

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL PARA PRODUÇÃO DE OLEFINAS
LEVES EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS**

Andrieli Dias Martins

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Dezembro de 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL PARA PRODUÇÃO DE OLEFINAS
LEVES EMPREGANDO LÍQUIDOS IÔNICOS**

Andrieli Dias Martins

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza e da Prof.^a Dra. Michèle Oberson de Souza, apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Dezembro de 2014

*“Se eu vi mais longe, foi por estar de pé
sobre ombros de gigantes.”*

(Isaac Newton)

Dedico esta dissertação ao
Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza
(*In memoriam*)

AGRADECIMENTOS

Meu primeiro e especial agradecimento será ao Professor Dr. Roberto Fernando de Souza, esse notável pesquisador que me acolheu em seu laboratório e me concedeu a oportunidade para a realização dessa dissertação. Agradeço pela orientação e confiança depositada em mim no desenvolvimento dessa pesquisa, por sempre disponibilizar seu tempo me auxiliando com seus saberes. Serei sempre grata por ter tido o privilégio de aprendizado com o seu exemplo profissional, o qual levarei por toda a minha vida acadêmica. Muito obrigada por tudo!

À Professora Dra. Michèle Oberson de Souza, pela excelente orientação, apoio, paciência, ajuda e dedicação que foram fundamentais e possibilitaram a realização desta dissertação. Sua orientação foi essencial para meu crescimento profissional.

Aos meus pais, Antônio Gilmar e Lucimar, por tudo que eles representam para mim e fizeram por mim até hoje. Chegar até aqui só foi possível graças a eles!

Ao meu namorado Renato pela força, pela ajuda, pelo incentivo, pelo companheirismo, os quais foram de extrema importância ao longo desses anos.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, ao Instituto de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, pela oportunidade de aprendizado.

À CAPES e a Braskem, pelo auxílio financeiro.

Aos professores da pós-graduação pelos ensinamentos e colaboração com minha formação profissional.

Aos professores do grupo de reatividade e catálise pela colaboração e conhecimento compartilhado.

Ao colega Edson Comin pela colaboração e incentivo.

Aos colegas do laboratório de reatividade e catálise pela contribuição.

À Professora Dra. Elisa Coutinho e ao Professor Dr. Márcio Schwaab por me receberem no laboratório de reatores e biocombustíveis da UFSM e contribuído para a realização de testes experimentais.

À todos aqueles que colaboraram para a realização desse trabalho.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Trabalho publicado em Congresso

Andrieli D. Martins, Roberto F. de Souza - *Etileno a partir do etanol utilizando BMI.BF₄* In: 17º Congresso Brasileiro de Catálise e VII Congresso de Catálise do Mercosul, 17º CBCat | MercoCat, 2013, Gramado

Patente

do Carmo, R. W. ; Coutinho, P. L. A. ; Cassinelli, L. F. D.; de Souza, R. F. ; Comin, E.; Roza L.; Mignoni, M.; Martins, A. D. 'A Process for the production of olefins, and use thereof'. 2011, United States. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: WO2013030677A3, data de depósito: 30/11/2011, Instituição de registro: WIPO - World Intellectual Property Organization.

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| AGRADECIMENTOS | iv |
| LISTA DE TRABALHOS GERADOS | v |
| SUMÁRIO | vi |
| ÍNDICE DE TABELAS | viii |
| ÍNDICE DE FIGURAS | ix |
| RESUMO | xi |
| ABSTRACT | xii |
| 1 INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 4 |
| 2.1 ETENO | 4 |
| 2.2 ETANOL..... | 6 |
| 2.3 DESIDRATAÇÃO DO ETANOL..... | 7 |
| 2.4 CATALISADORES ÁCIDOS PARA DESIDRATAÇÃO DO ETANOL..... | 10 |
| 2.5 LÍQUIDOS IÔNICOS | 14 |
| 3 OBJETIVOS | 17 |
| 3.1 OBJETIVO GERAL | 17 |
| 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... | 17 |
| 4 PARTE EXPERIMENTAL | 18 |
| 4.1 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS | 18 |
| 4.2 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS | 19 |
| 4.2.1 Caracterização dos Líquidos Iônicos | 20 |
| 4.2.1.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono 13 (RMN ¹ H e RMN ¹³ C)..... | 21 |
| 4.2.1.2 Espectroscopia de Infravermelho | 21 |
| 4.3 TESTES CATALÍTICOS | 21 |
| 4.3.1 Reatores..... | 22 |
| 4.3.2 Determinação das Propriedades Catalíticas | 26 |

