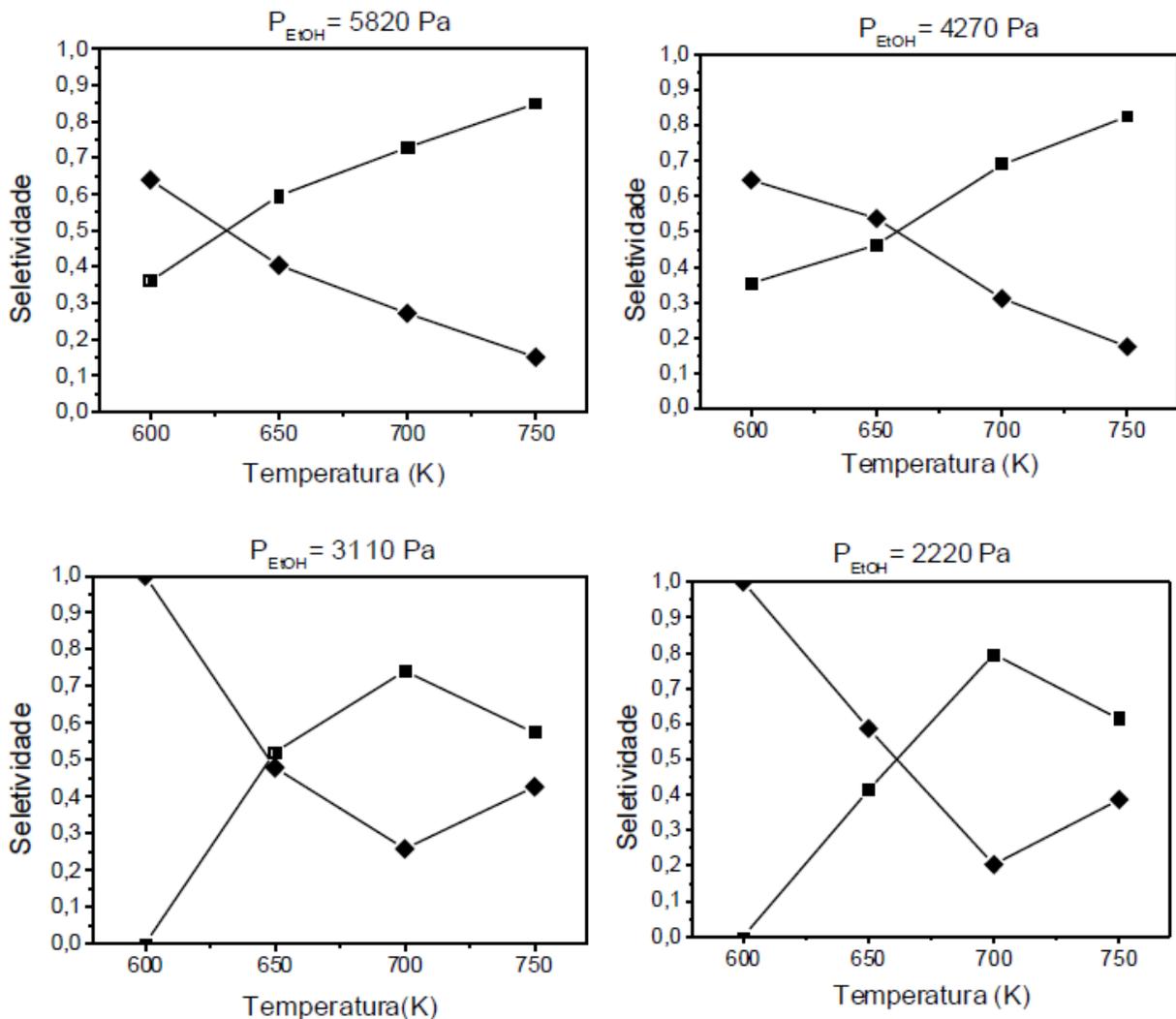
Foi observada a formação de etileno, éter etílico, acetaldeído e 1,3 butadieno na reação de etanol na presença da MCM-41 impregnada com quantidades de bário (16%) e cromo (1,4%; 2,9% e 5,6%). Também existe uma tendência à diminuição das conversões com o aumento das pressões parciais do etanol no reator. Possivelmente devido ao aumento da saturação dos sítios ativos. Também se encontrou um aumento da conversão com o aumento da temperatura (LA SALVIA, 2010).

Na Figura 2.10 é ilustrada a conversão do etanol e pode se observar o comportamento da conversão com respeito à pressão do etanol no reator e a temperatura de operação. A conversão mostrou comportamentos similares com os demais catalisadores (aqueles que eram impregnados com bário e cromo)



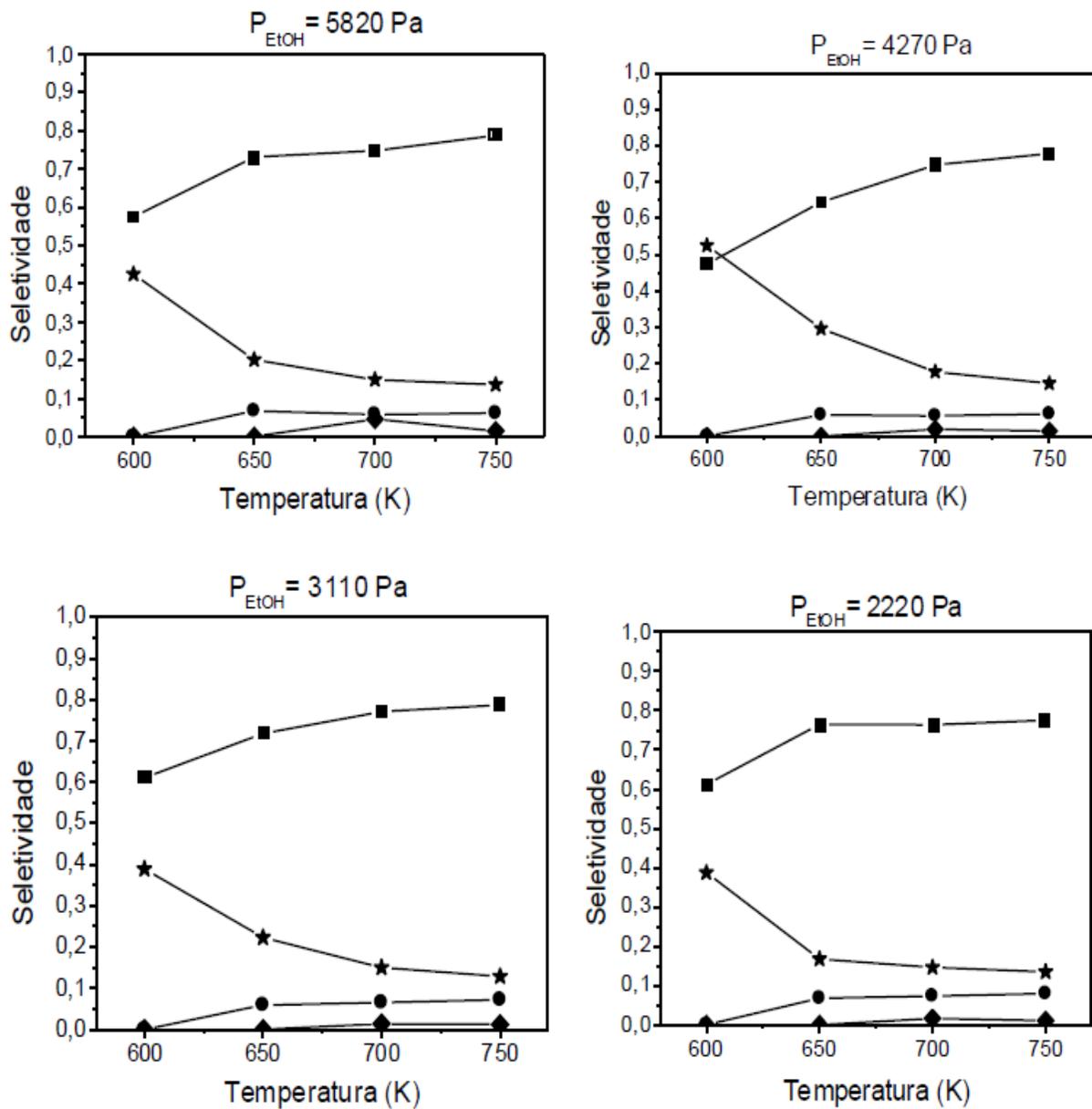
**Figura 2.10** Conversão do etanol sobre o catalisador MCM-41. Fonte: LA SALVIA, (2010).

Além disso, LA SALVIA (2010) apresentou dados de seletividade da reação utilizando os diferentes catalisadores. Na Figura 2.11 são mostrados os resultados obtidos ao utilizar a MCM-41 impregnada com bário. Com este catalisador foi obtido etileno e éter etílico. Percebe-se que a temperatura é um fator importante na seletividade do produto; o éter etílico é favorecido na reação nas temperaturas mais baixas e o etileno é favorecido nas temperaturas maiores. O autor já havia obtido estes dois produtos utilizando a MCM-41 sem nenhuma impregnação.



**Figura 2.11** Gráfico de seletividade para as reações com M16B, com vazão =  $2 \times 10^{-6}$   $m^3$  s<sup>-1</sup> e  $w = 30$  mg. Gás de arraste  $N_2$ . Legenda: ■- etileno; ◆- éter etílico. Fonte: LA SALVIA, (2010).

Ao utilizar a MCM-41 impregnada com bário e cromo como catalisador na reação do etanol, LA SALVIA obteve principalmente quatro produtos que são 1,3 butadieno, etileno, acetaldeído e éter etílico. Os gráficos de seletividade podem se observar na Figura 2.11.



**Figura 2.12** Gráficos de seletividade para as reações com M16B14C, com vazão =  $2 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  e  $w = 30 \text{ mg}$ . Gás de arraste  $\text{N}_2$ . Legenda:  $\bullet$  - 1,3 butadieno;  $\blacksquare$  - Etileno;  $\star$  - Acetaldeído;  $\blacklozenge$  - Éter Etílico. Fonte: LA SALVIA, (2010).



## **Capítulo 3. Materiais e Métodos**

Neste capítulo, são apresentados os reagentes e equipamentos utilizados em cada etapa. Para o estudo, foi utilizada como catalisador a peneira molecular MCM-41, impregnada com magnésio e molibdênio nas porcentagens em massa de 0,5%, 1% e 2% para o magnésio e de 3% em massa para o Molibdênio. Estes materiais foram testados como catalisadores no estudo das reações do etanol.

### **3.1 Preparação do catalisador**

Os materiais utilizados para preparação da MCM-41 foram: hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), água deionizada, brometo de cetil-trimetil amônio ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ ) e tetraetil-ortossilicato ( $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ ). No momento da preparação foram consideradas algumas variáveis como a pureza dos reagentes, o pH da solução, a velocidade de agitação, o tempo de secagem e de calcinação e as suas respectivas temperaturas.

#### **3.1.1 MCM-41**

A peneira sintetizada neste trabalho foi uma MCM-41 sem alumínio e para preparar 2 gramas de MCM-41 misturou-se 630 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (hidróxido de amônio) (Merck, 25% PA) com 810 mL de água deionizada. Adicionou-se 6 gramas de brometo de cetil-trimetil amônio ( $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$ ) (Sigma Aldrich, grau de pureza 99%), logo após a solubilização de todos os reagentes anteriores, adicionou-se 30mL de tetraetil-ortossilicato ( $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$ ) (Sigma Aldrich, grau de pureza 98%). A solução foi mantida sob agitação constante a 420 rpm durante 2 horas e o pH da solução foi mantido ao redor de 11. O material então foi filtrado a vácuo e logo secado na estufa a 400 K durante 24 horas. Após isso, a peneira foi calcinada durante 11 horas a 813 K, tendo sido as primeiras 5 horas com um fluxo de nitrogênio a  $100 \text{ mL min}^{-1}$  e as 6 horas restantes sob um fluxo de ar sintético a uma vazão de  $100 \text{ mL min}^{-1}$  (Pires, 2001)

Os sólidos preparados nesse trabalho foram caracterizados por difração de raio X (XRD), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV e EDS), adsorção de N<sub>2</sub>, análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho.

### 3.1.2 Determinação de volume de poros pelo método de umidade incipiente

Para fazer as impregnações, primeiro foi encontrado o volume de poros através do método de ponto úmido. Este método consiste em gotejar água sobre as amostras por meio de uma bureta enquanto a amostra é misturada continuamente com a ajuda de uma espátula. Este procedimento é feito até que a amostra apresente aparência pastosa. Cabe ressaltar que este procedimento foi feito no menor tempo possível, já que a amostra absorve umidade do ar.

Os cálculos de quantidades utilizadas para as impregnações foram realizados com as seguintes fórmulas:

$$m_{metal} [g] = \frac{\%T * m_{sup} [g]}{100 - \%T} \quad (3.1)$$

onde  $m_{sup}$  é a massa do suporte utilizado e %T é a porcentagem teórica desejada do metal e  $m_{metal}$  é a quantidade de metal teórico no suporte.

$$m_{sal} [g] = m_{metal} * \frac{PM_{sal} \%T}{PM_{metal}} * \frac{100}{\%Pureza_{sal}} \quad (3.2)$$

onde  $m_{sal}$  é a quantidade de sal que será utilizada na impregnação,  $PM_{sal}$  é o peso molecular da sal,  $PA_{metal}$  é o peso atômico do metal.

### 3.1.3 Impregnação com magnésio (Mg)

Gotejou-se uma solução precursora, neste caso de Nitrato de Magnésio (marca MERCK, 99% pureza), na quantidade necessária para atingir um teor de 0,5%, 1% e 2% em massa de Mg sobre a amostra com uma bureta. As amostras úmidas foram

secas durante 12 h a 400 K e calcinadas a 873 K durante 5 horas sob um fluxo de ar sintético a uma vazão de 100 mL min<sup>-1</sup>.

### 3.1.4 Impregnação com Molibdênio (Mo)

O molibdênio foi utilizado no catalisador em duas formas. Sendo assim, uns catalisadores tinham o molibdênio em forma de óxido e outros em forma de carbeto de molibdênio, todos no teor de 3% em massa de Mo.

#### 3.1.4.1 Óxido de Molibdênio

Para fixar o óxido de molibdênio, primeiro foi impregnado o suporte com heptamolibdato de amônio, de tal forma que apresentou a concentração desejada pelo método da umidade incipiente. Logo a amostra foi seca a uma temperatura de 400 K durante 12 horas. Posteriormente, as amostras foram calcinadas com ar sintético a uma temperatura de 773 K durante 7 horas, utilizando uma rampa de temperatura de 5 K min<sup>-1</sup>, com a finalidade de eliminar qualquer impureza no catalisador.

#### 3.1.4.2 Carbeto de Molibdênio

Uma vez que a peneira estava impregnada com o molibdênio na sua forma de óxido, foi passada uma corrente de gases de 20% CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>. A amostra foi levada até uma temperatura de 900 K, à pressão atmosférica, e vazão de gases utilizada foi de 75 mL min<sup>-1</sup>. Abaixo de 550 K não acontece nenhuma reação química no material, portanto é sugerido um aumento de temperatura rápido, antes de atingir esta temperatura (10 K min<sup>-1</sup>). Uma vez atingida a temperatura de 900 K, o tempo de calcinação foi de 3 horas, (LEE *et al.*, 1987).

Depois deste período, o catalisador ficou coberto na superfície por uma espécie de carbono polimérico; para limpar, foi necessário submeter as amostras a um fluxo de H<sub>2</sub> a 1000 K. Esse excesso de carbono reage com o H<sub>2</sub> e forma CH<sub>4</sub> que foi analisado *in situ* no cromatógrafo a gás.

Este catalisador foi preparado cada vez que foi realizado o teste e foi feito dentro da linha de reação *in situ*, já que o carbeto de Mo é um material muito reativo, e pirofórico em contato com o ar.

## 3.2 Caracterização do catalisador

### 3.2.1 Análise de raios X

Esta técnica permite obter informações acerca das propriedades estruturais de sólidos cristalinos mediante a difração de raios X, os quais fornecem informação do arranjo e orientações cristalográficas, tamanho de partículas e análise quantitativa de fases. Isto é possível devido ao comprimento de onda destes raios ser do tamanho das distâncias inter-atômicas.

Neste trabalho foi realizado este procedimento para a MCM-41 baseando-se numa escala  $2\theta$  de  $1,5^\circ$  até  $70^\circ$ , com um tamanho de passo de  $0,04^\circ$   $s^{-1}$ . Utilizando uma radiação de Cu  $K_\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm) operando a 40 kV e 30 mA.

### 3.2.2 Adsorção de $N_2$

O método foi feito a 77 K, com pressões relativas ( $p/p_0$ ) entre 0,3 – 0,99. As amostras foram pré-tratadas e desgaseificadas sob vácuo a 623 K durante 5 horas. Usando o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) foi calculada a área superficial.

Com a equação 3.3 foi calculada a área:

$$\frac{p}{n_a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{(c-1)}{n_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3.3)$$

onde,  $n_a$  é a quantidade adsorvida expressada em ( $m^3 g^{-1}$ ),  $p/p_0$  é a pressão relativa,  $n_m$  é a capacidade da monocamada expressada em ( $m^3 g^{-1}$ ), e finalmente C é uma constante.

A área superficial BET, foi calculada como mostrado na equação 3.4:

$$A_{BET} = n_m \cdot L \cdot a_m \quad (3.4)$$

Onde,  $a_m$  é a seção transversal ocupada por cada molécula adsorvida em toda monocamada ( $m^2 \text{ molécula}^{-1}$ ) e  $L$  é o número de Avogadro.

O equipamento utilizado para realizar a adsorção de nitrogênio foi um ASAP 2020 da Micromeritics.

### **3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A morfologia externa das partículas dos sólidos foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura. Esta análise foi realizada no Laboratório de Recursos Analíticos e de Calibração (LRAC) da Faculdade de Engenharia Química na UNICAMP. Para a realização deste teste, as amostras foram cobertas com uma camada de ouro no equipamento Sputter Coater POLARON, modelo SC7620 de marca VG Microtech (Uckfield, Inglaterra). A espessura final da camada metálica aplicada foi de 9,2 nm. Para a obtenção das micrografias e/ou microanálise elementar foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com detector de energia dispersiva de raios X, modelo MEV: Leo 440i Electron Microscopy/Oxford (Cambridge, Inglaterra).

