

114-008

### O EFEITO DO ESTADO DE OXIDAÇÃO DO COBRE NOS CATALISADORES DE Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DURANTE A DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL EM COMPOSTOS DE MAIOR VALOR AGREGADO

Cassinelli, W.H.(1); Martins, L.(2); Pulcinelli, S.H.(2); Santilli, C.V.(2); Instituto Federal de São Paulo(1); Instituto de Química/UNESP - Araraquara(2); Instituto de Química/UNESP - Araraquara(3); Instituto de Química/UNESP - Araraquara(4);

Recentemente, o uso de fontes de energia limpa e renovável, em substituição ao uso dos combustíveis fósseis, vem promovendo um grande aumento na produção de biocombustíveis. Dentre os vários biocombustíveis utilizados no Brasil, o etanol se destaca, pois, além de ser utilizado como combustível direto em automóveis, este é misturado com a gasolina (em aproximadamente 25 %) com o objetivo de aumentar a octanagem, diminuir os custos e diminuir emissão de CO<sub>2</sub> dos motores à combustão. Por outro lado, o etanol também pode ser utilizado na obtenção de outros compostos de alto valor agregado, tais como: H<sub>2</sub>, acetaldeído, acetato de etila e butanol por meio das reações de desidrogenação catalítica do etanol. Neste trabalho, estudou-se o efeito do estado de oxidação das espécies de cobre durante o processo de redução do catalisador de Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na reação de desidrogenação do etanol por meio da combinação das técnicas de XAS/espectrometria de massa resolvidas no tempo. Os catalisadores de cobre, contendo 5, 10 e 20 % em massa do metal, foram preparados pelo método de impregnação úmida de uma alumina macro-mesoporosa obtida pelo processo sol-gel. Posteriormente, os catalisadores foram calcinados em uma mufla a 500 °C durante 3 h e razão de aquecimento de 3° C/min. Os suportes e catalisadores foram caracterizados por diversas técnicas, dentre as quais: fisissorção de N<sub>2</sub>, porosimetria de intrusão de mercúrio, difração de raios X (XRD) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e de varredura (SEM). Os testes catalíticos foram realizados no modo operando utilizando a técnica de absorção de raios X (XAS) durante a reação de desidrogenação do etanol. Etanol presente num saturador a temperatura de 43 °C foi arrastado até o reator utilizando-se uma vazão de 40 ml/min de He. A reação foi realizada utilizando aproximadamente 25 mg de amostra entre as temperaturas de 200 e 400 °C em intervalos de 50 °C e tempo de 1,5 h a cada temperatura. Os efluentes da reação foram analisados utilizando-se um espectrômetro de massa. Por meio dos resultados de todas as técnicas de caracterização, observou-se que a utilização da alumina macro-mesoporosa possibilitou a obtenção de catalisadores de xCu/Al com uma alta dispersão das espécies do metal na superfície do suporte. A avaliação catalítica na reação de desidrogenação do etanol para a amostra de 10Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostrou que na temperatura de 200 °C o catalisador encontra-se totalmente oxidado e não há conversão significativa de etanol. Todavia, o aumento de temperatura até 250 °C promoveu um aumento significativo na conversão de etanol e a formação de uma grande quantidade de H<sub>2</sub> e acetaldeído como produtos da reação. Nesta temperatura ocorreu a ativação do catalisador, verificado pela redução parcial das espécies Cu<sup>2+</sup> em Cu<sup>+</sup>. A formação desta espécie intermediária Cu<sup>+</sup> atingiu o valor máximo de 82 % e, em seguida, começou a diminuir devido a formação de Cu<sup>0</sup> devido a segunda etapa de redução das espécies de cobre (Cu<sup>+</sup> - Cu<sup>0</sup>). O aumento adicional de temperatura para 300 °C promoveu um novo aumento na conversão de etanol e a continuidade do processo de redução do catalisador (Cu<sup>2+</sup> ? Cu<sup>+</sup> ? Cu<sup>0</sup>). Nesta temperatura, observou-se uma diminuição na taxa de formação de acetaldeído. Todavia, a taxa de formação de H<sub>2</sub> continuou aumentando devido a formação de acetato de etila proveniente da segunda etapa da reação de desidrogenação do etanol. A partir de 300 °C, o catalisador encontra-se totalmente reduzido e não se observou aumentos significativos na conversão de etanol e na formação dos produtos. Além disso, uma queda na conversão de etanol foi observada para esta amostra entre as temperaturas de 350 e 400 °C. Por meio destes resultados, pode concluir que a espécie intermediária Cu<sup>+</sup> é a espécie mais ativa para promover a primeira desidrogenação do etanol com a formação de H<sub>2</sub> e acetaldeído. Por outro lado, a mistura das espécies Cu<sup>+</sup>/Cu<sup>0</sup> é eficiente para promover a segunda reação de desidrogenação do etanol, com a formação de H<sub>2</sub> e acetato de etila.