| | | |
|---------|--|----|
| 4.3.2.1 | Procedimentos Prévios às Análises | 26 |
| 4.3.2.2 | Cromatografia Gasosa | 26 |
| 4.3.3 | Determinação da Taxa de Conversão | 27 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 29 |
| 5.1 | CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS BMI.BF ₄ E TEA-PS.BF ₄ | 29 |
| 5.2 | AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS | 33 |
| 5.3 | COMPARAÇÃO DO USO DO REATOR BATELADA E CONTÍNUO..... | 34 |
| 5.4 | IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS POR CG | 36 |
| 5.5 | DESIDRATAÇÃO DO ETANOL CATALISADA POR BMI.BF ₄ | 39 |
| 5.6 | DESIDRATAÇÃO DO ETANOL CATALISADA POR TEA-PS.BF ₄ | 43 |
| 5.7 | MECANISMOS DE REAÇÃO PROPOSTOS | 45 |
| 6 | CONCLUSÃO | 49 |
| 7 | BIBLIOGRAFIA | 51 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1: Principais complexos industriais de produção de eteno e suas localizações classificadas por capacidade (toneladas de eteno produzido por ano)..... | 4 |
| Tabela 2: Catalisadores para desidratação do etanol à eteno | 11 |
| Tabela 3: Reagentes /solventes utilizados na síntese dos líquidos iônicos | 18 |
| Tabela 4: Sinais do espectro de RMN ¹ H e RMN ¹³ C para o BMI.BF ₄ | 31 |
| Tabela 5: Desidratação do etanol variando a temperatura reacional e a relação mássica de etanol e BMI.BF ₄ (g de EtOH/g de LI) em reator batelada. Tempo de reação: 1h..... | 40 |
| Tabela 6: Desidratação do etanol variando o fluxo de adição de etanol e a temperatura reacional em reator contínuo. Meio reacional: BMI.BF ₄ . Tempo de reação: 1h..... | 41 |
| Tabela 7: Conversão (%) e seletividade molar (%) da reação de desidratação do etanol em função da temperatura reacional e do tempo da reação em reator batelada. Meio reacional: TEA-PS.BF ₄ , relação mássica (g de EtOH/g de LI: 7%)..... | 44 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1: Produtos derivados do bioetileno, produzidos pela desidratação do bioetanol | 4 |
| Figura 2: Mecanismo para formação de éter e eteno a partir do etanol catalisada por ácido (HA)..... | 8 |
| Figura 3: Mecanismo para produção de buteno e propeno a partir do eteno.. | 9 |
| Figura 4: Estrutura do líquido iônico a base de imidazol. X: BF_4^- , R_1 : CH_3 , R_2 : C_4H_9 | 15 |
| Figura 5: Estrutura do líquido iônico a base de cátion amônio quaternário. R_1 , R_2 , R_3 : C_2H_5 , R_4 : $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_3$, A: BF_4 | 16 |
| Figura 6: Esquema das reações de síntese do BMI. BF_4 | 19 |
| Figura 7: Esquema das reações de síntese do TEA-PS. BF_4 | 20 |
| Figura 8: Reator Batelada 1..... | 22 |
| Figura 9: Sistema de destilação dos compostos após o procedimento. | 23 |
| Figura 10: Reator batelada 2 | 24 |
| Figura 11: Reator Contínuo 1 | 24 |
| Figura 12: Reator Contínuo 2..... | 25 |
| Figura 13: Exemplo de cromatograma para identificação de: (a) eteno; (b) propeno; (c) buteno-1; (d) éter etílico..... | 27 |
| Figura 14: Espectro na região de infravermelho do BMI. BF_4 | 29 |
| Figura 15: Espectro na região de infravermelho do TEA-PS. BF_4 | 30 |
| Figura 16: Espectro de RMN ¹ H (300 MHz, CDCl_3) do BMI. BF_4 | 31 |
| Figura 17: Espectro de RMN de ¹³ C (300 MHz, CDCl_3) do BMI. BF_4 | 32 |
| Figura 18: Espectro de RMN ¹ H do (300 MHz, DMSO) TEA-PS. BF_4 | 32 |
| Figura 19: Espectro na região de infravermelho do BMI. BF_4 antes e após a reação de desidratação do etanol (Reator batelada, T = 100 °C)..... | 33 |
| Figura 20: Espectroscopia de infravermelho do TEA.PS- BF_4 antes e depois da reação de desidratação do etanol. (Reator batelada, T=100 °C)..... | 34 |
| Figura 21: Cromatograma típico obtido do produto de desidratação catalisada por BMI. BF_4 . (a) eteno. Fase gás | 37 |

| | |
|---|----|
| Figura 22: Cromatograma típico obtido do conteúdo destilado da reação desidratação catalisada por BMI.BF ₄ . (a) etanol. Fase destilada | 37 |
| Figura 23: Cromatograma dos produtos da reação de desidratação do etanol catalisada por TEA.PS-BF ₄ : (a) eteno; (b) propeno; (c) buteno-1; (d) éter etílico. Fase gás..... | 38 |
| Figura 24: Cromatograma dos produtos da reação de desidratação do etanol catalisada por TEA.PS-BF ₄ . (a) eteno; (b) propeno; (c) buteno-1; (d) etanol; (e) éter etílico. Fase destilada | 39 |
| Figura 25: Influência da temperatura e da relação etanol/LI (%peso) na conversão de etanol. Meio reacional: BMI.BF ₄ | 41 |
| Figura 26: Influência da temperatura e do fluxo de etanol (g/min) sobre a conversão de etanol. Meio reacional: BMI.BF ₄ | 42 |
| Figura 27: Influência da temperatura e do tempo reacional (h) sobre a conversão de etanol. Meio reacional: TEA-PS.BF ₄ | 44 |
| Figura 28: Mecanismo para desidratação do etanol à eteno empregado BMI.BF ₄ | 46 |
| Figura 29: Mecanismo para desidratação do etanol à eteno empregando TEA-PS.BF ₄ | 47 |
| Figura 30: Mecanismo para a formação do propeno e buteno a partir do eteno empregando TEA-PS.BF ₄ | 48 |
| Figura 31: Mecanismo para desidratação do etanol à éter empregando TEA-PS.BF ₄ | 48 |

RESUMO

Nesse trabalho, foi desenvolvido um novo método para obtenção de olefinas leves, em particular o eteno, através da desidratação de etanol empregando líquidos iônicos. Os líquidos iônicos empregados foram o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF_4) e o tetrafluoroborato de ácido de 3-trietilamônio propanossulfônico (TEA-PS.BF_4). Esses líquidos iônicos, que são empregados como solvente e catalisadores, foram sintetizados e caracterizados. Testes catalíticos foram realizados empregando o BMI.BF_4 em reatores batelada e contínuo, projetados especificamente. Um estudo comparativo dos reatores desenvolvidos foi discutido e com o reator batelada, quando o BMI.BF_4 foi empregado, as melhores conversões foram obtidas – superiores a 70% na temperatura de 100 °C. A seletividade em eteno foi de 100% para os dois tipos de reatores utilizados. O TEA-PS.BF_4 foi testado na reação de desidratação de etanol de forma exploratória em reator batelada e uma conversão em torno de 50% foi obtida acompanhada de uma seletividade em propeno de 64%.