### **3.2.4 Análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

Estas análises de EDS dão uma informação de caráter qualitativo acerca do conteúdo de elementos nas amostras e mostram um perfil que deve ser comparado com exemplos anteriores da literatura. Esta análise foi realizada no laboratório LRAC da FEQ na UNICAMP.

### **3.2.5 Análise infravermelho (IR)**

A espectroscopia infravermelha é considerada como uma das mais comuns técnicas espectroscópicas usada na química orgânica e na inorgânica. É a medida da absorção de frequências infravermelhas feita por uma amostra. O principal objetivo desta análise é determinar a presença dos grupos químicos funcionais da amostra, devido ao fato de que cada grupo funcional é capaz de absorver a radiação em faixas características. Foi realizada uma análise de infravermelho nas amostras e analisados os espectros, comparando com dados da literatura correspondentes da MCM-41. Estas

análises foram feitas no LRAC da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP; o equipamento utilizado foi um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, de marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700. As medidas foram feitas no modo transmitância com o acessório TRANSMITANCE-SNAP-IN, a faixa utilizada foi 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.2.6 *Análise termogravimétrica (TGA)***

Foram realizadas análises TGA em cada uma das amostras de MCM-41 depois de calcinadas para analisar a perda de massa. Estas análises foram realizadas no laboratório LRAC da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. O equipamento utilizado foi o TGA-50 de marca SHIMADZU de origem japonesa.

Todas as análises de TGA foram realizadas com baixo fluxo de ar sintético a uma vazão de 100  $\text{mL min}^{-1}$ ; a temperatura foi aumentada desde a temperatura ambiente até 800  $^{\circ}\text{C}$ .

### **3.3 *Reação do etanol***

O reator foi carregado com 0,03 g do catalisador. As temperaturas utilizadas foram de 473 K, 498 K, 523 K, 548 K e 573 K, já que mantendo temperaturas baixas as conversões no reator eram baixas e o reator poderia ser considerado como um reator diferencial. Uma parte dos catalisadores tinha o molibdênio na MCM-41 em forma de óxido de molibdênio e a outra parte em forma de carbetto de Mo. Em todos os catalisadores foram realizadas co-impregnações, sendo que primeiro foi impregnado o magnésio e em seguida o molibdênio; a ordem das impregnações influencia no desempenho do catalisador, porém esta ordem foi escolhida e mantida para não adicionar mais uma variável aos experimentos. Os catalisadores utilizados nas reações estão na Tabela 3.1 e os experimentos realizados neste trabalho estão resumidos nas Tabelas 3.2 e 3.3.

**Tabela 3.1** Catalisadores utilizados nos testes catalíticos.

<b>Catalisadores usados nas reações</b>			
	<b>Peneira Molecular</b>	<b>%m/m Mg</b>	<b>%m/m Mo</b>
1	MCM-41	0,5 (Óxido de Mg)	3,0 (Óxido de Mo)
2	MCM-41	1,0 (Óxido de Mg)	3,0 (Óxido de Mo)
3	MCM-41	2,0 (Óxido de Mg)	3,0 (Óxido de Mo)
4	MCM-41	0,5 (Óxido de Mg)	3,0 (Carbeto de Mo)
5	MCM-41	1,0 (Óxido de Mg)	3,0 (Carbeto de Mo)
6	MCM-41	2,0 (Óxido de Mg)	3,0 (Carbeto de Mo)

Para os catalisadores contendo óxido de molibdênio, o pré-tratamento foi feito durante duas horas da seguinte forma: durante os primeiros 30 minutos, foi passado gás nitrogênio pelo catalisador, a uma vazão de 60 mL min<sup>-1</sup>. Depois durante uma hora, uma mistura de 60 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> e 20 mL min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, tudo isto em uma temperatura de 573 K, para oxidar o catalisador e para garantir o arraste de qualquer impureza. Finalmente passou-se N<sub>2</sub> puro a uma vazão de 120 mL min<sup>-1</sup>.

O tempo de reação utilizado foi de 4 horas. A pressão de vapor utilizada para o etanol neste trabalho foi de 7870 Pa. O cálculo desta pressão encontra-se no Anexo I. Esta pressão foi escolhida devido ao trabalho apresentado por LA SALVIA em 2010, a qual observou que a seletividade das reações do etanol catalisadas com a MCM-41 apresentava uma variação considerável ao variar a pressão parcial do etanol, e ao aumentá-la, aumentava também a seletividade para o etileno e butadieno, compostos que resultam interessantes devido ao seu grande uso industrial.

**Tabela 3.2** Fase de experimentos.  
Óxido de Molibdênio 3%.

Óxido de Molibdênio 3%		
Catalisador	Mg (%)	Temp. [K]
MCM 0,5Mg	0,5	473
MCM 1,0Mg	1,0	473
MCM 2,0Mg	2,0	473
MCM 0,5Mg	0,5	498
MCM 1,0Mg	1,0	498
MCM 2,0Mg	2,0	498
MCM 0,5Mg	0,5	523
MCM 1,0Mg	1,0	523
MCM 2,0Mg	2,0	523
MCM 0,5Mg	0,5	548
MCM 1,0Mg	1,0	548
MCM 2,0Mg	2,0	548
MCM 0,5Mg	0,5	573
MCM 1,0Mg	1,0	573
MCM 2,0Mg	2,0	573

**Tabela 3.3** Fase de experimentos .  
Carbeto de Molibdênio 3%.

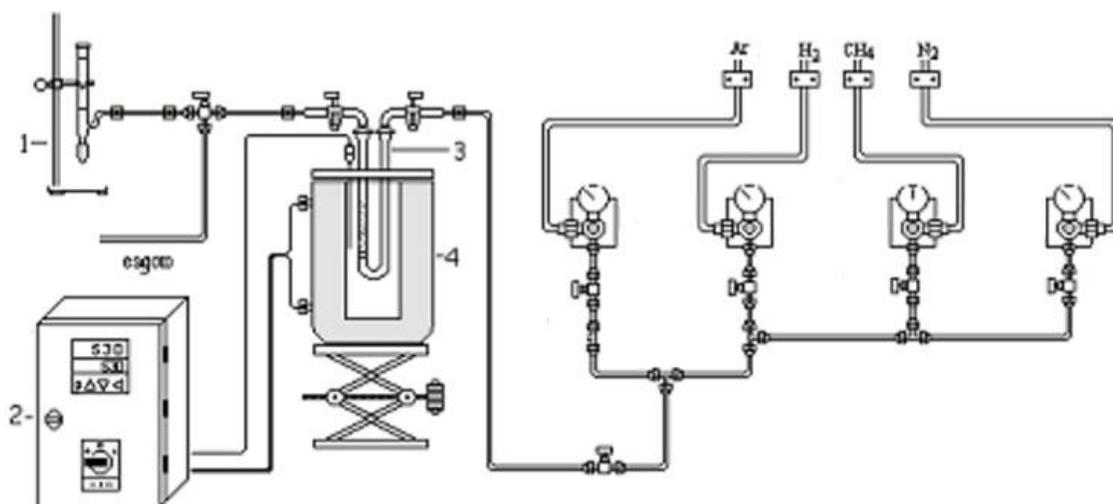
Carbeto de Molibdênio 3%		
Catalisador	Mg (%)	Temp. [K]
MCM 0,5Mg	0,5	473
MCM 1,0Mg	1,0	473
MCM 2,0Mg	2,0	473
MCM 0,5Mg	0,5	498
MCM 1,0Mg	1,0	498
MCM 2,0Mg	2,0	498
MCM 0,5Mg	0,5	523
MCM 1,0Mg	1,0	523
MCM 2,0Mg	2,0	523
MCM 0,5Mg	0,5	548
MCM 1,0Mg	1,0	548
MCM 2,0Mg	2,0	548
MCM 0,5Mg	0,5	573
MCM 1,0Mg	1,0	573
MCM 2,0Mg	2,0	573

### 3.4 Equipamento

Os equipamentos utilizados para a preparação dos catalisadores e a reação com etanol são descritos a seguir.

#### 3.4.1 Calcinação

O equipamento que foi utilizado para as calcinações do catalisador encontra-se ilustrado na Figura 3.1.



**Figura 3.1** Equipamento de calcinação.

O sistema é dotado com um forno constituído por resistências de níquel-cromo, com temperatura máxima de operação de 1223 K, reator de quartzo em forma de “U” de 0,5 polegadas de diâmetro interno, válvula de diafragma e tipo agulha para ajuste da pressão e vazão de gás, e fluxímetro de bolhas para a medida de vazão de gases. Também consta um controlador de temperatura. A calcinação dos carbetos foi feita no sistema de reação, já que o gás metano produzido na limpeza do catalisador precisava ser analisado no cromatógrafo.

#### 3.4.2 Reator

O reator é um tubo em “U” feito de quartzo, com diâmetro interno de 0,5 cm. O leito do catalisador foi fixado por duas lâs de quartzo para evitar o arraste de massa

pela corrente de gases que têm uma direção de fluxo descendente. O desenho do reator está na Figura 3.2.

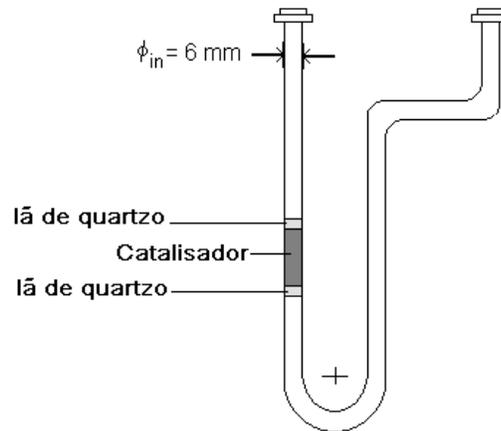


Figura 3.2 Reator de quartzo

### 3.4.3 Sistema de reação

A Figura 3.3 apresenta o sistema de reação usado nos experimentos.

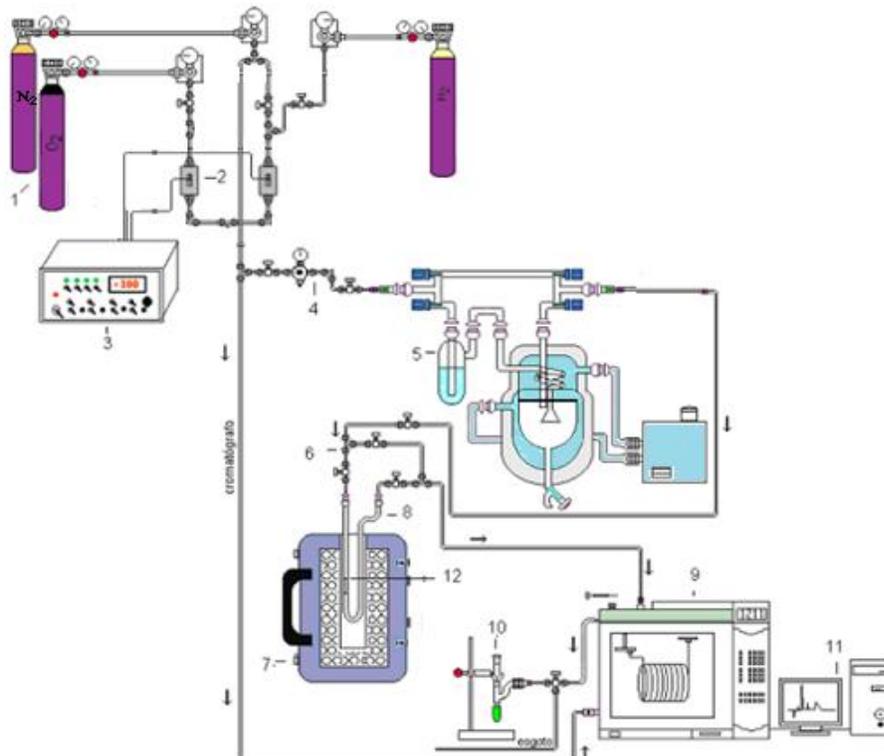


Figura 3.3 Sistema de reação.

O sistema de reação consistiu em um conjunto composto por um sistema de alimentação de gases, controladores de vazão, válvulas para o controle da pressão dos gases, sistema de saturação dos gases, reator, forno cromatógrafo de gases e um computador para a coleta e interpretação de dados.

### 3.5 Cálculos matemáticos

Para a análise da conversão, se adotará como critério a quantidade de etanol que reage no sistema. Foi calculada de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Conversão}(x) = \frac{\text{etanol consumido}}{\text{etanol alimentado}} = \frac{\text{etanol entrada} - \text{etanol saída}}{\text{etanol entrada}} \quad (3.5)$$

A seletividade dos produtos será calculada com as seguintes equações:

$$S_i = \frac{\text{mols de } C \text{ produto } i}{\sum_{i=1}^n \text{mols } C \text{ produto } i} \quad (3.6)$$

Onde:

$$n_i = \frac{\text{Área do pico}_i \text{ no cromatógrafo}}{\text{Fator de resposta}} \quad (3.7)$$

Os fatores de resposta foram achados depois de uma calibração do cromatógrafo.

A pressão parcial de etanol, medida com a temperatura do saturador, foi calculada mediante a equação de Antoine (equação 3.8).

$$\log_{10}(P) = A - \left( \frac{B}{T(^{\circ}C) + C} \right) \quad (3.8)$$

Onde os valores das constantes para o etanol são apresentadas na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4** Constantes de Antoine para o Etanol

Constantes de Antoine para o Etanol					
A	5,33675	B	1648,22	C	230,918

A taxa de reação por cada reação individual foi calculada segundo a equação 3.9.

$$r_i = \left( \frac{\xi_i}{W_{cat}} \right) \quad (3.9)$$

Onde  $\xi_i$  é o grau de avanço, ou a quantidade de etanol convertida na reação  $i$  para a formação de determinado produto e  $W_{cat}$  é a massa do catalisador (g).

A energia de ativação para a velocidade de reação foi calculada segundo a equação de Arrhenius (equação 3.10).

$$k = A_0 e^{\left( \frac{-E_a}{RT} \right)} \quad (3.10)$$

Onde  $R$  é a constante ideal dos gases,  $T$  é a temperatura da reação,  $A_0$  é o fator pré-exponencial,  $k$  é a constante cinética e  $E_a$  é a energia de ativação. Aplicando logaritmo na equação 3.11, temos:

$$\ln(k) = \ln A_0 - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (3.11)$$

### 3.6 Balanço Molar

Para realizar o balanço molar foram consideradas as seguintes reações, considerando-se como as mais representativas do sistema reacional, devido às quantidades dos compostos produzidos:





Fazendo o balanço molar por componente:

$$N_{et} = N_{et}^{\circ} - \xi_1 - 2\xi_2 - \xi_4 - \xi_5 - 2\xi_6 \quad (3.18)$$

$$N_{C_2H_4} = \xi_1 + 2\xi_3 \quad (3.19)$$

$$N_{C_2H_5OC_2H_5} = \xi_2 - \xi_3 \quad (3.20)$$

$$N_{CH_3CHO} = \xi_4 - \xi_5 \quad (3.21)$$

$$N_{C_4H_6} = \xi_5 \quad (3.22)$$

$$N_{CH_3COOC_2H_5} = \xi_5 \quad (3.23)$$

Onde,

- $Net^{\circ}$  = mols de etanol na entrada do reator.
- $N_{et}$  = mols de etanol na saída do reator.
- $N_{C_2H_4}$  = mols de etileno na saída do reator.
- $N_{C_2H_5OC_2H_5}$  = mols de éter etílico na saída do reator.
- $N_{C_4H_6}$  = mols de 1,3-butadieno na saída do reator.
- $N_{CH_3COOC_2H_5}$  = mols de acetato de etila na saída do reator.
- $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \xi_4, \xi_5$  e  $\xi_6$  = graus de avanço de cada uma das reações (equações 3.18 – 3.23).

Desta forma, a equação de balanço molar fica:

$$N_{et} = N_{et}^{\circ} - N_{C_2H_4} - 2N_{C_2H_5OC_2H_5} - N_{CH_3CHO} - 2N_{C_4H_6} - 2N_{CH_2COOC_2H_5} \quad (3.24)$$

### 3.7 Energia de ativação

Para as reações de etanol, podem ser usados vários modelos cinéticos:

- Modelos empíricos, onde as expressões cinéticas são menos complexas; os quais podem ser úteis de forma preliminar para o projeto, porém eles não oferecem informação do mecanismo da reação.
- Equações cinéticas que são baseadas em mecanismos, nos quais as reações transcorrem entre moléculas.

Neste trabalho não existem dados suficientes para construir uma equação de lei de velocidade ou de velocidade de reação, por este motivo foram utilizados modelos cinéticos existentes na literatura, tentando adaptá-los a este trabalho. Os modelos utilizados encontram-se na Tabela 3.5

Estes modelos foram tomados de reações nas quais as condições operacionais foram muito parecidas com as utilizadas neste trabalho, porém um pouco diferentes, o que acrescenta o erro dos valores achados.

Na Tabela 3.5,  $K_R$ ,  $K_S$ ,  $K_A$  e  $K_W$  são constantes encontradas pelos autores citados e que serão utilizadas neste trabalho. Estas constantes foram calculadas com as condições de operação de cada um deles, embora se tentasse encontrar trabalhos com as mesmas condições utilizadas neste trabalho, não foi possível, portanto decidiu-se utilizar as que foram calculadas com as condições mais parecidas, o qual implica um maior erro nos resultados dos cálculos.

As vazões foram consideradas constantes neste estudo e todos os testes foram realizados em fase gasosa, portanto se considera o modelo dos gases ideais, portanto as pressões parciais de compostos, serão consideradas para calcular concentrações dos compostos.

Tabela 3.5 Expressões empíricas da taxa de reação da literatura.