ABSTRACT

In this work, a new method was developed to obtain light olefins, in particular ethylene by catalytic dehydration of ethanol using ionic liquids. The ionic liquids tetrafluoroborate 1-butyl-3-methylimidazolium (BMI.BF₄) and tetrafluoroborate and 3-propanesulfonic acid triethylammonium (TEA-PS.BF₄) were employed in catalytic tests. These ionic liquids which are used as solvent and as catalyst of the reaction were synthesized and characterized. Catalytic tests were performed using the BMI.BF₄ in batch and continuous reactors, both specifically designed for this study. A comparative study about the development of the reactors was discussed. When BMI.BF₄ was employed, the best conversion, higher than 70% at 100 °C in the batch reactor was achieved. The selectivity to ethylene was 100% for both types of reactors. Exploratory study of dehydration of ethanol has been performed with TEA-PS.BF₄ in a batch reactor. Conversion about 50% has been achieved with a selectivity of 64% in propylene.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente olefinas leves, como o eteno (C_2H_4), são amplamente utilizadas na indústria química. A principal aplicação do eteno é como matéria-prima para a produção de polietileno. Outros produtos importantes derivados do eteno são: o óxido de etileno, etileno-glicol, dicloreto de etileno, estireno, acetato de vinila, entre outros.¹

O eteno é produzido principalmente pelo craqueamento catalítico do petróleo.² Este é um processo otimizado e rentável, todavia se depara com o uso contínuo de matéria-prima fóssil que possui reservas não renováveis. Devido à possível escassez dos recursos fósseis, o do aumento e oscilação dos preços do petróleo, torna-se essencial o desenvolvimento de rotas alternativas para obtenção de olefinas leves e estruturação de cadeias produtivas sustentáveis.^{3,4}

Alternativamente, o eteno pode ser produzido pela desidratação catalítica do bioetanol.² Este provém da fermentação de carboidratos obtidos a partir de diversas culturas, sendo a cana-de-açúcar a mais utilizada para produção de álcool no Brasil.⁴ A transformação catalítica do bioetanol é considerada uma via atrativa e sustentável na linha de produção do chamado “eteno verde”,⁵ uma vez que o material de partida é uma fonte limpa e renovável, com grande disponibilidade e baixo custo.⁶

Pesquisas recentes sobre a desidratação do etanol em eteno centram-se principalmente em aspectos tais como o processo de produção, o mecanismo de reação e na busca de catalisadores mais eficientes. Os principais esforços estão voltados para desenvolvimento de catalisadores que mantenham alto rendimento em eteno e baixa temperatura de reação para que possam ser competitivos o suficiente em comparação com o uso de combustíveis fósseis para sua produção.³

Outra vantagem é que a produção de polietileno verde a partir do bioetanol corresponde, à fixação do CO_2 atmosférico através da reação de fotossíntese envolvida na cultura da cana-de-açúcar, ajudando a reduzir presença de gases ligados ao efeito estufa.⁵

Em 2010, a Braskem inaugurou a planta de eteno verde, marcando início da produção de polietileno verde em escala industrial e comercial liderando mundialmente o mercado dos então chamados biopolímeros. A unidade industrial tem capacidade para produzir 200 mil toneladas de polietileno verde anualmente.⁷

Os processos catalíticos para desidratação do etanol a eteno em uso industrial, costumam empregar catalisadores ácidos, como a γ - Al_2O_3 .³ No entanto, ainda persistem problemas como a necessidade de altas temperaturas de reação e a formação de produtos secundários indesejáveis. Outro catalisador muito estudado na atualidade é a zeólita HZSM-5,³ que permite temperaturas de reação menores, entretanto, possui baixa estabilidade e fácil desativação devido à formação de depósitos de coque. Esse sólido ácido ainda está em fase exploratória e distante da aplicação industrial em grande escala.

Pesquisas recentes buscam modificar estes catalisadores para obter maior estabilidade, maior seletividade, reduzir a temperatura de reação e a desativação.⁸ Os objetivos buscados são obter ao mesmo tempo um processo produtivo favorável ao meio ambiente e competitivo economicamente para o setor industrial e o mercado consumidor.^{3,8}

Os líquidos iônicos (LIs) que serão extensivamente apresentados mais adiante são empregados como solventes e alguns deles também como catalisadores ácidos em diversas reações, como por exemplo, de alquilação, acilação,⁹⁻¹¹ esterificação,¹¹⁻¹³ desidratação de açúcares^{14,15} e reações de Diels-Alder,¹¹ entre outras.

Para as reações que envolvem as propriedades ácidas dos líquidos iônicos, observa-se a possibilidade de desenvolver a reação em menor temperatura o que se traduz por significativos ganhos energéticos. Adicionalmente eles devem permitir a obtenção de sistemas catalíticos com a vida útil maior em comparação com os catalisadores de desidratação atualmente empregados além de permitir alcançar melhores seletividades.

Tendo em vista que os líquidos iônicos podem apresentar propriedades ácidas, seu uso como catalisador e solvente deve dispensar a adição de ácidos ou de outros solventes na reação.

Em relação à reação de desidratação de etanol, produto reacional desejado sendo o gás eteno, o uso de líquidos iônicos no processo permitirá obter um sistema bifásico líquido-gás o que corresponde a uma configuração interessante do ponto de vista da aplicação industrial. Merece destaque o fato que esse projeto é prospectivo e abre uma frente de trabalho totalmente nova. Assim o nosso Laboratório de pesquisa depositou em parceria com a empresa BRASKEM uma patente intitulada “Um processo para produção de olefinas e utilização das mesmas”¹⁶, baseada nesse projeto.

Neste trabalho é explorado o potencial do uso dos líquidos iônicos tetrafluorborato de 1-butil-3-metil-imidazólio (BMI.BF_4) e do tetrafluorborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF_4) como um novo meio reacional para a obtenção de olefinas leves, em especial o eteno, a partir da desidratação do etanol.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ETENO

A olefina de fórmula C_2H_4 além de ser chamada de eteno, conforme a nomenclatura IUPAC, também é chamada de etileno quando envolvida em aplicação industrial (principalmente quando é relacionada à formação do polietileno. Atualmente a produção do eteno é realizada principalmente pelo craqueamento do petróleo,⁸ conforme exemplificada na Tabela 1. Além desse método de produção tradicional, o eteno também pode ser produzido por outras reações como a desidratação do etanol que ainda é um método pouco utilizado e amplamente pesquisado na atualidade.

Tabela 1: Principais complexos industriais de produção de eteno e suas localizações classificadas por capacidade (toneladas de eteno produzido por ano)⁸

| Companhia | Localização | Ton/ano |
|-----------------------------------|--|----------------|
| <i>Plantas de Craqueamento</i> | - | - |
| Formosa Petrochemical Corporation | Mailiao, Taiwan | 2.935,00 |
| Nova Chemicals Corporation | Joffre, Alberta, Canadá | 2.811,79 |
| Arabian Petrochemical Company | Jubail, Arábia Saudita | 2.250,00 |
| ExxonMobil Chemical Company | Baytown, Texas, Estados Unidos | 2.197,00 |
| Dow Chemical Company | Terneuzen, Países Baixos | 1.800,00 |
| Braskem | Camaçari, Ba, Brasil | 1.280,00 |
| Braskem | Triunfo, RS, Brasil | 1.135,00 |
| Equistar Chemical LP | Channelview, Texas, Estados Unidos | 1.750,00 |
| Equate Petrochemical Company | Shuaiba, Kuwait | 1.650,00 |
| Riopol | Duque de Caxias, RJ, Brasil | 520,000 |
| Quattor | Santo André, SP, Brasil | 500.000 |
| <i>Plantas de etanol a eteno</i> | - | - |
| Braskem | Triunfo, RS, Brasil | 200.000 |
| Dow Chemical Company | Santa Vitória, MG, Brasil | 190.000 |
| Solvay Indupa | Santo André, SP (em construção) Brasil | 60.000 |

Cerca de 60% da produção mundial de eteno é utilizada como matéria-prima para produção de polietileno.¹ Outros produtos importantes derivados a partir do eteno são: o óxido de etileno, o etilenoglicol, o dicloroetileno, o estireno, o acetato de vinila e outros.¹

A atenção atual visa alternativas verdes para a fabricação de eteno não só com a finalidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa mas também para diminuir a dependência de combustíveis fósseis, que são limitados. Liderando esta tendência “verde” está a produção de eteno por meio da desidratação do bioetanol, assim chamado por ser oriundo de uma fonte renovável, tal como a cana-de-açúcar.¹⁷

A Figura 1 ilustra uma cadeia produtiva que pode ser gerada a partir da desidratação do bioetanol.

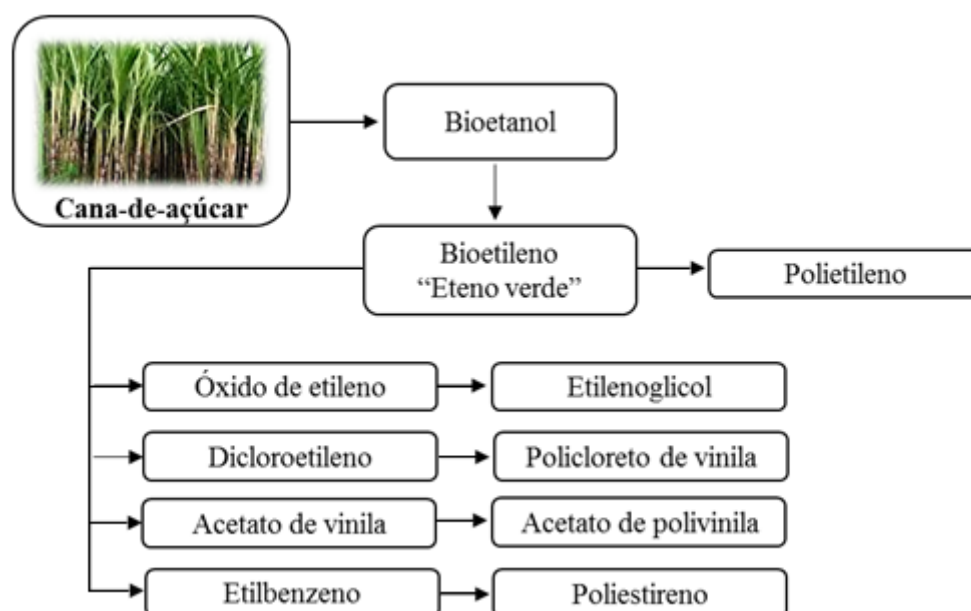


Figura 1: Produtos derivados do bioetileno, produzidos pela desidratação do bioetanol.¹⁷

A empresa brasileira Braskem é a maior produtora mundial na produção de eteno verde a partir do etanol,⁷ com uma produção em escala comercial de 200 mil toneladas por ano. No entanto essa produtividade é significativamente menor que a produção de eteno por plantas de craqueamento do petróleo. São necessários avanços nas pesquisas para que as plantas de produção de eteno “verde” possam substituir ou diminuir a dependência de combustíveis fósseis para sua produção.