Autor	Reação	Modelo
DeWILDE, (2013)	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	$r = \frac{kP_{et}}{[P_{et} + 0,81 \cdot P_{et} \cdot P_{H_2O} + 0,035 \cdot P_{et}^2 + 0,57 \cdot P_{H_2O}^2]}$
FROMENT, (1975)	$2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$	$r = \frac{k \cdot K_{set} \cdot C_{et}}{[(1 + K_{set} \cdot C_{et})^2]}$
CAROTENUTO, (2013)	$C_2H_5OC_2H_5 \rightarrow 2C_2H_4 + H_2O$	$r = kC_A$
FROMENT, (1964)	$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2O$	$r = \frac{k \cdot K_A \cdot P_{et}}{[1 + K_A \cdot P_{et} + K_R \cdot P_R + K_S \cdot P_S + K_W \cdot P_W]^2}$ $P_A = \frac{1 - X_A}{(1,155 + X_A)} ; P_R = P_S = \frac{X_A}{(1,155 + X_A)} ;$ $P_W = \frac{0,155}{(1,155 + X_A)}$
BHATTACHARYYA, (1967)	$C_2H_5OH + CH_3CHO \rightarrow C_4H_6 + 2H_2O$	$r = kC_{et}^2$
CAROTENUTO, (2013)	$2C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + 2H_2$	$r = kC_{et}$

$C_{et}$  é a concentração de etanol.

$P_{et}$  é a pressão de etanol

$X_A$  é a conversão de etanol



## Capítulo 4. Resultados e Discussões

Neste capítulo, serão apresentados inicialmente os resultados das caracterizações dos catalisadores. Em seguida, serão apresentadas as calibrações feitas para a detecção e quantificação dos produtos, e por último serão discutidos os resultados dos testes catalíticos.

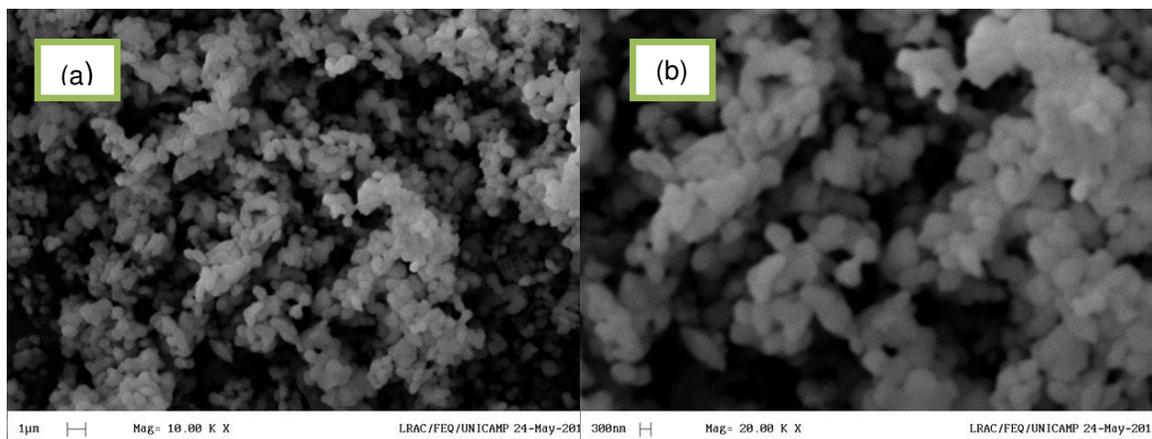
A Tabela 4.1 apresenta os sólidos sintetizados neste trabalho junto com os respectivos conteúdos de metal teórico impregnado.

**Tabela 4.1** Sólidos sintetizados.

<b>Sólidos sintetizados</b>			
	<b>Peneira Molecular</b>	<b>%m/m Mg</b>	<b>%m/m Mo</b>
1	MCM-41	0	0
2	MCM-41	0,5	0
3	MCM-41	1,0	0
4	MCM-41	2,0	0
5	MCM-41	0	3,0
6	MCM-41	0,5	3,0
7	MCM-41	1,0	3,0
8	MCM-41	2,0	3,0
9	MCM-41	0,5	3,0 (carbeto)
10	MCM-41	1,0	3,0 (carbeto)
11	MCM-41	2,0	3,0 (carbeto)

### 4.1.1 Morfologia

A morfologia dos catalisadores sintetizados foi observada num microscópio eletrônico de varredura (MEV) e as imagens obtidas estão apresentadas na Figura 4.1.

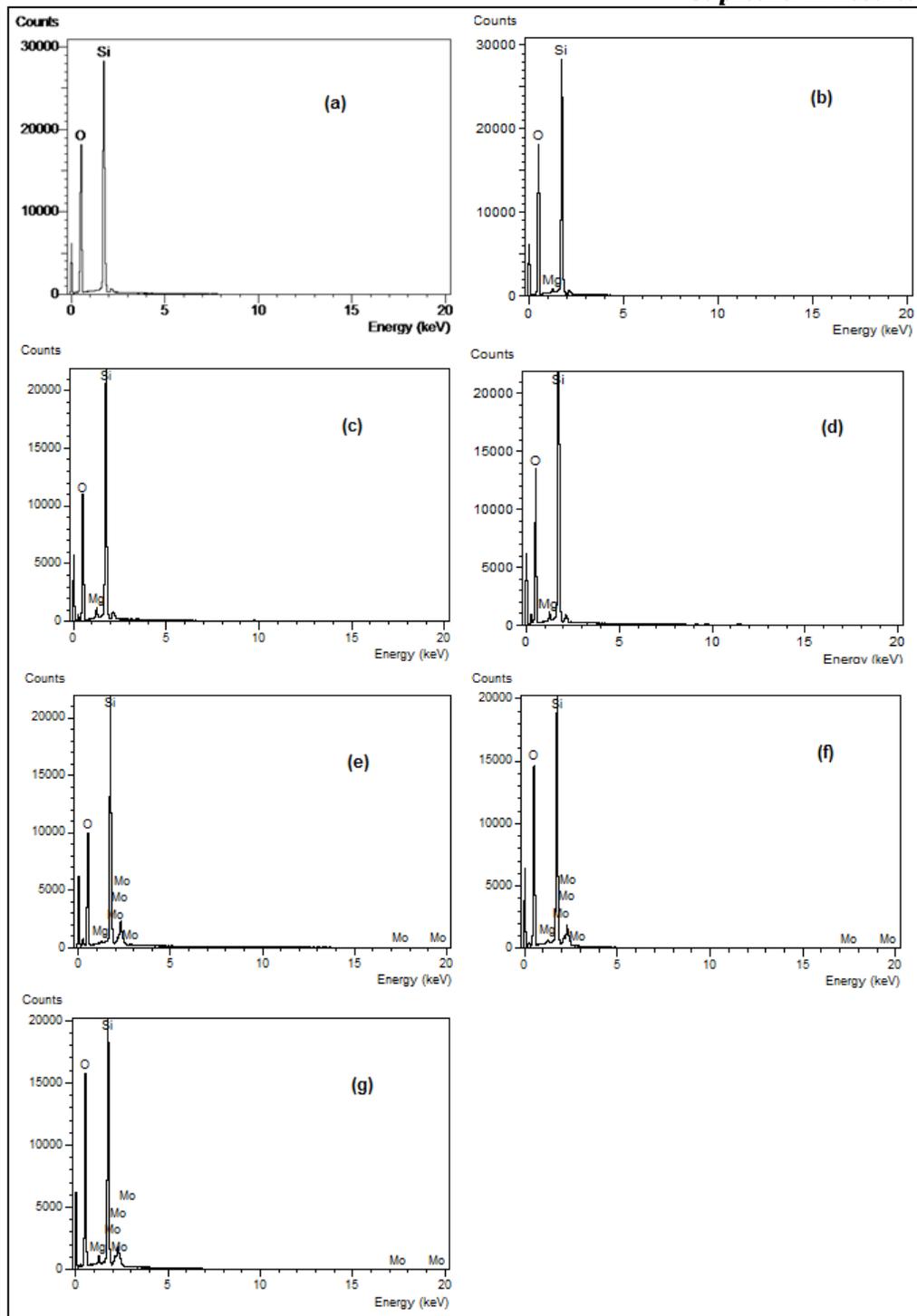


**Figura 4.1** Microgramas da MCM-41 obtido por MEV com ampliações de 10000 vezes (a) e 20000 vezes (b).

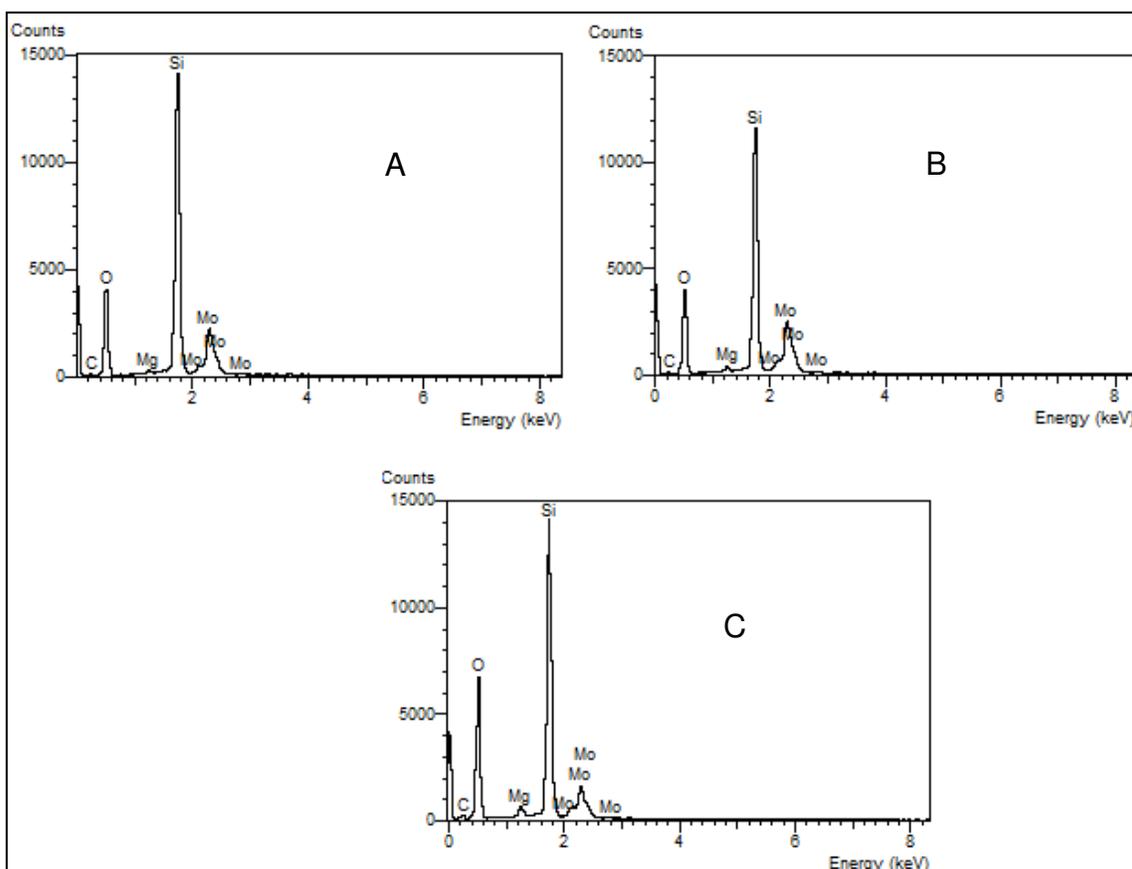
As análises anteriores foram realizadas na MCM-41 pura e permitem observar partículas compactas de formato regular (LI e ZAI, 2011).

#### **4.1.2 Análise Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)**

Através da microsonda EDS acoplada ao microscópio eletrônico de varredura MEV foi possível confirmar a presença dos elementos metálicos impregnados na MCM-41 (Figura 4.2). A análise de EDS permitiu confirmar a presença do Mg na peneira, resultado que não foi possível observar na análise de raios X. Na Figura 4.2 é possível observar os principais picos de elementos encontrados nas amostras, sendo comum em todas as amostras os picos principais de Si e de O. A partir do quadro (b) é observado o pico de Mg e do quadro (e) até o (g) o pico de Mo, mostrando a formação dos óxidos de magnésio e molibdênio. A Figura 4.3 mostra os elementos encontrados por meio desta análise nas amostras de catalisadores com carbeto de molibdênio, eles exibiram a presença do elemento carbono nelas, que pertence ao carbono encontrado na molécula de carbetto de molibdênio.



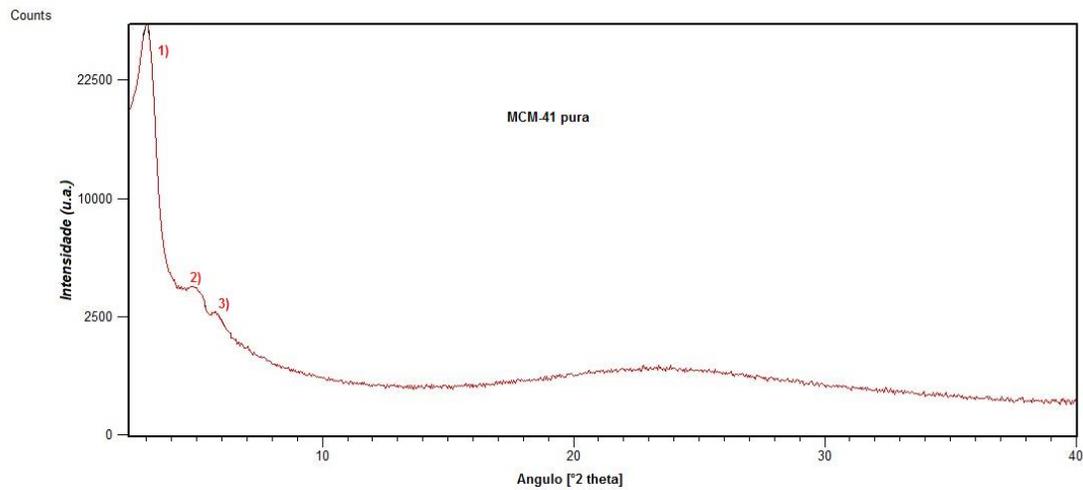
**Figura 4.2** Espectros de EDS dos sólidos: a) MCM-41 pura; b) MCM-41 0,5% Mg; c) MCM-41 1,0% Mg; d) MCM-41 2,0% Mg; e) MCM-41 0,5% Mg 3,0% Mo; f) MCM-41 1,0% Mg 3,0% Mo; g) MCM-41 1,0% Mg 2,0% Mo;



**Figura 4.3** Análise EDS para amostras com carbeto de molibdênio. A) Carbeto MCM-41 0,5%Mg 3,0%Mo; B) Carbeto MCM-41 1,0%Mg 3,0%Mo; C) Carbeto MCM-41 2,0%Mg 3,0%Mo.

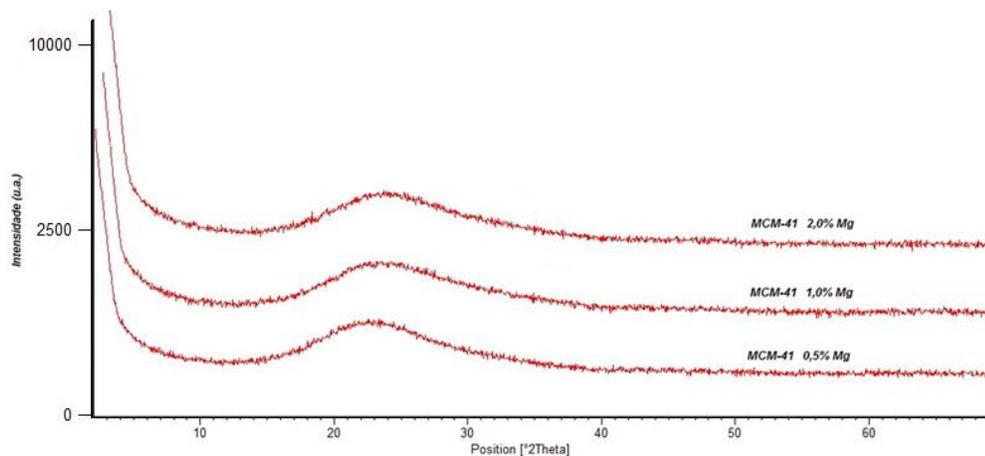
### 4.1.3 Análise de raios X

O primeiro difratograma apresentado é o correspondente à MCM-41 (Figura 4.4). Nele é possível observar picos principais 1), 2) e 3) que correspondem aos arranjos hexagonais típicos da peneira, achados em  $2\theta = 2,5^\circ$ ;  $4,2^\circ$  e  $4,9^\circ$  respectivamente.



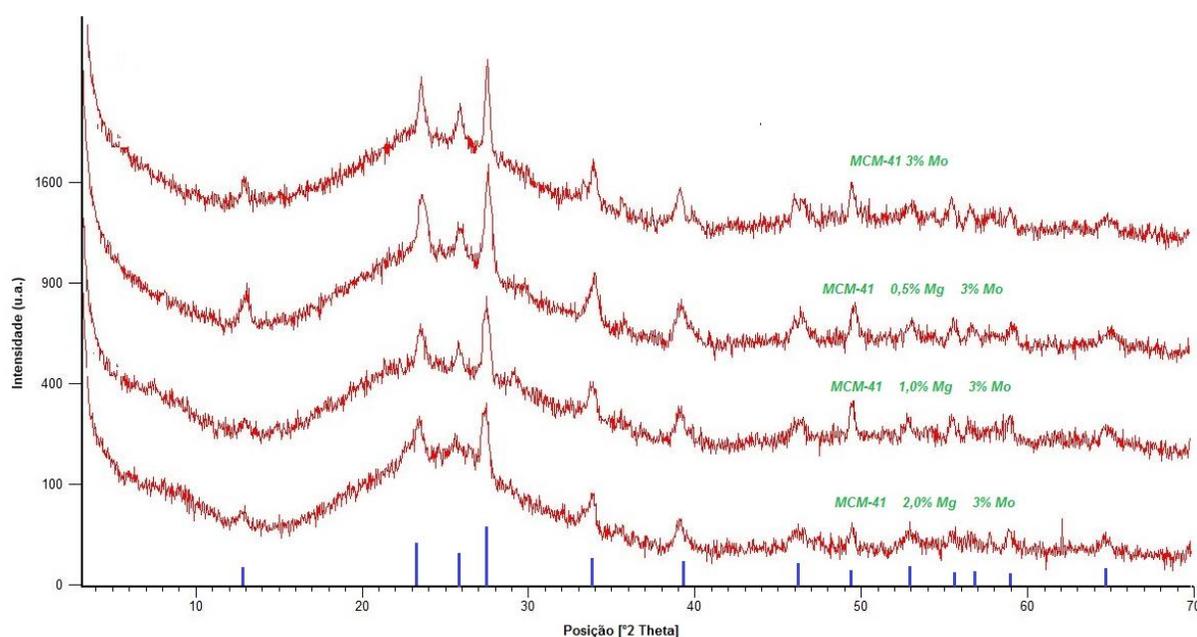
**Figura 4.4** Difratoograma da MCM-41 pura.