Estudos sobre os catalisadores envolvidos na desidratação do etanol que permitam aplicação na indústria são extremamente necessários para tornar o processo produtivo competitivo, dominante e ambientalmente amigável.⁸

Além disso, é necessário o aumento de investimentos para a formação de novas áreas de cultivo da cana-de-açúcar para a indústria brasileira. Esse é um dos grandes desafios, pois não há subsídios governamentais para a produção de açúcar ou etanol no Brasil desde a década de 90 devido à queda e estabilização do preço do petróleo e à alta do preço do açúcar no mercado internacional.⁴

2.2 ETANOL

Em 1975, o Programa Nacional do Alcool fez crescer a capacidade de produção do etanol brasileiro.⁸ Atualmente o Brasil é segundo maior produtor de etanol no mundo, antecedido apenas pelos Estados Unidos.⁴ O etanol é obtido por meio da fermentação de uma fonte de açúcar, a partir de culturas, tais como cana-de-açúcar (no Brasil) e amido hidrolisado de milho (nos Estados Unidos). Outras culturas são possíveis, tais como batata, trigo, mandioca, e beterraba.¹⁷ Em climas tropicais, como no Brasil, o plantio de cana-de-açúcar é favorecido e tem alta produtividade.

O interesse pela alcoolquímica diminuiu com a redução dos preços do petróleo no mercado internacional durante a década de 90.¹⁷ No início do século XXI, a produção de etanol adquiriu um estágio de maior competitividade devido ao interesse crescente das empresas investirem em sustentabilidade. Esse interesse foi motivado pela nova alta do preço do petróleo e pela conscientização ambiental, especialmente devido ao Protocolo de Kyoto (tratado internacional com compromissos mais rígidos para a redução da emissão dos gases que agravam o efeito estufa). Assim, a utilização do etanol tornou-se interessante do ponto de vista econômico, ambiental e social, além da valorização dos produtos químicos produzidos a partir de recursos renováveis.⁴

Visto que grande parte das iniciativas industriais concentra-se na geração de eteno, oriundo do bioetanol, para fazer com que esse processo seja mais favorável ao setor, muitos pesquisadores têm investigado diferentes catalisadores para aumentar o rendimento do eteno produzido em menor temperatura de reação.⁸

O grande diferencial do eteno gerado a partir do bioetanol, *i.e.*, etanol oriundo de fontes renováveis, é que este contribui para redução dos gases de efeito estufa.⁶

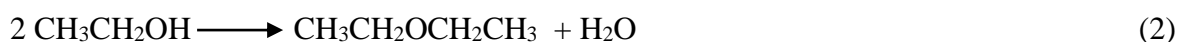
Considerando o processo produtivo completo, ocorre a captura do dióxido de carbono da atmosfera pela cana-de-açúcar através da fotossíntese, concentrando-os até a geração dos produtos finais, os polímeros.⁵ Isso é ao contrário do que ocorre com o eteno obtido pelo craqueamento do petróleo, pois a exploração de combustíveis fósseis para esses fins causa sérios problemas ambientais, como a intensificação do efeito estufa. Além disso, considerando que as necessidades energéticas do planeta são baseadas principalmente nesses combustíveis fósseis e as reservas destes depósitos são finitas, a procura por fontes alternativas renováveis tem se intensificado para suprir o constante aumento da demanda energética e de matéria-prima.¹⁷

2.3 DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

A primeira publicação sobre a desidratação catalítica do etanol a eteno na literatura data de 1797.¹⁸ No início do século XX, surgiu a primeira planta comercial para a produção de eteno a partir de etanol.³ A desidratação de álcoois, principalmente etanol, tem sido estudada, desde então, com diferentes tecnologias e utilizando uma grande variedade de catalisadores, tais como alumina, sílica, sílica-alumina, zeólitas, argilas, óxidos de metal de transição, ácido fosfórico, e fosfatos.^{3,18}

Em relação à obtenção de eteno por desidratação de etanol, muitos desses estudos,¹⁷⁻³² que descrevem o uso de diversos sólidos ácidos mencionam que são necessárias altas temperaturas reacionais, tipicamente de 150 a 300 °C.³² Por sua vez esses sistemas catalíticos não são seletivos, geram uma grande quantidade de produtos secundários como éter etílico, a menos que temperaturas de reação ainda maiores sejam utilizadas, como será visto posteriormente.¹⁸

Admite-se que a desidratação do etanol pode ocorrer por uma desidratação intermolecular ou intramolecular (Eq. 1 e Eq. 2) sendo que essas duas reações são competitivas ou simultâneas.^{18,30} Admite-se também uma reação reversível em que a desidratação do éter etílico permite a formação de eteno (Eq. 3).



A formação de eteno, reação principal desejada, ocorre pela desidratação intermolecular, reação endotérmica que é favorecida em temperaturas de 300 a 500 °C. A desidratação intermolecular, reação exotérmica leva à formação de éter etílico, tipicamente produzido entre 150 °C e 300 °C.^{18,30}

Assim, encontrar um catalisador com alta atividade catalítica de eteno a baixa temperatura de reação é primordial para minimizar a formação de éter etílico, subproduto indesejado.²⁸

Outros subprodutos, além do produto principal eteno e do principal subproduto éter etílico, podem ser formados por reações colaterais de menor importância, ou obtidos a partir de contaminantes presentes no etanol, são eles: acetaldeído, ácido acético, acetato de etila, acetona, metanol, metano, etano, propano, propileno, butano, butilenos isômeros, hidrocarbonetos com cinco átomos de carbono ou mais, monóxido de carbono e dióxido de carbono.^{18,19} Um mecanismo simplificado para a reação de desidratação intramolecular e intermolecular do etanol é apresentado na Figura 2.

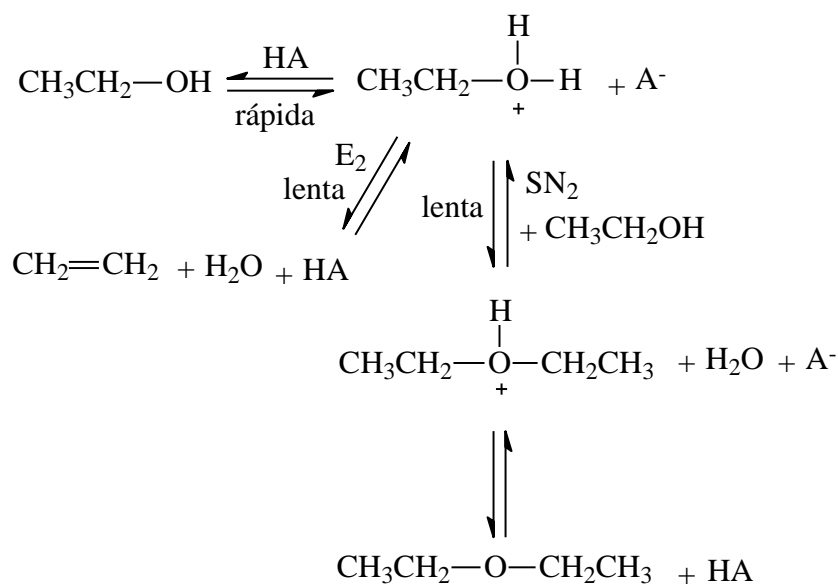


Figura 2: Mecanismo para formação de éter e eteno a partir do etanol catalisada por ácido (HA).^{19,33}

Neste mecanismo, o álcool é inicialmente protonado sob a ação do catalisador ácido (HA) em uma etapa rápida. Em seguida, em uma etapa lenta a base conjugada do ácido remove um hidrogênio do carbono β do álcool, à medida que a ligação dupla se forma

gerando eteno e o grupo hidroxila protonado sai sob forma de água, regenerando o catalisador.³³

O éter etílico, principal sub-produto é formado a partir da reação entre etanol protonado e outra molécula de etanol conforme mostrado no mecanismo descrito na Figura 2. Percebe-se que a desidratação da molécula de etanol protonada, sendo mais lenta é determinante do caminho da reação e permite o desenvolvimento da reação intermolecular e consequentemente a formação do éter etílico.¹⁹

Temperaturas elevadas de reação e a forte acidez do catalisador favorecem as reações secundárias, como por exemplo, oligomerização, craqueamento para formar hidrocarbonetos de cadeia mais longa. Pode-se citar a possibilidade de formação de propeno e buteno a partir do eteno.³ A título de exemplo é reportado na Figura 3 o mecanismo propostos para a formação de propeno e buteno a partir do intermediário eteno formado pela desidratação do etanol.