Na Figura 4.5 são apresentadas as análises de raios X realizadas nas amostras de MCM-41 0,5% Mg; MCM-41 1,0% Mg e MCM-41 2,0% Mg. Nos difratogramas das amostras impregnadas com magnésio a estrutura é mantida, contudo não é possível observar os picos correspondentes ao Mg, o que se deve possivelmente a uma boa dispersão do metal na MCM-41 ou pela pouca quantidade de óxido de magnésio presente na estrutura da peneira. Este mesmo comportamento foi reportado nos estudos realizados por WANG *et al.* (2012) quem também impregnou Mg em forma de MgO na MCM-41 pura. YASYERLI *et al.* (2011) também atribuem à impregnação com Mg uma perda da cristalinidade na estrutura da MCM-41.



**Figura 4.5.** Difratoograma das MCM-41 impregnadas com magnésio.

Na Figura 4.6 são apresentados 4 difratogramas, correspondentes aos sólidos de MCM-41 3,0% Mo; MCM-41 0,5% Mg 3,0% Mo; MCM-41 1,0% Mg 3,0% Mo e MCM-41 2,0% Mg 3,0% Mo. Como esperado, não é possível observar os picos correspondentes ao óxido de Mg, porém é possível observar os picos correspondentes ao óxido de Mo em todas elas. Os sinais foram analisados com o software X'Pert HighScore Plus, sendo obtido o resultado de que a porcentagem de probabilidade de os picos pertencerem ao óxido de molibdênio é superior a 80%. Observou-se que a intensidade dos picos diminui à medida que o conteúdo de metais impregnados aumenta. Uma possível explicação é dada por alguns autores como Rana *et al.*, (1998), que atribuem este comportamento a uma perda da cristalinidade nas amostras devido à impregnações de óxidos, como óxidos de Mg.



**Figura 4.6** Difratogramas de MCM-41 3,0% Mo; MCM-41 0,5% Mg 3,0% Mo; MCM-41 1,0% Mg 3,0% Mo e MCM-41 2,0% Mg 3,0% Mo.

Para realizar as diversas caracterizações sobre as peneiras que tinham carbeto de molibdênio, primeiramente foi necessária uma apassivação do material antes de ser exposto ao ar. Esta apassivação foi realizada passando uma corrente de gás composta por nitrogênio (98% v/v) e por oxigênio (2% v/v) durante 48 horas e na temperatura

ambiente. A Figura 4.7 representa os difratogramas realizados nas amostras de MCM-41 as que foram sintetizadas com o carbeto de Mo. Os difratogramas apresentaram os picos típicos característicos do carbeto de molibdênio, demonstrando que a síntese foi satisfatória e que o método utilizado para a sua elaboração foi adequado.

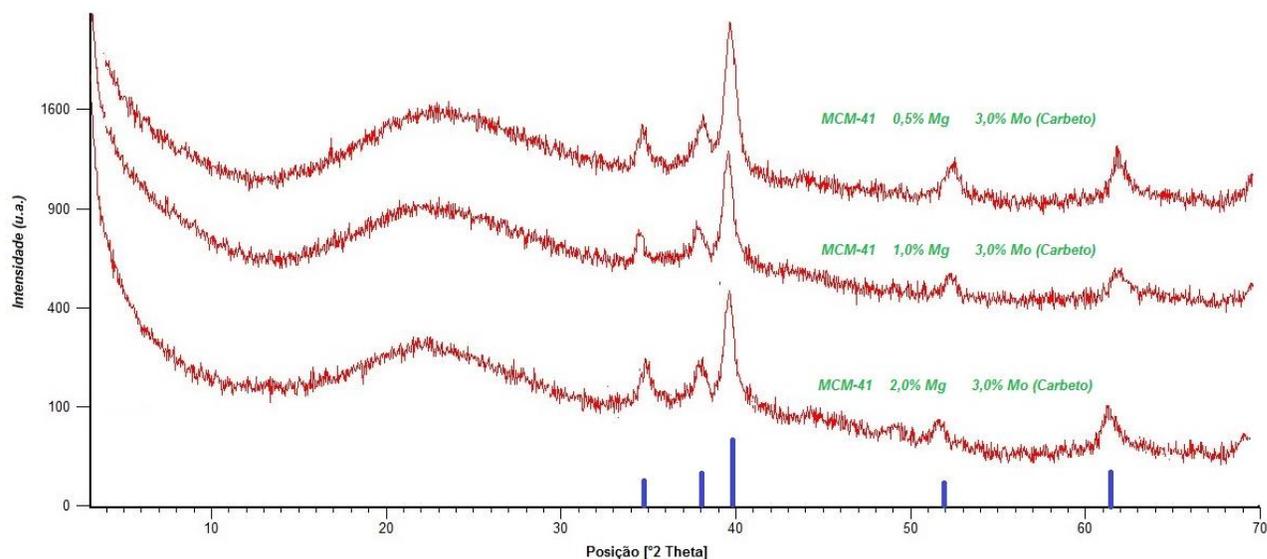
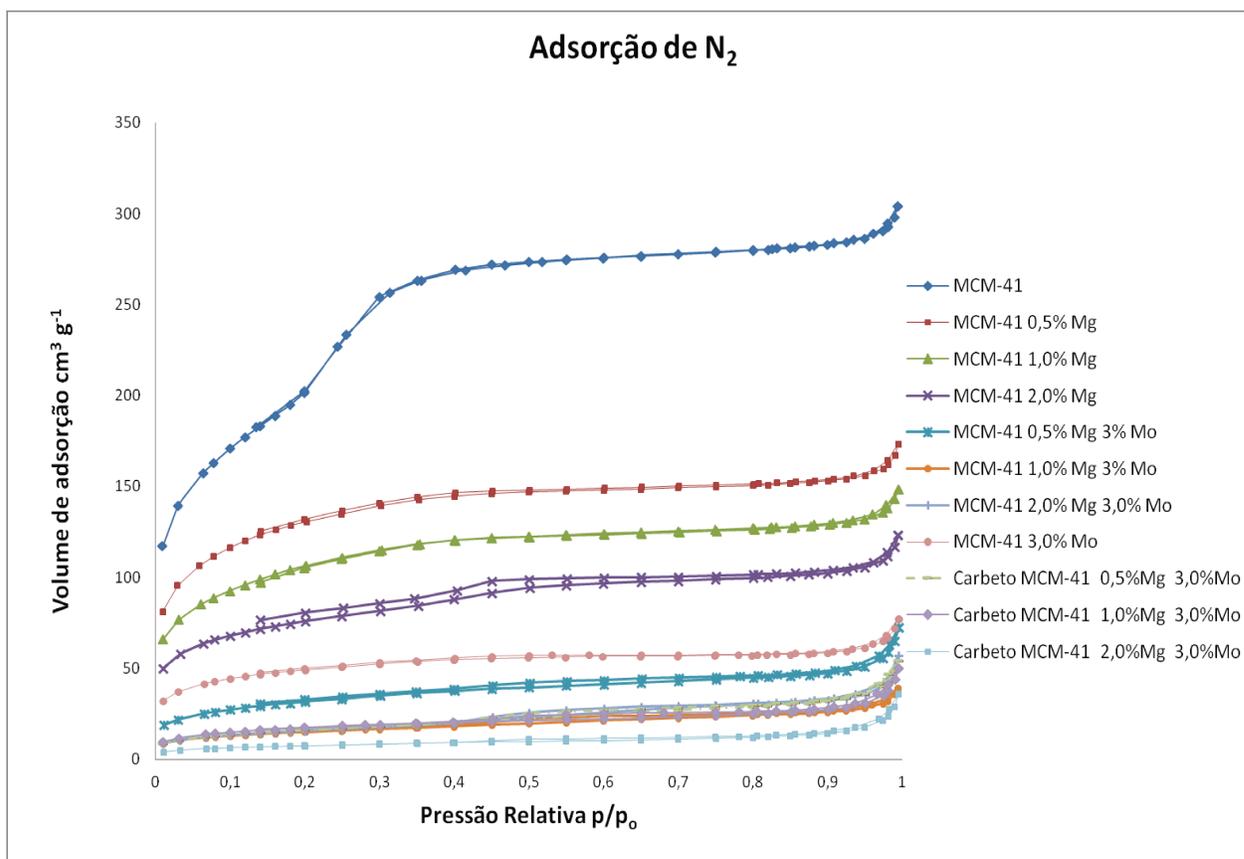


Figura 4.7 Difratogramas das amostras com carbeto de Molibdênio.

#### 4.1.4 Adsorção de nitrogênio

A Figura 4.8 apresenta as isotermas de adsorção de  $N_2$  dos catalisadores. A MCM-41 apresentou valores dentro da faixa normalmente encontrada na literatura para adsorção com  $N_2$ . Todas as isotermas de adsorção das amostras são do tipo (IV) de acordo com a classificação da IUPAC, que apresentam uma histerese característica, que se apresenta quando a curva de adsorção difere da curva de dessorção. Sua forma é devida à condensação capilar que ocorre nos mesoporos e é limitada pela faixa de pressões parciais utilizadas. A primeira parte da isoterma tipo IV é atribuída à adsorção em monocamadas e multicamadas e segue o mesmo padrão que uma isoterma tipo II apresentada em materiais não porosos ou macroporos. As isotermas de tipo IV são características nos adsorventes industriais mesoporosos (SING, 1982).



**Figura 4.8.** Isotermas de adsorção dos catalisadores

Observou-se na Figura 4.8 uma queda na área superficial à medida em que se aumentou a porcentagem de impregnação dos metais. A Tabela 4.2 apresenta os resultados obtidos, evidenciando que a impregnação foi realizada com sucesso.

**Tabela 4.2** Resultados da análise de adsorção de N<sub>2</sub>.

Amostra	Área BET [m <sup>2</sup> /g]	Diâmetro de poro BJH desorção [nm]	Volume de poros [cm <sup>3</sup> /g]
MCM-41	872	3,23	0,42
MCM-41 3% Mo	260	4,63	0,09
MCM-41 0,5% Mg	556	3,42	0,13
MCM-41 1,0% Mg	457	3,3	0,14
MCM-41 2,0% Mg	405	3,99	0,11
MCM-41 0,5% Mg 3% Mo	204	5,52	0,09
MCM-41 1,0% Mg 3% Mo	171	5,6	0,06
MCM-41 2,0% Mg 3% Mo	132	5,84	0,09
Carbeto MCM-41 0,5% Mg 3% Mo	130	6,26	0,06
Carbeto MCM-41 1,0% Mg 3% Mo	135	6,89	0,06
Carbeto MCM-41 2,0% Mg 3% Mo	100	7,01	0,05

Outra possível causa da diminuição da área superficial é a obstrução dos poros de menor tamanho na MCM-41, causada pela impregnação de metais como Mg. YASYERLI *et al.* (2011) evidenciaram este comportamento depois de realizar uma análise de distribuição de tamanho de poro em várias amostras com Ru, Ni e Mg contidas em MCM-41; nas amostras com Mg não se observou um tamanho diferenciado de poros e os autores atribuíram este resultado a um possível entupimento e obstrução dos poros por causa do Mg.

Foi observado um leve aumento no diâmetro do poro, possivelmente devido à expansão dos mesoporos, pelos gases produzidos no momento da calcinação dos sais precursores (WANG *et al.*, 2012). RANA e VISWANATHAN (1998) atribuem este comportamento à perda de cristalinidade ao adicionar os elementos impregnados; observando que a incorporação de elementos como Mo está limitada pelo grande tamanho dos íons de metais de transição, o que faz com que seja afetada a estrutura da peneira. Estes autores também atribuem a grande perda da área superficial a um possível bloqueio dos poros da estrutura.

#### **4.1.5 Análise Infravermelho (IR)**

Nas Figuras 4.9 e 4.10 é possível observar os resultados da análise de infravermelho praticada às amostras de MCM-41. Os picos em 450, 821 e 1092  $\text{cm}^{-1}$  representam vibrações as ligações Si-O-Si. O pico observado ao redor de 3400  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído a vibrações causadas por água adsorvida na superfície e que estão na forma Si-OH (CAI *et al.*, 2011), estes picos foram comuns em todas as análises.

O pico formado nas amostras (Figura 4.9) ao redor de 560  $\text{cm}^{-1}$  pode ser analisado como um critério preliminar de formação de uma rede sólida ordenada (Li *et al.*, 2003). O pico observado em 960  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuído à união M-O-Si (onde M é metal) e neste caso ele está detectando a presença de Mg, mas também pode ser atribuído às vibrações causadas pela união Si-O-H.

Na Figura 4.10 encontra-se a análise de infravermelho para as amostras de MCM-41 3,0%Mo; MCM-41 0,5%Mg 3,0%Mo; MCM-41 1,0%Mg 3,0%Mo e MCM-41 2,0%Mg 3,0%Mo. É possível observar um pico em 905  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuído às vibrações produzidas pelas uniões Mo-O (esta afirmação também foi feita por RANA *et al.* (1998)). Além disso, uma perda da cristalinidade indica também a inserção de metais como Mg ou Mo nos poros da MCM-41.

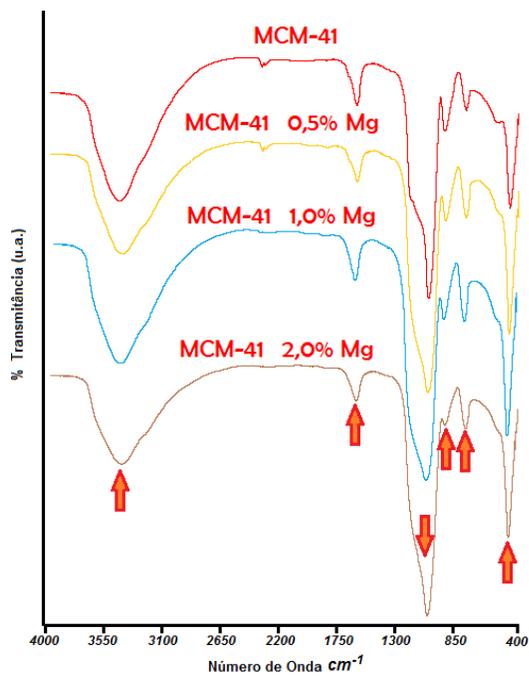


Figura 4.9 Análise infravermelho realizado na MCM-41 pura e amostras impregnadas com magnésio.

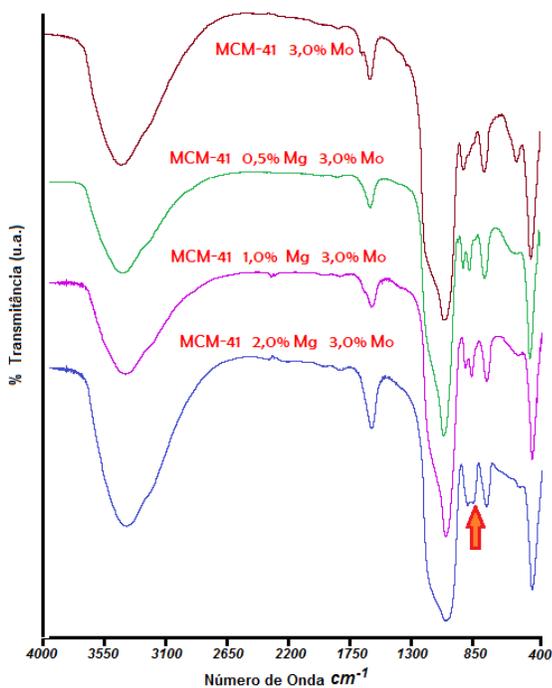
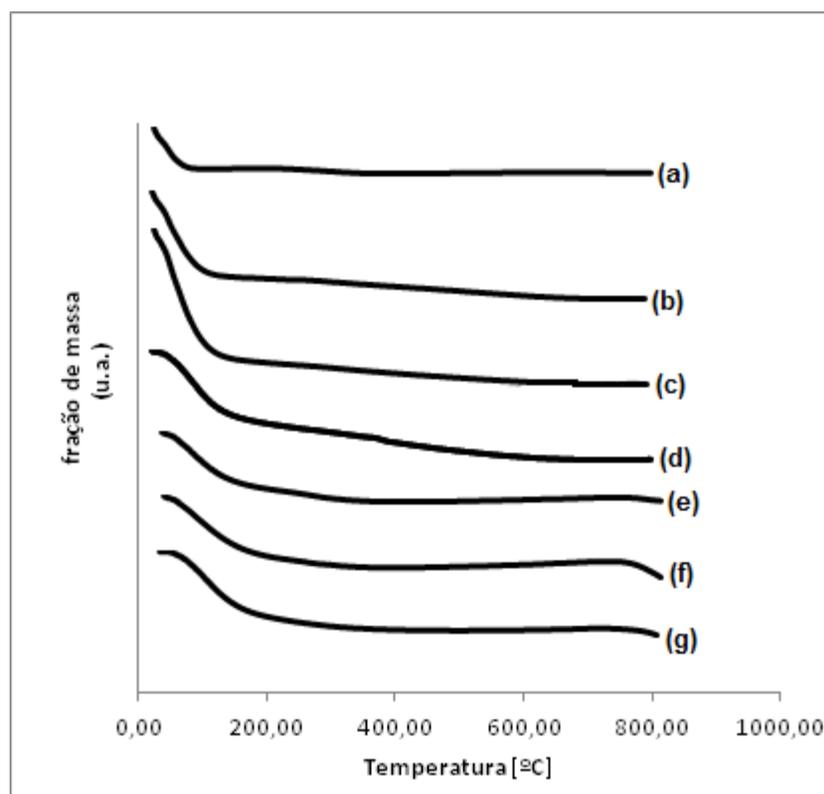


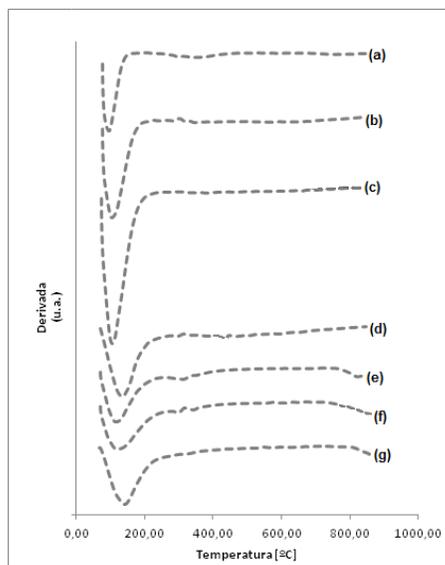
Figura 4.10 Análise Infravermelho das amostras MCM-41 com Mo impregnado em forma de Óxido de Mo.