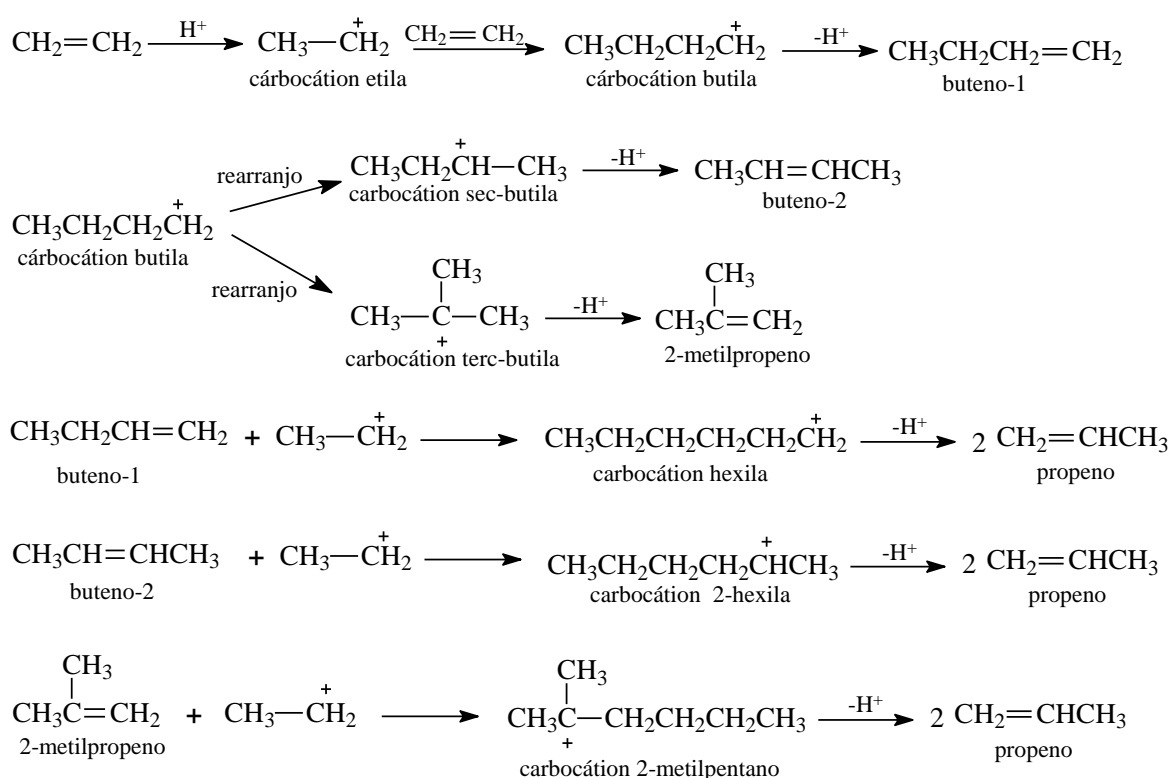


Figura 3: Mecanismo para produção de buteno e propeno a partir do eteno.³⁴

Nesse mecanismo ocorre uma reação de dimerização do eteno, onde são formados carbocátions etila e butila. O carbocátion butila pode ser rearranjado formando carbocátions terciário e secundário (terc-butila e sec-butila). A partir do carbocátion butila ou de seus isômeros, podem ser formados o buteno-1, buteno-2 e o 2-metilpropeno, através de uma etapa de desprotonação. Em seguida ocorre a reação de trimerização, com a adição do carbocátion etila ao buteno-1 ou aos isômeros (buteno-2 e 2-metilpropeno), e em uma última etapa ocorre a formação do propeno, originado através de uma etapa de β -clivagem.³⁴

2.4 CATALISADORES ÁCIDOS PARA DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

As primeiras pesquisas sobre a reação de desidratação do etanol utilizavam uma mistura à base de ácido sulfúrico e aquecimento.² Devido ao baixo rendimento e formação significativo de subprodutos, este método foi substituído por processo empregando o ácido fosfórico. O ácido fosfórico suportado foi empregado como catalisador em plantas industriais para a produção de polietileno na Inglaterra até 1951. Apesar de produzir eteno com elevada pureza, o seu principal problema era a desativação do catalisador por deposição de coque nos centros ativos e a sua longa e difícil regeneração, requerendo meses, logo deixou de ser utilizado.^{3,18}

Em 1981, os catalisadores a base de alumina (Syndol catalisadores (MgO–Al₂O₃/SiO₂) desenvolvidos por Holcon SD, USA) foram comercialmente disponíveis para a produção de eteno a partir de etanol com alta estabilidade (> 8 meses), atingindo conversão de até 99% com seletividade de eteno de até 97% em 450 °C.¹⁹

Dentre os catalisadores a base de óxidos, a alumina ativada é uma típica representante e está entre os sólidos mais estudados²⁴⁻²⁷ e mais utilizados industrialmente na atualidade.¹⁸ Com a γ -Al₂O₃ foi possível atingir uma taxa de conversão de etanol de até 99% com um rendimento de 80% em eteno.¹⁸ A alumina é um catalisador de baixo custo, contudo sua utilização representa altos gastos energéticos para o processo, tendo em vista que o seu uso requer altas temperaturas (450 °C). Um dos grandes problemas de seu uso é a desaluminação da superfície, devido à sua reação com a água (produto de reação mas igualmente presente na carga de etanol, o que provoca a desativação do catalisador).^{19,31}

Os catalisadores do tipo peneiras moleculares também são estudados desde os anos 1980, incluindo principalmente as zeólitas do tipo HZSM-5 ou silicoaluminofosfatos (SAPO's),²⁹ dentre os quais a mais estudada é a HZSM-5.⁸ O interesse nesses catalisadores está relacionado às suas propriedades físicas e químicas como estrutura dos poros, elevada área específica, estabilidade térmica e hidrotérmica, acidez e reatividade.³

A Tabela 2, apresenta os principais catalisadores e algumas características dos sistemas para a reação de desidratação do etanol que vem sendo estudados. São destacados para cada exemplo a taxa de conversão do etanol correspondente, a temperatura ou faixa de temperatura reacional, os principais produtos obtidos e as principais referência(s).

Tabela 2: Catalisadores para desidratação do etanol à eteno

| ^a Catalisador | Conversão (%) | Temperatura (°C) | Produtos | Referências |
|---|---------------|------------------|---|-------------|
| H-ZSM-5 | 98 | 200 - 300 | eteno, éter | 26, 27, 28 |
| γ -Al ₂ O ₃ | 80 | 450 | eteno, éter | 19, 20, 26 |
| TiO ₂ / γ -Al ₂ O ₃ | 99 | 360 - 500 | eteno, éter, C ₃ , C ₄ | 19, 21, 29 |
| SAPO-34 | 94 | 350 | eteno, éter | 19, 31, 32 |
| nano-Cat | 100 | 240 | eteno, éter, C ₃ , C ₄ , | 3, 21, 27 |
| (Ag ₃ PW ₁₂ O ₄₀) | 99 | 220 | eteno, éter, acetaldeído | 19, 22, 23 |
| TPA-MCM-41 | 98 | 300 | eteno, éter | 8, 19 |
| TPA | 77 | 250 | eteno, éter | 8, 19 |
| SynDol | 99 | 450 | eteno, éter | 3, 8, 19 |

^aReator de leito fixo.