#### 4.1.6 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises foram feitas nas amostras depois de serem calcinadas. As faixas de referência para a perda de massa foram duas, uma de temperatura ambiente até 473 K e outra de 473 K até 1073 K. São apresentados dois gráficos com os resultados das amostras. A Figura 4.11 contém as curvas da perda de massa com respeito à temperatura, e de igual maneira foi feito o gráfico da curva da derivada com respeito à temperatura, obtida na análise de TGA das amostras. A análise é mostrada na Figura 4.12. Esta análise demonstrou que a calcinação foi completa e que não ficam compostos ou substâncias precursoras no sólido que possam interferir na reação.



**Figura 4.11** TGA de amostras de MCM-41, curvas de fração de perda de massa. (a) MCM-41 pura; (b) MCM-41 0,5% Mg; (c) MCM-41 1,0% Mg; (d) MCM-41 2% Mg; (e) MCM-41 0,5% Mg 3% Mo; (f) MCM-41 1,0% Mg 3% Mo; (g) MCM-41 2% Mg 3% Mo



**Figura 4.12** TGA de amostras de MCM-41, curvas da derivada da perda de massa. (a) MCM-41 pura; (b) MCM-41 0,5% Mg; (c) MCM-41 1,0% Mg; (d) MCM-41 2% Mg; (e) MCM-41 0,5% Mg 3% Mo; (f) MCM-41 1,0% Mg 3% Mo; (g) MCM-41 2% Mg 3% Mo.

A Tabela 4.3 mostra as porcentagens de perda de massa apresentadas nas amostras. As faixas de temperatura foram de temperatura ambiente até 200 °C e de 200 °C até 800 °C.

**Tabela 4.3** Porcentagens de perda de massa das amostras de MCM-41 depois da calcinação na análise de TGA.

Nome da amostra	% de perda de massa	
	(25 °C – 200 °C)	(200 °C – 800 °C)
MCM-41	3,52%	1,1%
MCM-41 0,5% Mg	7,52%	1,76%
MCM-41 1,0% Mg	11,7%	3,01%
MCM-41 2,0% Mg	6,29%	3,15%
MCM-41 0,5% Mg 3% Mo	5,10%	0,99%
MCM-41 1,0% Mg 3% Mo	5,38%	1,75%
MCM-41 2,0% Mg 3% Mo	5,83%	1,55%

É possível observar que nos materiais que continham apenas magnésio houve uma maior adsorção de água em seus poros quando comparados aos que tinham molibdênio. Este fato possivelmente é devido à presença de óxido de magnésio, que é conhecido por ser um material bastante higroscópico.

## 4.2 Identificação dos produtos

A identificação dos produtos foi realizada mediante o cromatógrafo gasoso equipado com dois tipos de detectores (FID e TCD). No Anexo V encontra-se a curva de calibração para o etanol. Com um ajuste linear foi determinado o fator de resposta. Os fatores de resposta de todos os compostos achados nos produtos foram calculados da mesma maneira e podem ser observados na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4** Fatores de resposta.

Produto	Fator de resposta ( $f_i$ )	$R^2$	Tempo de retenção (min)
Etanol	$3 \times 10^{-12}$	0,996	12,9
Hidrogênio	$2 \times 10^{-10}$	0,999	0,9
Água	$8 \times 10^{-10}$	0,997	4,5
Metano	$4 \times 10^{-12}$	0,995	1,1
Etileno	$2 \times 10^{-12}$	0,991	2,1
Etano	$2 \times 10^{-12}$	0,990	2,6
Propano	$1 \times 10^{-12}$	0,977	7,3
Propeno	$1 \times 10^{-12}$	0,984	7,6
Acetaldeído	$5 \times 10^{-12}$	0,997	10,3
1,3-Butadieno	$1 \times 10^{-12}$	0,993	12,2
Éter etílico	$2 \times 10^{-12}$	0,997	15,1
Etil Acetato	$2 \times 10^{-12}$	0,988	20,1

Com os fatores de resposta térmicos foi possível calcular a concentração dos compostos e também os mols tanto na entrada como na saída do reator e com estes dados foi possível realizar os balanços molares dos componentes. Sendo assim, o

balanço de mols para todos os catalisadores foi definido de acordo com os resultados das reações assumidas como as principais reações que ocorreram no sistema.

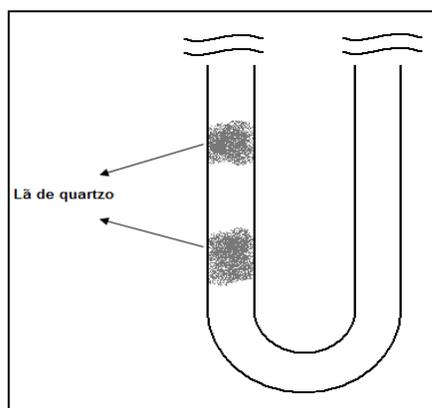
Tomando como exemplo o catalisador MCM-41- 2,0% Mg -3,0%Mo (carbeto) na temperatura de reação de 573 K, foi realizado o balanço dos mols de Carbono presentes nos compostos com os fatores de resposta. Assim, conforme a Tabela 4.5 e a partir das áreas determinadas no cromatógrafo, obteve-se o balanço.

**Tabela 4.5** Mols dos produtos e reagentes de MCM-41 2,0%Mg 3,0%Mo a T=573 K.

Produto	Área cromatográfica	Fator de resposta	Mols C
Etanol entrada	511334	$3 \times 10^{-12}$	3,07E-06
Etanol saída	380857	$3 \times 10^{-12}$	2,29E-06
Metano	129	$4 \times 10^{-12}$	5,16E-10
Etileno	40443	$2 \times 10^{-12}$	1,62E-07
Etano	6798	$2 \times 10^{-12}$	2,72E-08
Propano	54,54	$1 \times 10^{-12}$	1,09E-10
Propeno	42,39	$1 \times 10^{-12}$	1,27E-10
Acetaldeído	45946	$5 \times 10^{-12}$	4,59E-07
1,3 Butadieno	363	$1 \times 10^{-12}$	1,45E-09
Éter etílico	805	$2 \times 10^{-12}$	6,44E-09
Acetato de etila	2744	$2 \times 10^{-12}$	2,2E-08
		Carbono entrada	3,07E-06
		Carbono Saída	2,94E-06
		Erro (%)	4,1

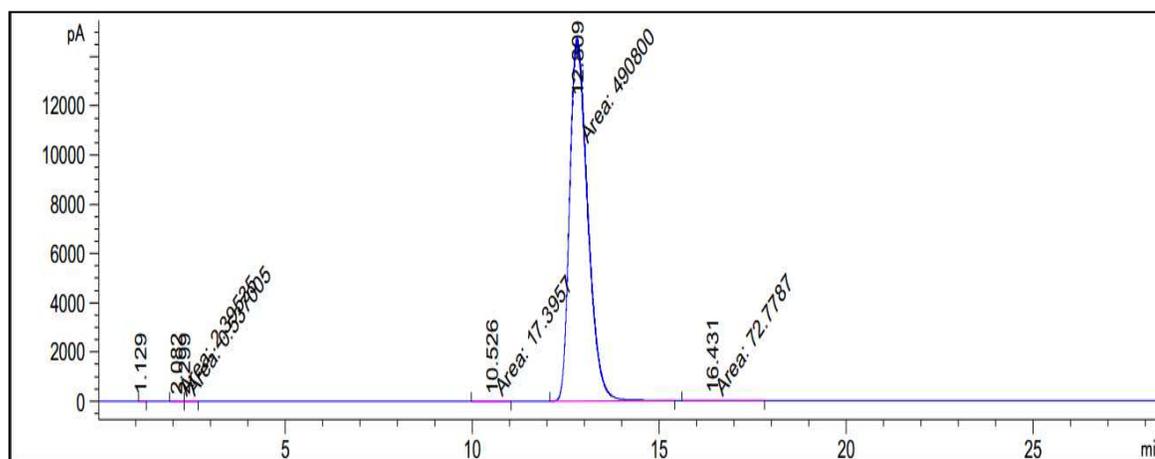
### 4.3 Conversão térmica

Foi realizado um estudo prévio para determinar o efeito da temperatura na conversão das reações. O teste foi realizado sem catalisador, ou seja, o sistema foi montado como normalmente era feito, só que sem presença do catalisador. A temperatura utilizada foi de 573 K, que é a máxima temperatura usada nos testes catalíticos. Na Figura 4.13 é possível observar um esquema de como foi montado o reator.



**Figura 4.13** Esquema do reator no teste sem catalisador.

Na Figura 4.14 observa-se um cromatograma dos produtos da reação, onde é possível evidenciar que a conversão foi quase nula, já que a área dos produtos é praticamente zero.



**Figura 4.14** Cromatograma do teste de reação sem catalisador.

A conversão final deste teste foi menor de 0,5%, o que indica que o catalisador utilizado realmente está influenciando as reações que ocorrem no sistema. Na Tabela 4.6 são detalhados os principais compostos produzidos neste teste, junto com a sua seletividade.

**Tabela 4.6** Principais compostos no teste sem catalisador e seletividades apresentadas

Composto	Seletividade 2
Éter Etílico	67,37
Acetaldeído	30,31
Etileno	1,43
Metano	0,45
Etano	0,44

#### 4.4 Grau de avanço

Os graus de avanço foram determinados levando-se em conta o sistema de equações 3.18 -3.23.

O sistema de equações proposto tem 8 compostos e três elementos, portanto o número de reações independentes fica da seguinte forma:

$$R = \# \text{Compostos} - \# \text{Elementos} \quad (4.1)$$

$$R = 8 - 3 = 5 \quad (4.2)$$

Fazendo o determinante da matriz tem zero como resultado, portanto, é necessário sugerir outro sistema de equações. Uma possível solução é juntar 2 equações, neste caso podem ser as equações 3.13 e 3.14.

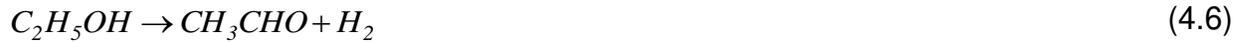
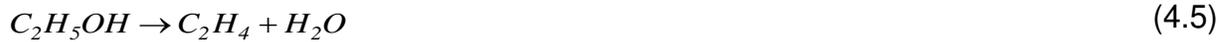


onde

$$b = \frac{6-y}{2} \quad \text{e} \quad b = 1-z \quad (4.4)$$

$$z = \frac{y-4}{2}$$

Assim, o novo sistema de equações é:



Agora o novo sistema de equações de balanço molar por componente

$$N_{CH_3CHO} = \xi_4 - \xi_5 \quad (4.10)$$

$$N_{C_4H_6} = \xi_5 \quad (4.11)$$

$$N_{CH_3COOC_2H_5} = \xi_6 \quad (4.12)$$

$$N_{C_2H_4} = \xi_1 \quad (4.13)$$

$$N_{C_2H_yO_z} = \xi_{13} \quad (4.14)$$

Logo depois de fazer isto o determinante da matriz é diferente de zero (0). Porém, precisamos achar os valores de  $\xi_2$  e  $\xi_3$  e também uma equação para “ $y$ ”.

Temos as restrições de que o valor de “ $y$ ” deve estar entre 4 e 5, portanto o valor médio de átomos de hidrogênio nas moléculas de  $C_2H_4$  e  $C_4H_{10}O$ :

$$4 < y < 5, \quad 4 \leq y = 4 + \frac{N_{C_2H_5OC_2H_5}}{N_{C_2H_4} + N_{C_2H_5OC_2H_5}} \leq 5 \quad (4.15)$$

Assim, por exemplo, no caso em que os mols  $C_4H_{10}O$ , sejam zero (0),  $y = 4$ , e a equação fica:



Ou no caso em que  $y = 5$ , a equação fica



que é igual a



“ $y$ ” é um valor que pode ser obtido a partir de dados experimentais. Para calcular  $\xi_2$  e  $\xi_3$  são usadas as equações 3.18 e 3.20.

$$\xi_2 = \frac{N_{et}^0 - N_{et} - \xi_1 - \xi_4 - \xi_5 - 2\xi_6}{2} \quad (4.19)$$

E com a equação 3.20:

$$\xi_3 = \xi_2 - N_{C_2H_5OC_2H_5} \quad (4.20)$$

A partir dos cálculos de todos os catalisadores e em todas as temperaturas, foram obtidos os graus de avanço (Anexo II). Este grau de avanço permitiu avaliar a contribuição de cada reação, com ele também foi possível calcular a taxa de reação. Vale salientar que no caso dos materiais que tinham carvão, este cálculo foi realizado com os resultados das temperaturas de 473 K até 523 K, já que depois destas temperaturas a conversão passava do 10% e o reator não podia ser considerado como um reator diferencial.

#### 4.5 Balanço Molar

O balanço molar foi realizado com base nas equações da sessão anterior (equações 4.10 – 4.14). Assim, a equação de balanço molar foi definida com o resultado das reações estequiométricas assumidas como as principais reações que ocorrem no sistema, sendo:

$$N_{et} = N_{et}^{\circ} - N_{C_2H_4} - 2N_{C_2H_5OC_2H_5} - N_{CH_3CHO} - 2N_{C_4H_6} - 2N_{CH_2COOC_2H_5} \quad (4.21)$$

O número de mols de todos os compostos foram determinados conforme as áreas cromatográficas dos testes de reação e aos fatores de resposta para os diversos componentes achados com as calibrações feitas no cromatógrafo a gás da linha. Estes valores encontram-se na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7** Fatores de resposta dos compostos na equação de balanço molar.

Produto	Fator de resposta
Etanol	$3 \times 10^{-12}$
Etileno	$2 \times 10^{-12}$
Acetaldeído	$5 \times 10^{-12}$
1,3 Butadieno	$1 \times 10^{-12}$
Éter etílico	$2 \times 10^{-12}$
Acetato de etila	$2 \times 10^{-12}$

No Anexo III encontram-se as tabelas com os valores do balanço molar e os erros para todos os sólidos e em todas as condições. Apesar de ser utilizada uma coluna empacotada, em geral o erro encontrado foi menor do que 5%, o que indica que neste trabalho foi realizado um bom ajuste e calibração dos produtos.

## 4.6 Testes com os catalisadores

Foram testados os catalisadores que tinham impregnados Mg e Mo: Magnésio nas porcentagens de 0,5% até 2,0% junto com o Mo na porcentagem de 3%, o molibdênio esteve presente na MCM-41 em forma de óxido de Mo na metade dos catalisadores e em forma de carbeto de molibdênio na outra metade. As temperaturas utilizadas foram de 473 K até 573 K em intervalos de 25 K. A pressão de vapor utilizada em todas as reações foi de 7870 Pa.

### 4.6.1 Conversão

A Figura 4.15 apresenta o perfil de conversão com aumento da temperatura de reação usando os catalisadores estudados. Na Tabela 4.8 encontram-se os valores das conversões em cada um dos testes.

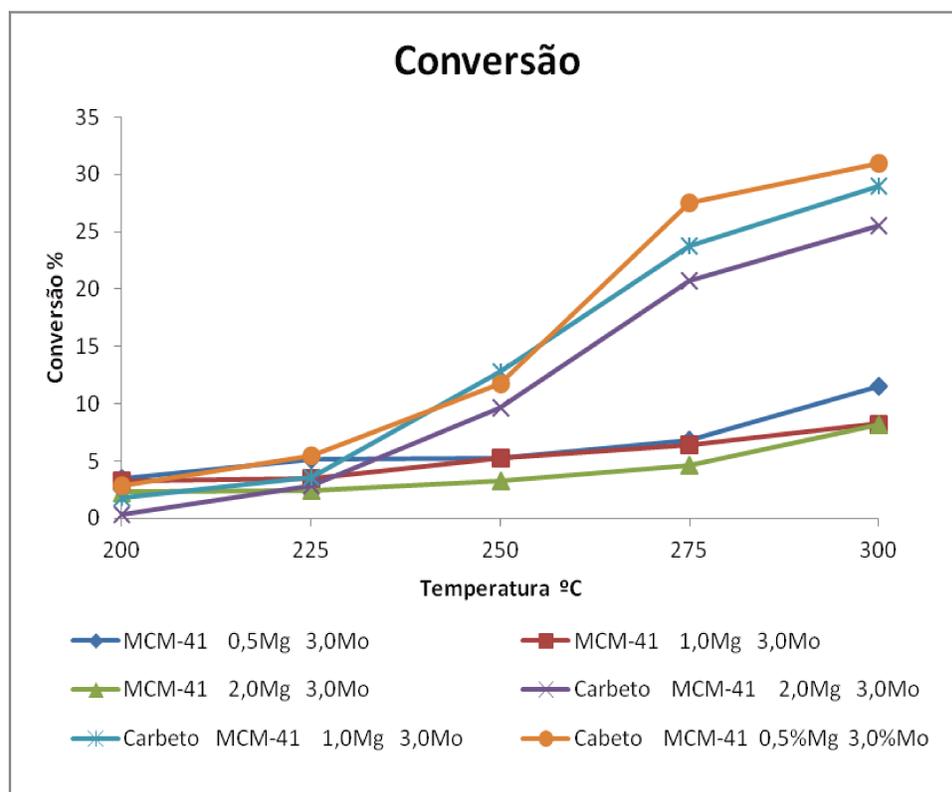


Figura 4.15 Perfil de conversão versus temperatura dos catalisadores estudados.

Tabela 4.8 **Conversão dos catalisadores estudados às diferentes temperaturas.**

Catalisador	Conversão (%)				
	Temperatura (K)				
	473	498	523	548	573
MCM-41-0,5%Mg-3,0%Mo	3,45	5,15	5,26	6,85	11,56
MCM-41-1,0%Mg-3,0%Mo	3,26	3,50	5,25	6,40	8,24
MCM-41-2,0%Mg-3,0%Mo	2,28	2,47	3,24	4,60	8,20
MCM-41-0,5%Mg-3,0%Mo Carbeto	2,85	5,50	11,72	27,54	31,01
MCM-41-1,0%Mg-3,0%Mo Carbeto	1,84	3,60	12,78	23,73	29,01
MCM-41-2,0%Mg-3,0%Mo Carbeto	0,32	2,82	9,62	20,74	25,52

Os perfis de conversão do etanol versus temperatura (Figura 4.15) para todos os catalisadores, apresentaram uma tendência de aumento à medida em que aumenta a temperatura na faixa de 473 K até 573 K. Embora nas temperaturas de 473 K e 498 K as conversões sejam muito parecidas, nos catalisadores que possuíam carbeto de Mo foi evidenciada uma maior conversão quando comparada aos que tinham óxido de Mo nas temperaturas de 523 K em diante, provavelmente devido ao caráter ácido dos carbetos de molibdênio que favoreceu nesta faixa de temperaturas as reações de desidrogenação do etanol.

À medida em que foi aumentada a quantidade de Mg impregnada, foi evidenciada uma queda na conversão do etanol, possivelmente devido à diminuição da área dos catalisadores, fazendo com que o catalisador tivesse menos pontos ativos disponíveis para a reação.

### 4.6.2 Seletividade

Os gráficos de seletividade dos catalisadores, obtidos em todas as condições de reação, encontram-se nas Figuras 4.16 e 4.17. Existem dois gráficos por catalisador, devido à diferença nas quantidades dos compostos nas reações.

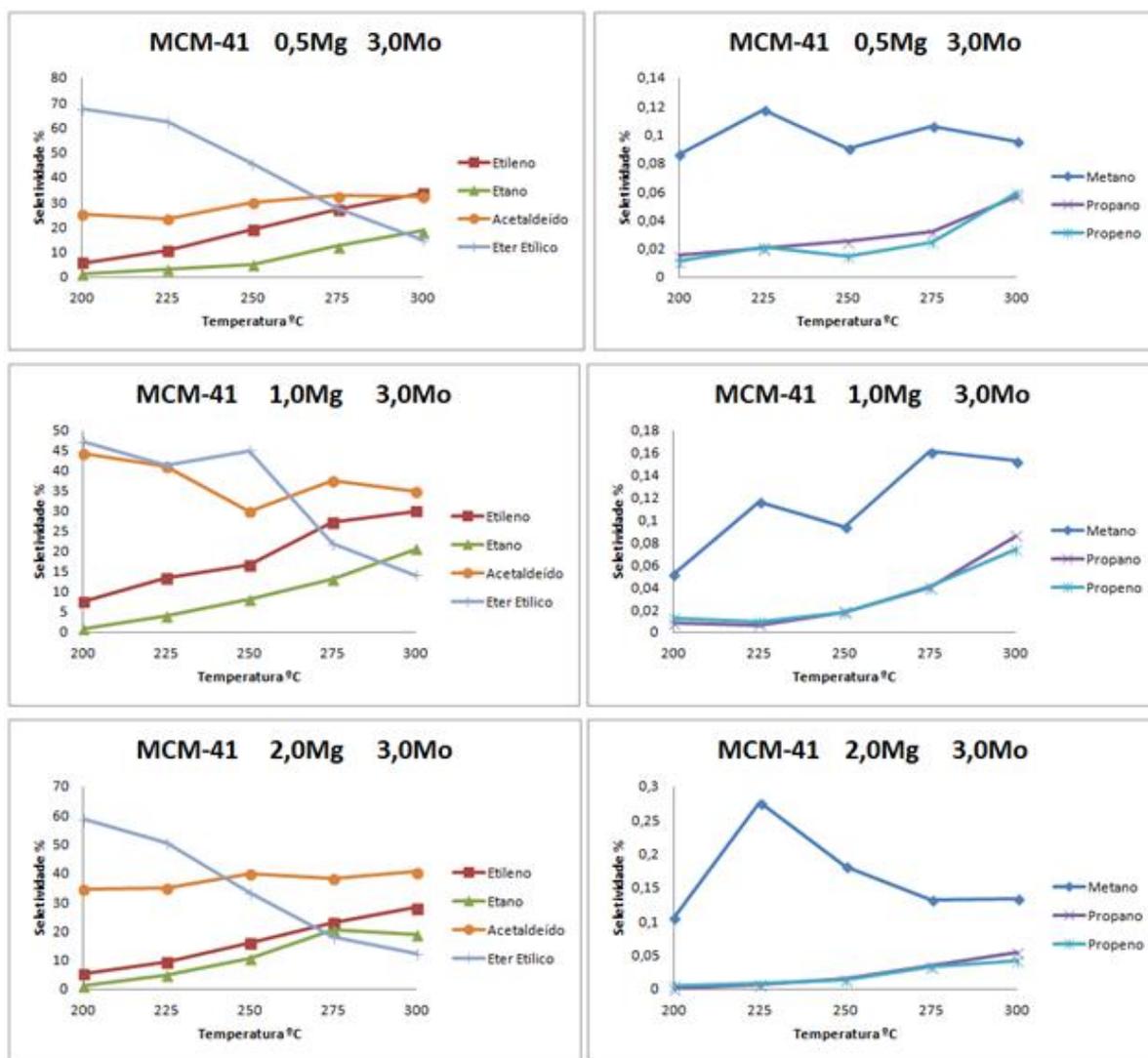


Figura 4.16 Seletividade dos compostos com a MCM-41 com óxido de magnésio e óxido de molibdênio.

Nos catalisadores que não tinham óxido de molibdênio foi observada uma maior seletividade ao éter etílico do que o resto dos produtos, ou seja, os catalisadores favoreceram reações de desidratação. Porém, quando aumentada a temperatura, foi

presenciada uma queda na seletividade ao éter etílico e consequentemente um aumento nas seletividades aos outros produtos.

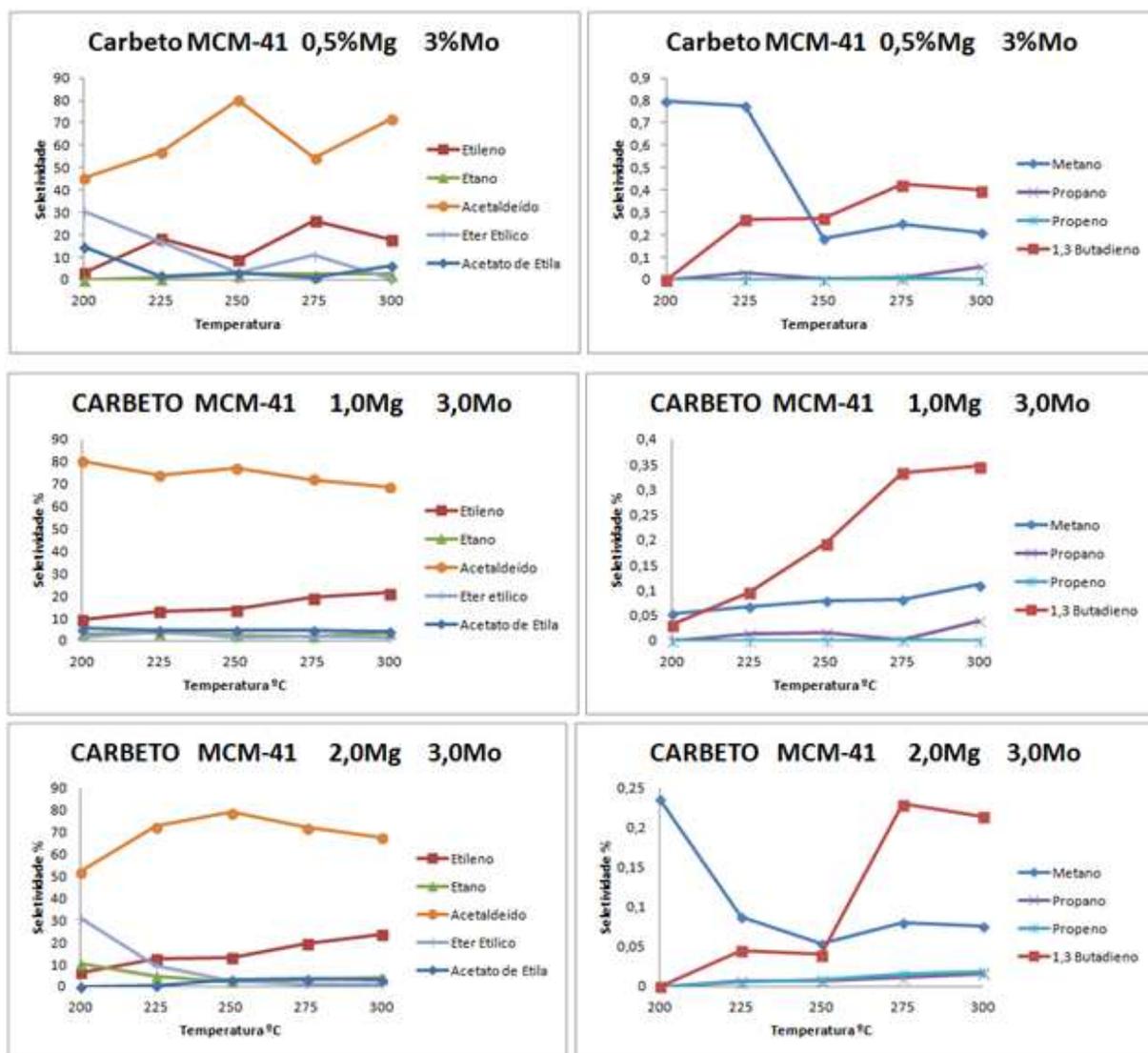


Figura 4.17 Seletividade dos produtos nos catalisadores de MCM-41 com óxido de magnésio e carbeto de molibdênio.

Já nos catalisadores com presença de carbeto de molibdênio, além de ter sido observada uma maior conversão de etanol, também houve a produção de 1,3-butadieno e acetato de etila, compostos que não foram produzidos nos catalisadores que não tinham carbeto (isto influenciado pela maior reatividade do carbeto de molibdênio); cabe salientar que entre estes dois produtos foi mais produzido o acetato

de etila, produto de reações de desidrogenação. Também foi possível observar nestes catalisadores que éter etílico, produto de reações de desidratação, foi favorecido nas temperaturas mais baixas. Porém o principal e mais seletivo produto em todas as temperaturas foi o acetaldeído, produto de reações de desidrogenação. Estes resultados corroboram a influência e a ação dos catalisadores de Mo<sub>2</sub>C neste último tipo de reações, favorecidas devido ao seu caráter metálico.

Para todos os catalisadores estudados, os produtos que foram produzidos em menor quantidade foram propeno, propano e metano, nessa ordem respectivamente, possivelmente o metano foi produzido de reações entre o coque depositado na superfície do catalisador e o hidrogênio sendo produto de reações de desidrogenação ou também pela decomposição do etanol ou acetaldeído em reações secundárias.

### **4.6.3 Energia de ativação**

Na Tabela 4.9 encontram-se as expressões da taxa de reação tal como foram adaptadas e utilizadas neste estudo, as quais já haviam sido apresentadas de forma genérica na Tabela 3.5.

Com essas expressões para a taxa de reação e utilizando os resultados dos testes catalíticos, foi determinado o valor da constante cinética, isolando a constante e colocando o valor do resto das variáveis e constantes. Isto foi feito com uma concentração só, já que neste trabalho não foi variada a concentração do etanol na alimentação do reator, o que tornava impossível determinar o valor da ordem de reação. Esta é a melhor aproximação possível de se obter com os dados utilizados.

Uma vez obtido o valor de k para cada temperatura foi utilizada a equação de Arrhenius (equação 3.10) para determinar o valor da energia de ativação (E<sub>a</sub>) e do fator pré-exponencial (A<sub>0</sub>), assim:

$$\ln k = \ln A_0 - E_a \cdot \frac{1}{RT} \quad (4.22)$$

A metodologia utilizada e as tabelas com os cálculos destas energias de ativação e os fatores pré-exponenciais estão no Anexo IV.

Tabela 4.9 Expressões da taxa de reação.

Autor	Reação	Modelo
DEWILDE, (2013)	$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	$r = \frac{kC_{et}}{[C_{et} + 0,81 \cdot C_{et} \cdot C_{H_2O} + 0,035 \cdot C_{et}^2 + 0,57 \cdot C_{H_2O}^2]}$
FROMENT, (1975)	$2C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$	$r = \frac{k \cdot K_{set} \cdot C_{et}}{[(1 + K_{set} \cdot C_{et})^2]}$
CAROTENUTO, (2013)	$C_2H_5OC_2H_5 \rightarrow 2C_2H_4 + H_2O$	$r = kC_A^1$
FROMENT, (1964)	$C_2H_5OH \rightarrow CH_3CHO + H_2O$	$r = \frac{k \cdot K_A \cdot C_{et}}{[1 + K_A \cdot C_{et} + K_R \cdot P_R + K_S \cdot P_S + K_W \cdot P_W]^2}$ $P_A = \frac{1 - X_A}{(1,155 + X_A)} ; P_R = P_S = \frac{X_A}{(1,155 + X_A)} ;$ $P_W = \frac{0,155}{(1,155 + X_A)}$
BHATTACHARYYA, (1967)	$C_2H_5OH + CH_3CHO \rightarrow C_4H_6 + 2H_2O$	$r = kC_{et}^2$
CAROTENUTO, (2013)	$2C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOC_2H_5 + 2H_2$	$r = kC_{et}^1$

Nos resultados obtidos dos valores de  $E_a$ , é possível observar que o valor nos catalisadores com óxido de molibdênio é menor que os achados nos catalisadores com carbeto de molibdênio, resultado que contradiz o achado experimentalmente, além de que alguns resultados estão fora da faixa normalmente encontrada. Isto pode ser explicado de varias maneiras, por exemplo que nos catalisadores que tinham carbeto de molibdênio, foi possível utilizar somente os dados das temperaturas mais baixas (três dados), sendo que para as mais altas, as conversões passavam do 15% o que impedia usar a suposição de um sistema diferencial. Também, as expressões das taxas de reação utilizadas não foram calculadas, elas foram baseadas em trabalhos de outros autores, que utilizaram condições parecidas mas não iguais às utilizadas neste trabalho. As constantes de adsorção foram tomadas também dos trabalhos onde foram calculadas as expressões das taxas de reação. Todos esses fatores influenciaram o resultado final obtido, incrementando o valor do erro encontrado.

#### **4.6.4 Testes catalíticos adicionais**

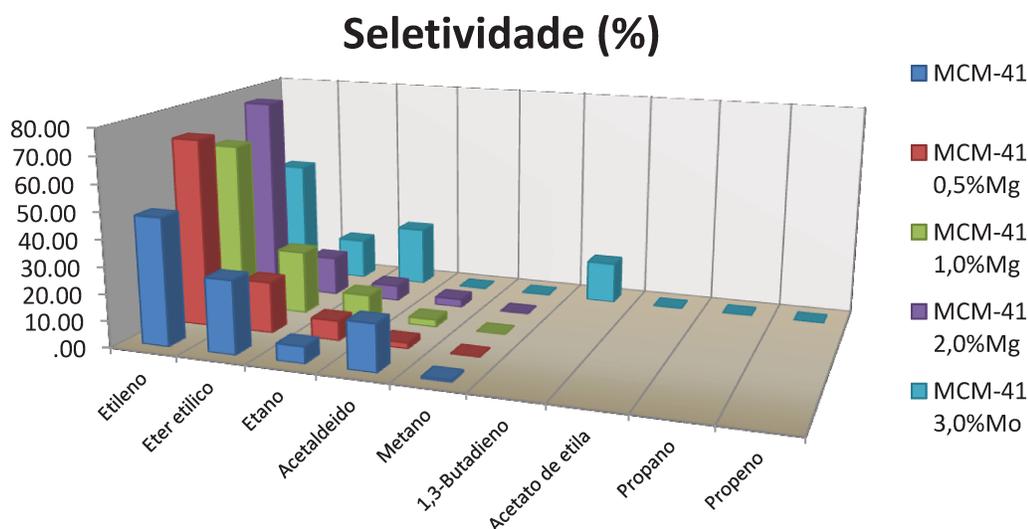
Para se ter uma referência do que acontece nas reações à medida em que foram impregnados os catalisadores, foi testada a MCM-41 pura, e também quando impregnada somente com um metal, ou seja, foi preparada e testada na reação MCM-41; MCM-41 0,5%Mg; MCM-41 1,0%Mg; MCM-41 2,0%Mg e MCM-41 3,0%Mo. Estes sólidos foram testados à temperatura de 573 K, que é a máxima temperatura utilizada neste trabalho e onde os catalisadores apresentaram maiores conversões. A pressão de vapor utilizada foi de 7870 Pa. Os resultados das conversões obtidas estão na Tabela 4.10. Também é apresentada a seletividade dos produtos obtidos durante os testes adicionais, que encontram-se na Figura 4.18.

Nos catalisadores que tinham magnésio e molibdênio juntos ocorreu que ao aumentar a quantidade de magnésio na MCM-41 também houve a diminuição da conversão de etanol obtida. A MCM-41 na sua forma pura também foi testada, contudo a sua conversão foi baixa (apenas ao redor de 1%). Também, vale ressaltar que foi mais alta quando comparada ao sistema sem catalisador. Já a MCM-41 com Molibdênio

apresentou uma conversão bastante parecida com a MCM-41 impregnada com óxido de magnésio e óxido de molibdênio, cujos resultados são encontrados no item 4.61.

**Tabela 4.10** Conversão dos catalisadores adicionais testados.

Amostra	Mols C reagidas	Conversão (%)
MCM-41	$8,92 \times 10^{-9}$	0,9
MCM-41 0,5%Mg	$6,78 \times 10^{-8}$	5,0
MCM-41 1,0%Mg	$3,75 \times 10^{-8}$	2,5
MCM-41 2,0%Mg	$1,71 \times 10^{-8}$	1,2
MCM-41 3,0%Mo	$4,18 \times 10^{-7}$	13,6



**Figura 4.18** Seletividades aos produtos obtidos nos testes adicionais.

A Figura 4.18 mostra uma maior seletividade dos produtos etileno e éter etílico em todos os catalisadores, ou seja, os catalisadores estão favorecendo produtos que são oriundos de reações de desidratação. No caso da MCM-41 3,0%Mo foi

apresentada a produção de 1,3-butadieno com grande seletividade. Na Tabela 4.11 apresenta-se as seletividades dos produtos obtidos.

**Tabela 4.11** Seletividades aos produtos nos testes adicionais.

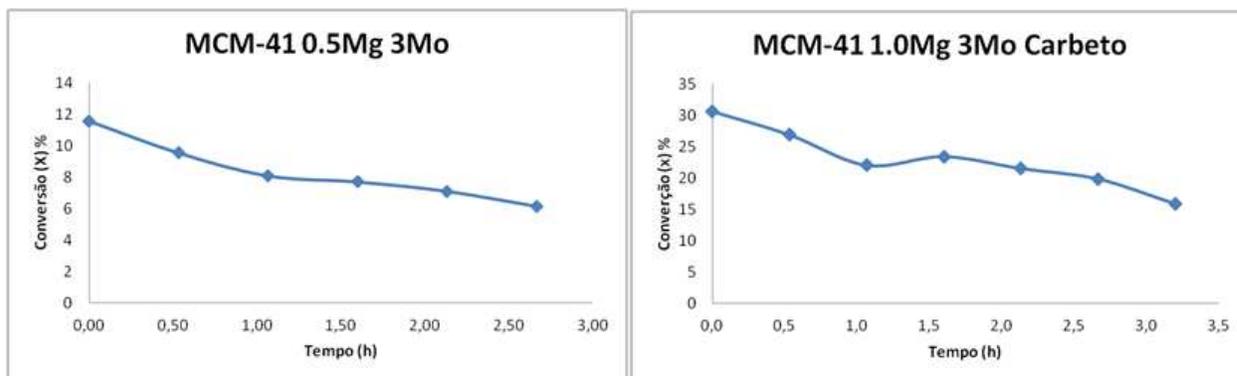
	MCM-41	MCM-41 0,5%Mg	MCM-41 1,0%Mg	MCM-41 2,0%Mg	MCM-41 3,0%Mo
Etileno	47,8	70,9	63,6	76,1	45,2
Éter etílico	27,5	19,3	24,0	14,8	15,6
Etano	6,3	7,5	9,6	5,9	22,6
Acetaldeído	17,6	2,3	2,8	3,1	0,2
Metano	0,8	0,1	0,1	0,1	0,2
1,3-Butadieno	---	---	---	---	15,6
Acetato de etilo	---	---	---	---	0,3
Propano	---	---	---	---	0,2
Propeno	---	---	---	---	0,1

#### 4.6.5 Desativação e regeneração dos catalisadores

Em geral, a atividade catalítica de um catalisador diminui quando utilizado. Algumas vezes, esta diminuição é tão rápida que leva apenas uns poucos segundos, outras vezes é tão lenta que o catalisador leva anos em desativar. Se a desativação é rápida e é devido à deposição ou bloqueio da superfície, o processo de separação do sólido depositado é denominado regeneração. Um exemplo deste caso é a deposição de carvão no processo de cracking catalítico (LEVENSPIEL, 1986).

Os catalisadores utilizados nos testes deste trabalho apresentaram uma desativação catalítica à medida em que avançou o tempo de reação. A Figura 4.19 apresenta a desativação para dois catalisadores, neste caso para MCM-41 0,5%Mg 3,0%Mo e também para o Carbetto MCM-41 1,0%Mg 3,0%Mo. É possível observar que ao redor de 3 horas a atividade catalítica é muito menor que no começo da reação. Devido a este acontecimento nas reações, para cada teste catalítico era tomada a

primeira leitura no cromatógrafo. Cada teste era feito no mínimo duas vezes, para haver confiança nos resultados.

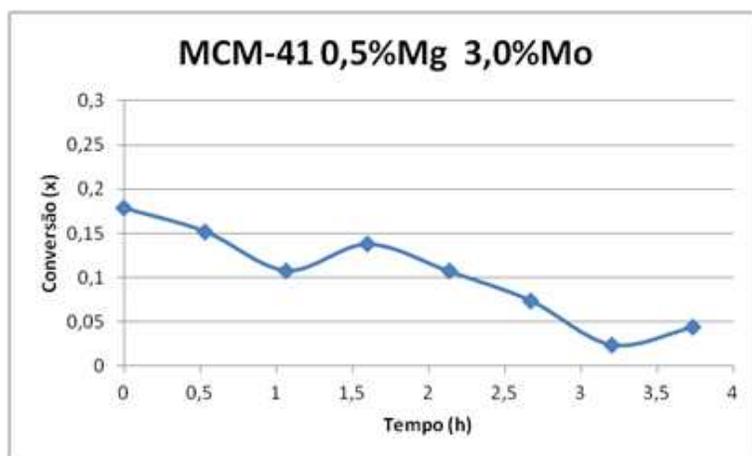


**Figura 4.19** Desativação dos catalisadores MCM-41 0,5%Mg 3,0%Mo e Carbeto MCM-41 1,0%Mg 3,0%Mo.

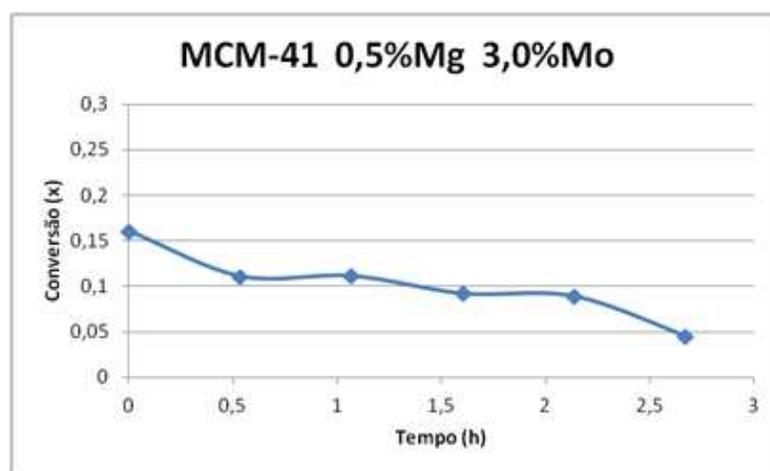
Todos os catalisadores apresentaram uma cor preta após os testes catalíticos com o etanol, o que indica a possível formação de compostos sobre a superfície do catalisador, possivelmente coque, o que faz com que o sólido perca o seu poder catalítico, isto segundo CHLÁDEK (2007). Pode também ter sido influenciado pelos produtos provenientes das reações de desidratação, que servem como precursores para a formação de coque. Este acontecimento foi observado por BARTHOS *et al.* (2007), que anunciaram a possível deposição de carbono polimérico ou coque na superfície do catalisador, o qual diminuía a atividade catalítica.

Para analisar a capacidade de reutilização do catalisador, foi feito um teste, à temperatura de 573 K, Com pressão de vapor de 7870 Pa e o catalisador utilizado foi MCM-41 0,5%Mg 3,0%Mo. A vazão do gás de arraste utilizada nesta reação foi de 30 mL min<sup>-1</sup>. A curva de conversão versus tempo encontra-se na Figura 4.20.

Depois do teste, e sem tirar o catalisador do reator, foi feito um tratamento para tentar reativá-lo. Foi passada pelo catalisador uma corrente de gás de 60 mL min<sup>-1</sup> de nitrogênio e 20 mL min<sup>-1</sup> de oxigênio. A temperatura do tratamento foi de 673 K, e ele teve a duração de uma hora. Imediatamente foi realizada a reação com o etanol, para avaliar a sua atividade catalítica, e o resultado encontra-se na Figura 4.21, que contém o gráfico de conversão versus tempo.



**Figura 4.20** Curva de conversão versus tempo para a MCM-41 0,5%Mg 3,0%Mo.



**Figura 4.21** Gráfico de conversão versus tempo para o catalisador MCM-41 0,5%Mg 3,0%Mo depois de tratado e recuperado.

A conversão inicial deste teste na primeira utilização do catalisador foi de 17% de etanol, e depois de utilizado e recuperado, o catalisador apresentou uma conversão de 16% de etanol. Isto demonstra que este catalisador apresenta uma boa recuperação, o que o torna atrativo para a sua utilização em reações de etanol.



## **Capítulo 5. Conclusões**

Após a realização deste estudo, são apresentadas as principais conclusões do trabalho.

- A MCM-41 foi sintetizada utilizando os materiais, reagentes e metodologia descritos. Os sólidos apresentaram as características próprias da peneira molecular, comprovadas com as análises realizadas, o que afirmou que o procedimento foi realizado com sucesso.
- Os difratogramas de raios X dos sólidos sintetizados MCM-41 0,5%Mg 3,0%Mo; MCM-41 1,0%Mg 3,0%Mo; MCM-41 2,0%Mg 3,0% Mo; Carbetos MCM-41 0,5%Mg 3,0% Mo; Carbetos MCM-41 1,0%Mg 3,0% Mo; Carbetos MCM-41 2,0%Mg 3,0% Mo apresentaram o padrão de difração reportado na literatura. A presença de magnésio não foi identificada nos difratogramas dos sólidos usados, porém ele está presente nos sólidos, pois mediante a análise EDS foi possível confirmar a presença do metal. Nos difratogramas dos sólidos com carbeto não apareceram picos correspondentes ao óxido de molibdênio, o que indica claramente que o procedimento para a elaboração dos carbetos foi satisfatório e que todo o óxido de Mo foi convertido em carbeto de Mo.
- A adsorção de N<sub>2</sub> revelou que o valor da área superficial, o volume de poros e o diâmetro de poros do suporte MCM-41 estão de acordo com a faixa de valores encontrados na literatura. Quando analisadas independentemente, a impregnação de 2,0% de Mg significou uma perda de 50% na área superficial no suporte para o sólido; por outro lado a impregnação de 3,0% de Mo no sólido significou uma perda de 65% da área inicial enquanto que o volume de poros diminuiu em 73% e 78% respectivamente. Os sólidos bimetálicos de Mg e Mo, tanto os que tinham óxidos de Mo como os que tinham carbetos de Mo, tiveram áreas muito parecidas, na faixa de 76% - 88% de diminuição na área superficial e de 78% - 88% de diminuição no volume de poros.

- Por meio dos testes adicionais, confirmou-se que existe diferença entre a conversão catalítica do etanol e a conversão térmica de etanol, o que garante que o catalisador está favorecendo as reações.
- Foi demonstrado que reações de etanol como desidratação e desidrogenação em fase gasosa, na presença dos catalisadores propostos, é tecnicamente viável. Porém o entendimento do processo das reações é complexo já que depende de muitos fatores como reações intermediárias e o catalisador metálico utilizado, bem como da temperatura, entre outros.
- Neste trabalho foi observado que a conversão de etanol sobre todos os catalisadores aumentou à medida em que foi aumentada a temperatura de reação, sendo que à medida em que foi aumentada a quantidade de metais impregnados, diminuiu-se a conversão.
- Nas condições estudadas, as maiores conversões foram observadas em catalisadores que continham carbeto de Mo, chegando a triplicar o valor da conversão de etanol; também em geral, tendo como critério a conversão do etanol, foi possível observar que o catalisador mais ativo foi o Carbeto MCM-41 0,5%Mg 3,0%Mo.
- As maiores seletividades observadas foram a acetaldeído e éter etílico, sendo produzidos em reações de desidrogenação e desidratação respectivamente, o que diz que os catalisadores utilizados estão favorecendo este tipo de reação devido a seus caracteres ácidos e básicos.

### ***Sugestões para Trabalhos Futuros***

As sugestões que se faz após a conclusão deste trabalho são as seguintes:

- Uma opção para aumentar a precisão nas medições e identificação dos produtos é utilizar um cromatógrafo a gás com coluna capilar acoplada a um espectômetro de massa, conectado diretamente à linha reacional.

## ***Capítulo 5 Conclusões e sugestões para trabalhos futuros***

- Variar a pressão de vapor do etanol na alimentação, para realizar um melhor ajuste cinético das reações do etanol.
- Medir os pontos ativos ácidos e básicos dos catalisadores para obter-se mais informação que possa explicar um pouco melhor o comportamento dos catalisadores
- Variar as porcentagens de Mo nos catalisadores e analisar como isso afeta o comportamento deles nas reações do etanol.



## **Capítulo 6. Referências Bibliográficas**

AMESQUITA, NATALIE A. FONSECA. Simulação do Processo de Adsorção PSA Para Separação da Mistura Etanol – Água. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2011. 121p. Tese (Mestrado).

BARTHOS, R.; SZECHENYI, A.; SOLYMOSI, F. Efficient H<sub>2</sub> Production from Ethanol over Mo<sub>2</sub>C/C Nanotube Catalyst. *Catalysis Letters*. v. 120, p. 161-165, 2008.

BHATTACHARYYA, S. K.; SANYAL, S. K. Kinetic Study on the Mechanism of the Catalytic Conversion of Ethanol to Butadiene. *Journal Of Catalysis*, v. 7, p. 152 – 158, 1967.

CAI, C.; WANG, H.; HAN, J. Synthesis and Characterization of Ionic Liquid-Functionalized Alumino-Silicate MCM-41 Hybrid Mesoporous Materials. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 9802-9808, 2011.

CAROTENUTO, G.; TESSER, R.; DI SERIO, M.; SANTACESARIA, E. Kinetic Study of Ethanol Dehydrogenation to Ethyl Acetate Promoted by a Copper/Copper-chromite Based Catalyst. *Catalysis Today*, v. 203, p. 202 – 210, 2013

CHLÁDEK, P. Catalytic Separation of Pure Hydrogen from Synthesis Gas by an Ethanol Dehydrogenation / Acetaldehyde Hydrogenation Loop. Waterloo: Chemical Engineering Department, University of Waterloo, 2007. Tese (Doutorado).

CORMA, A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-catalyzed Hydrocarbon Reactions. *Chemical reviews*, v. 95, p. 559 – 614, 1995.

CORMA, A. Solid acid catalysts. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, v. 2, n. 1, p. 63-75. 1997.

COSTA RICA. Programa Sectorial Agropecuario para el Desarrollo de Biocombustible. Infoagro. Etanol: un biocombustible para el futuro. San José, 2004.

DANIELS, A. Etanol Brasileiro, La Solución que Nadie Quiere Ver. España: Política Exterior, 2007 (Comunicado Técnico 118). Disponible em <

<http://www.revistasculturales.com/articulos/25/politica-externor/759/1/etanol-brasileno-la-solucion-que-nadie-quiere-ver.html> > Acesso 15 agosto 2011.

DeWILDE, F.J.; CHIANG, H.; HICKMAN, D.; HO, C.; ADITYA, B. Kinetics and Mechanism of Ethanol Dehydration on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: The Critical Role of Dimer Inhibition. *ACS Catalysis*, v. 3, p. 798 – 807, 2013.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA Disponível em: < [http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01\\_110\\_22122006154841.html](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_110_22122006154841.html) > Acesso 1 novembro 2011.

FARKAS, A. P.; SOLYMOSI, F. Adsorption and Reactions of Ethanol on Mo<sub>2</sub>C/Mo(100). *Surface Science*, v. 601, p. 193-200, 2007.

FREITAS, L. C.; KANEKO, S. Ethanol Demand in Brazil: *Regional Approach*. *Energy Policy*, v. 39, p. 2289-2298, 2011.

FROMENT, G., Model Discrimination and Parameter Estimation in Heterogeneous Catalysis. *AIChE Journal*, v. 21, p. 1041 – 1057, 1975.

FU, X.; ZHAO, N.; LI, J.; XIAO, F.; WEI, W.; SUN, Y. Carbon Dioxide Capture by MgO-modified MCM-41 Materials. *Adsorption Science and Technology*, v. 27, p. 593-601, 2009.

GRECA, M. C.; MORAES, C.; MORELLI, M.; SEGADAES, A. M. Evaluation of Pd/Alumina Catalysts, Produced by Combustion Synthesis, in the Ethanol Oxidation Reaction to Acetic Acid. *Applied Catalysis*, v. 179, p. 87-92, 1999.

GURAV, H.; BOKADE, V. V. Synthesis of Ethyl Acetate by Esterification of Acetic Acid with Ethanol Over a Heteropolyacid on Montmorillonite K10. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 19, p. 161 – 164, 2010.

HIGASHIMOTO, S.; HU, Y.; TSUMURA, R.; IINO, K.; MATSUOKA, M.; YAMSHITA, H.; SHUL, Y.; CHE, M. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Reactivities of Mo-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves: Effect of the Mo Content on the Local Structures of Mo-oxides. *Journal of Catalysis*, v. 235, p. 272 – 278, 2005.

HUI, K. S.; CHAO, C.Y.K. Synthesis of MCM-41 from Coal Fly Ash by a Green Approach: Influence of Synthesis pH. *Journal of Hazardous Materials*, v. B137, p. 1135–1148, 2006.

JIANG, T.; ZHAO, Q.; CHEN, K.; TANG, Y.; YU, L.; YIN, H. Synthesis and Characterization of Co (Ni or Cu)-MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves With Different Amount of Metal Obtained by Using Microwave Irradiation Method. *Applied Surface Science*, v. 254, n. 9, p. 2575-2580. 2008.

KIKUTANI, Y. Structures of Molybdenum Silica Catalysts Reduced by Ethanol, and Their Relations to Catalytic Oxidation Reactions I. Structure Changes of Mo/SiO<sub>2</sub> with Gradual Reduction by Ethanol. *Journal of Molecular Catalysis* v 142, p. 247 – 263, 1999.

LA SALVIA, NATHÁLIA. Síntese e Caracterização de MCM-41 Impregnada com Bário e Cromo e Suas Propriedades Catalíticas Para Reações de Conversão de Etanol. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2019. 126p.Tese (Mestrado).

LEE, J. S.; OYAMA, S. T.; BOUDART, M. Synthesis for Unsupported Powders. *Journal For Catalysis* v.106, p. 125-133. 1987.

LEÓN, M.; DÍAZ, E.; ORDÓÑEZ, S. Ethanol Catalytic Condensation Over Mg-Al Mixed Oxides From Hydrotalcites. *Catalysis Today* v. 164, p. 436-442, 2011.

LI, Z.; GAO, L.; ZHENG, S. SEM, XPS, and FTIR Studies of MoO<sub>3</sub> Dispersion On Mesoporous Silicate MCM-41 by Calcination. *Materials Letters*, v. 57, p. 4605 – 4610, 2003.

LIN, H.-M.; KAO, S.-T.; LIN, K.; CHANG, J. R.; SHYU, S. G. Grafting TiO<sub>2</sub> On MCM-41 As A TiO<sub>2</sub> Support For Vanadia For Catalytic Oxidation Of Ethanol—EXAFS And XANES Analyses Of Vanadium. *Journal of Catalysis*, v. 224, p. 156-163, 2004.

LÓPEZ, T.; GOMEZ, R.; LLANOS, M.; FIGUEROA, G. E.; NAVARRETE, J.; SALINAS, L. E. On the Surface Basic Properties of Sulfated Magnesia-Silica Sol-Gel Mixed Oxides. *Materials Letters* v. 39, p. 51-57, 1999.

MADDOX, M. W.; OLIVIER, J. P.; GUBBINS, K. E. Characterization of MCM-41 Using Molecular Simulation: Heterogeneity Effects. *Langmuir* v. 13, p. 1737-1745. 1997.

MAPA – MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Secretaria De Produção E Agroenergia. Departamento da Cana-de-açúcar e Agroenergia. Produção Brasileira de Etanol. Apresenta estadísticas das safras de etanol de 2006 – 2011. Disponível em: < <http://www.agricultura.gov.br> >. Acesso em: 27 outubro 2011.

MEDEIROS, P. R. S.; APPEL, L. G. The Influence of the Ce-Mo-Sn Preparation Methods on Ethanol Oxidation. *Applied Catalysis* v. 231, p. 125-130, 2002.

MENENDEZ, MARTA. Materiales Cerámicos Policristalinos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y YAG con Funcionalidad Óptica., Oviedo: Universidad de Oviedo, 2009. Tese (Doutorado).

NAGAI, M.; NISHIBAYASHI, T.; OMI, S. Molybdenum Carbides and Carbonaceous Carbons on Mo/Al – FSM16 for Methane Conversion. *Applied Catalysis A: General* v. 253, p. 101-112, 2003.

OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C.; FIERRO, J. L. G.; REYES, P.; OPORTUS, M. Efeito do Cromo nas Propriedades Catalíticas da MCM-41. *Química Nova* v. 28, n. 1, p. 37-41. 2005.

PALOSCHI, R. S. Acoplamento não Oxidativo de Metano sobre Metais Suportados em Sólidos Microporosos. Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 78p.Tese (Mestrado).

PIRES, E. L. Catálise de Esterificação por Enzimas Lipolíticas em Fase Gasosa Suportadas em Peneiras Moleculares. (2001) 26 p. Universidade Estadual de Campinas - Faculdade de Engenharia Química (Relatório de Projeto de Pós-Doutorado).

POUBEL, W. M.; SOUSA, R. C.; COSTA, D. R.; MAGALHAES, J. B.; FERNANDES, L. D. Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 Ativas em Catálise Básica.: VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 2005, Campinas. Anais.

RANA, R.; VISWANATHAN, B. Mo Incorporation in MCM-41 Type Zeolite. *Catalysis Letters*, vo. 52, p. 25 – 29, 1998.

SANTOS, J. B. O.; VALENÇA, G. P.; RODRIGUES, J. A. Catalytic Decomposition of Hydrazine on Tungsten Carbide: The Influence of Adsorbed Oxygen. *Journal of Catalysis* v.210, p. 1-6, 2002.

SCHACHT, S.; JANICKE, M.; SCHÜTH, F. Modeling X-ray Patterns and TEM Images of MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials* v. 22, p. 485-493, 1998.

SELVARAJ, M.; LEE, T. G. A Novel Route to Produce Phthalic Anhydride by Oxidation of o-xylene With Air Over Mesoporous V-Mo-MCM-41 Molecular Sieves. *Microporous and Mesoporous Materials* v. 85, p. 39-51, 2005.

SHERMAN HSU, C. P. *Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. New Jersey: Frank A. Settle, 1997. Cap, XVI: Infrared Spectroscopy, p. 247-283.

SING, K. S. W. Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems With Special Reference To The Determination Of Surface Area And Porosity. *Pure and Applied Chemistry* v. 54, n. 11, p. 2201 – 2218.

SZECHENYI, A.; BARTHOS, R.; SOLYMOSIA, F. Aromatization of ethanol on Mo<sub>2</sub> C/ZSM catalysts. *Catal. Lett.* vol. 110, p. 85-88, 2006.

SZECHENY e SOLYMOSI. Production of Hydrogen in the Decomposition of Ethanol and Methanol over Unsupported Mo<sub>2</sub> C Catalysts. *J. Phys. Chem. C.* vol, 111, 9509 - 9515, 2007.

TAKAYUKI, I.; ITAKURA, M.; JON, H.; OUMI, Y.; TAKAHASHI, A.; FUJITANI, T.; SANO, T. Synthesis of LEV Zeolite by Interzeolite Conversion Method and its Catalytic Performance in Ethanol to Olefins Reaction. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 122, p. 149-154, 2009.

Varisli, D.; Dogu, T.; Dogu, G. Silicotungstic Acid Impregnated MCM-41-like Mesoporous Solid Acid Catalysts for Dehydration of Ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 47, p. 4071 – 4076, 2008.

VELU, S.; WANG, L.; OKAZAKI, M.; SUZUKI, K.; TOMURA, S. Characterization of MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves Containing Copper and Zinc and Their Catalytic Performance in the Selective Oxidation of Alcohols to Aldehydes. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 54, p. 113-126, 2002.

VINU, A.; ARIGA, K.; SARAVANAMURUGAN, S.; HARTMAN, M.; MURUGESAN, V. Synthesis of Highly Acidic and Well Ordered MgAl-MCM-41 and its Catalytic Performance on the Isopropylation of m-cresol. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 76, p. 91-98, 2004.

WANG, T.; WU, G.; GUAN, N.; LI, L., Nitridation Of MgO-Loaded MCM-41 And Its Beneficial Applications In Base-Catalyzed Reactions. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 148, p. 184 – 190, 2012,.

YASYERLI, S.; FILISGOK, H.; ARBAG, H.; YAYERLI, N.; DOGU, G. Ru Incorporated Niemcm-41 Mesoporous Catalysts For Dry Reforming of Methane: Effects of Mg Addition, Feed Composition And Temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 36, p. 4863 – 4874, 2011.

YU, J.; SHIAU, Y. S.; KO, A. Al-MCM-41 supported magnesium oxide as catalyst for synthesis of  $\alpha$ -pentylcinnamaldehyde. *Catalysis Letters*, v. 77, p. 165-169, 2001.

ZHAO, Q.; LI Y.; ZHOU, X.; JIANG, T.; LI, C.; YIN, H. Synthesis Of Multi-Wall Carbon Nanotubes By The Pyrolysis Of Ethanol On Fe/MCM-41 Mesoporous Molecular Sieves. *Superlattices and Microstructures*, v. 47, p. 432-441, 2010.

([http://www.zeolite.utm.my/?Research:Projects:ZNMG\\_Project\\_4](http://www.zeolite.utm.my/?Research:Projects:ZNMG_Project_4)) fecha: 05/08/2013

# Anexos

## Anexo I – Cálculo da pressão de vapor

---

O cálculo da pressão de vapor foi realizado usando a equação de Antoine.

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{(T(^{\circ}\text{C}) + C)} \quad (\text{A1})$$

Para o etanol as constantes são

- $A = 5,33675$
- $B = 1648,220$
- $C = 230,918$

Logo, colocando na equação:

$$\log_{10} P = 5,33675 - \frac{1648,220}{(25 + 230,918)}$$

$$\log_{10} P = 5,33675 - \frac{1648,220}{(255,918)}$$

$$\log_{10} P = 5,33675 - 6,44042$$

$$\log_{10} P = -1,10367$$

$$P = 0,0787 \text{ bar}$$

$$P = 7870,0 \text{ Pa}$$

## Anexo II– Grau de avanço

Catalisador	Temperatura [K]	$\xi_1$ [mol]	$\xi_2$ [mol]	$\xi_3$ [mol]	$\xi_4$ [mol]	$\xi_5$ [mol]	$\xi_6$ [mol]	$\xi_7$ [mol]
MCM-41 0,5Mg 3,0Mo	473	7,92E-10	1,97E-08	1,97E-08	3,45E-09	0	4,62E-09	7,92E-10
	498	3,16E-09	2,52E-08	2,52E-08	7,00E-09	0	9,24E-09	3,16E-09
	523	8,95E-09	1,89E-08	1,89E-08	1,42E-08	0	1,08E-08	8,95E-09
	548	2,07E-08	1,93E-08	1,93E-08	2,49E-08	0	1,05E-08	2,07E-08
	573	4,58E-08	3,39E-08	3,39E-08	4,35E-08	0	1,02E-08	4,58E-08
<b>Catalisador</b>								
MCM-41 1,0Mg 3,0Mo	473	8,75E-10	1,65E-08	1,65E-08	5,01E-09	0	2,67E-09	8,75E-10
	498	2,53E-09	1,88E-08	1,88E-08	7,77E-09	0	3,91E-09	2,53E-09
	523	7,97E-09	1,85E-08	1,85E-08	1,43E-08	0	1,07E-08	7,97E-09
	548	2,00E-08	1,72E-08	1,72E-08	2,77E-08	0	8,07E-09	2,00E-08
	573	4,04E-08	1,00E-08	1,00E-08	4,69E-08	0	9,52E-09	4,04E-08
<b>Catalisador</b>								
MCM-41 2,0Mg 3,0Mo	473	4,89E-10	1,30E-08	1,30E-08	3,12E-09	0	2,66E-09	4,89E-10
	498	1,05E-09	1,36E-08	1,36E-08	3,94E-09	0	2,87E-09	1,05E-09
	523	4,62E-09	1,21E-08	1,21E-08	1,14E-08	0	4,74E-09	4,62E-09
	548	1,20E-08	1,47E-08	1,47E-08	1,95E-08	0	4,78E-09	1,20E-08
	573	3,82E-08	8,04E-09	8,04E-09	5,50E-08	0	8,28E-09	3,82E-08

**Anexo II– Grau de avanço**

<b>Catalisador</b>	Temperatura [K]	$\xi_1$ [mol]	$\xi_2$ [mol]	$\xi_3$ [mol]	$\xi_4$ [mol]	$\xi_5$ [mol]	$\xi_6$ [mol]	$\xi_7$ [mol]
Carbeto MCM-41 0,5Mg 3,0Mo	473	4,10E-11	2,30E-08	2,28E-08	6,50E-10	0,00E+00	2,20E-10	1,47E-10
	498	2,32E-09	5,01E-08	5,00E-08	6,20E-09	1,70E-11	1,11E-09	2,42E-09
	523	9,40E-09	4,22E-08	4,05E-08	8,63E-08	1,47E-10	1,66E-09	1,11E-08
<b>Catalisador</b>								
Carbeto MCM-41 1,0Mg 3,0Mo	473	2,89E-09	1,52E-08	1,43E-08	2,45E-08	4,85E-12	2,58E-10	3,73E-09
	498	7,67E-09	6,29E-09	4,95E-09	4,29E-08	2,81E-11	1,27E-09	9,01E-09
	523	2,48E-08	1,32E-08	8,93E-09	1,37E-07	1,72E-10	1,33E-09	2,90E-08
<b>Catalisador</b>								
Carbeto MCM-41 2,0Mg 3,0Mo	473	3,73E-10	4,97E-09	4,97E-09	3,14E-09	0,00E+00	9,28E-10	3,73E-10
	498	3,85E-09	7,22E-09	7,12E-09	2,21E-08	6,81E-12	1,43E-09	3,95E-09
	523	1,54E-08	1,05E-08	8,65E-09	9,34E-08	2,39E-11	1,46E-09	1,72E-08

### Anexo III– Balanço molar

Catalisador	Temperatura [K]	Entra	Sae	% Erro
MCM-41 0,5Mg 3,0Mo	473	1,54E-06	1,49E-06	2,63
	498	1,53E-06	1,48E-06	3,28
	523	1,57E-06	1,53E-06	2,41
	548	1,53E-06	1,50E-06	2,51
	573	1,54E-06	1,47E-06	5,04
MCM-41 1,0Mg 3,0Mo	473	1,534E-06	1,5011E-06	2,15
	498	1,554E-06	1,4965E-06	3,70
	523	1,544E-06	1,4971E-06	3,04
	548	1,534E-06	1,4997E-06	2,24
	573	1,535E-06	1,5139E-06	1,37
MCM-41 2,0Mg 3,0Mo	473	1,534E-06	1,508E-06	1,70
	498	1,544E-06	1,5068E-06	2,41
	523	1,534E-06	1,5097E-06	1,58
	548	1,548E-06	1,5045E-06	2,81
	573	1,53E-06	1,5179E-06	0,79
Carbeto MCM-41 0,5Mg 3,0Mo	473	1,57E-06	1,52E-06	2,92
	498	1,53E-06	1,43E-06	6,55
	523	1,57E-06	1,48E-06	5,18
Carbeto MCM-41 1,0Mg 3,0Mo	473	1,54E-06	1,54E-06	0,56
	498	1,58E-06	1,55E-06	1,90
	523	1,53E-06	1,52E-06	1,16
Carbeto MCM-41 2,0Mg 3,0Mo	473	1,564E-06	1,5241E-06	2,55
	498	1,574E-06	1,5198E-06	3,45
	523	1,534E-06	1,5167E-06	1,13

## Anexo IV– Parâmetros cinéticos

---

Para o cálculo da energia de ativação e do fator pré-exponencial foi utilizada a metodologia apresentada a seguir:

O valor da velocidade de reação foi calculado como expresso na equação 2 para cada reação em cada temperatura.

$$r_i = \left( \frac{\xi_i}{W_{cat}} \right) \quad (A2)$$

Neste trabalho não existiam dados suficientes para construir a equação de velocidade de reação e achar o valor da constante cinética e a ordem da reação, já que não foram variadas as concentrações do reativo nos experimentos. Portanto foram utilizadas equações de expressões de velocidade existentes na literatura. Com elas, foi isolada a constante cinética e foram substituídos os valores de  $r_i$  e de  $C_A$  em cada equação para cada temperatura e reação. Com isto foi calculado o valor da constante cinética para cada temperatura, sendo assim, por exemplo, se tomamos uma lei de velocidade da forma:

$$r = kC_A \quad (A3)$$

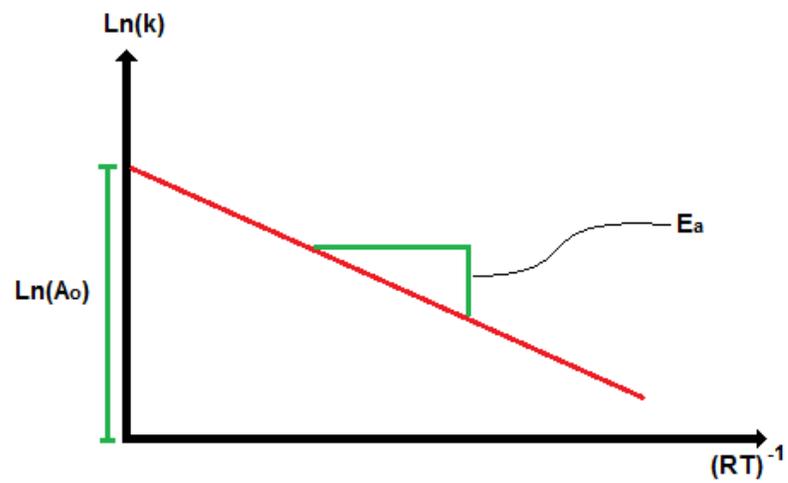
Isolando, é calculado  $k$

$$k = \frac{r_i}{C_A} \quad (A4)$$

Uma vez calculado o  $k$  para cada temperatura e reação, foi utilizada a equação de Arrhenius (equação A5). Esta equação foi linearizada aplicando o logaritmo natural (equação A6) e, traçando os valores para cada temperatura com seu correspondente  $k$ , foram achados os valores de  $A_0$  e da  $E_a$ , que no gráfico corresponderiam ao ponto de corte no eixo e à tangente da linha respectivamente como ilustrado na Figura A1.

$$k = A_0 e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (\text{A5})$$

$$\text{Ln}(k) = \text{Ln}(A_0) - \frac{E_a}{RT} \quad (\text{A6})$$



**Figura A 1.** Curva do logaritmo natural da constante cinética vs o inverso da temperatura vezes a constante dos gases.

Fatores pré-exponenciais e energias de ativação achados com a equação de Arrhenius para cada reação e catalisador.

Catalisador	r1		r2		r3	
	Ao	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	Ao	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	Ao	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )
MCM-41 0,5Mg 3,0Mo	2.94E+05	90.48	6.65E-02	22.26	1.66E-02	13.72
MCM-41 1,0Mg 3,0Mo	1.52E+05	87.97	4.09E-03	32.06	7.62E-04	2.75
MCM-41 2,0Mg 3,0Mo	1.51E+06	100.16	4.84E-03	33.77	8.67E-04	4.3
Carbeto MCM-41 0,5Mg 3,0Mo	1.45E+19	125.16	2.43E+04	26.73	7.56E-01	28.16
Carbeto MCM-41 1,0Mg 3,0Mo	4.93E+05	88.11	8.96E+03	66.68	2.76E+02	61.03
Carbeto MCM-41 2,0Mg 3,0Mo	1.26E+12	153.5	2.27E+00	31.84	1.02E-01	26.85

Catalisador	r4		r5		r6	
	Ao	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	Ao	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )	Ao	Ea (kJ mol <sup>-1</sup> )
MCM-41 0,5Mg 3,0Mo	1.00E+04	65.13	---	---	1.20E-02	17.7
MCM-41 1,0Mg 3,0Mo	2.51E+03	58.79	---	---	1.50E-01	30.83
MCM-41 2,0Mg 3,0Mo	5.99E+04	74.17	---	---	4.08E-02	26.14
Carbeto MCM-41 0,5Mg 3,0Mo	1.57E+20	218.99	2.90E+13	194.28	2.97E+04	87.87
Carbeto MCM-41 1,0Mg 3,0Mo	7.26E+07	93.46	1.71E+10	157.8	1.04E+03	74.05
Carbeto MCM-41 2,0Mg 3,0Mo	5.66E+14	163.81	5.14E+05	121.13	7.23E-03	22.89

**Anexo V– Curva de calibração de etanol**

---