Comparativamente às aluminas, as zeólitas necessitam de temperaturas menores, 200 a 300 °C para as conversões aproximadas de 98% e seletividades de 95%,^{26,27} além disso permitem a utilização de etanol hidratado. No entanto, a mesma acidez que facilita a reação de desidratação, promove também a reação de craqueamento e oligomerização o que pode conduzir a formação de depósitos de coque provocando o entupimento dos microporos.

A acidez das zeólitas igualmente pode ser responsável por sua desaluminação em altas temperaturas, todos esses processos levando à desativação das zeólitas.^{3,8}

Estudos recentes estão voltados a melhorias da eficiência dos materiais zeolíticos, relacionadas à sua desativação.^{27,28} Em consequência da baixa estabilidade do catalisador, as suas regenerações ou as suas substituições geram um aumento de custos operacionais.

Persiste a necessidade do desenvolvimento de catalisadores com alta eficiência e atividade em menor temperatura de reação para substituir a alumina, que ainda é um processo industrial dominante.¹⁹

Os catalisadores SAPO-34 foram aplicados com sucesso na desidratação catalítica do metanol à olefinas leves.³² A zeólita SAPO-34 empregada na reação de desidratação do etanol, alcança conversão de 90% de etanol, e seletividades de eteno de 99% em temperaturas superiores a 300 °C.³¹ Essa zeólita ainda não é suficientemente competitiva industrialmente, tais como a HZSM-5, devido ao alto custo de sua síntese. Deste modo, para tornar essas zeólitas também atrativas para o setor industrial, muitos pesquisadores têm investigado a modificação deste sólido introduzindo na sua superfície metais de transição como por exemplo Co, Mn e Ni.^{8,19} A introdução de metais de transição visa aumentar a sua estabilidade e diminuir a formação de coque.

De um modo geral os catalisadores da família das peneiras moleculares tem melhor atividade catalítica quando comparados com catalisadores à base de alumina ativada, pois são ativos em temperaturas de reação menores. No entanto, as zeólitas são menos estáveis em termos de propriedades catalíticas, pois os sítios ácidos podem ser facilmente desativados. Assim, o custo do processo que inclui o custo de preparação de tais catalisadores, exceção para a zeólitas HSM-5, é alto e ainda está longe de ser aplicável industrialmente.^{3,8}

Cristais de zeólitas HZSM-5 de tamanho nanométrico, chamados de (nano-Cat) foram investigados e permitiram atingir 99,7% de seletividade em eteno e 100% de conversão de etanol a 240 °C. Tanto a conversão de etanol como a seletividade de eteno se manteve acima de 98% após 630 horas de reação, o que demonstra uma elevada estabilidade

desse tipo de catalisador.²¹ Os nanocatalisadores de zeólita é uns dos melhores catalisadores que está sendo estudado até o momento. Ainda resta verificar a viabilidade de seus usos na indústria, *i.e.*, que passa pela reprodução dos resultados obtidos na escala de bancada para a escala industrial.^{3, 21}

Em relação a materiais silicoaluminatos mesoporosos, o catalisador obtido através da impregnação do ácido tungstofosfórico (TPA) em MCM-41, levando ao sólido TPA-MCM-41 se mostrou ativo na desidratação do etanol resultando em 99,9% de seletividade para o eteno e 98% de conversão de etanol a 300 °C.¹⁹ Esses resultados ultrapassam os obtidos somente com TPA puro relatados anteriormente, com apenas 77% de seletividade de eteno a 250 °C.

A estabilidade de TPA-MCM-41 para longos tempos reacionais ainda não foi estudada, e temperatura de 300 °C é considerada ainda muito alta, desta forma outros catalisadores permanecem mais vantajosos.^{8, 19}

O comportamento catalítico dos sais heteropoliácidos têm atraído interesse devido às propriedades bifuncionais ou multifuncionais desses catalisadores, sendo os sais que combinam Ag, P, e W os mais interessantes.^{22, 23} O poliácido $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ empregado na temperatura de 220 °C permitiu alcançar 99% de seletividade de eteno e 99% de conversão de etanol num meio reacional contendo 9% de umidade, porém, com a redução da umidade a conversão cai para 70%.¹⁶ Em relação ao uso de sais poliácidos a base de Ag, P e W em processo industrial, ainda falta uma avaliação econômica que deve levar em consideração as suas estabilidades em atmosferas com baixa umidade relativa do ar e a sua desativação correspondendo à formação importante de coque decorrente da elevada acidez desta classe de catalisador.^{3, 22}

Processos de desidratação alternativos tem sido estudados, podendo-se citar o uso de materiais a base de carbono ativado obtidos a partir de resíduos lignocelulósicos com funções ácidas obtidas pelo tratamento da superfície com oxidantes tais como H_2SO_4 , H_3PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e HNO_3 .^{20, 21} Com o uso desses catalisadores persistem limitações significativas inerentes à alta temperatura de reação e instabilidade intrínseca do eteno produzido, e dos intermediários em sua produção, na presença de tais catalisadores ácidos.

A utilização do catalisador $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ atingiu conversão e seletividade elevada para o eteno somente em alta temperatura de reação (500 °C), o que corresponde a uma condição desfavorável do ponto de vista da aplicação industrial.¹⁹

Muitos desafios devem ser superados antes que o etanol seja matéria prima principal para produzir eteno por sua desidratação e substituir a sua obtenção a partir de combustíveis fósseis. Os parâmetros industriais, tais como o custo de produção, o custo da energia, a regeneração do catalisador e o rendimento deverão ser considerados. Para reduzir os custos de energia, é necessário reduzir a temperatura da reação e manter uma seletividade elevada.

Altas temperaturas favorecem reações secundárias (por exemplo, oligomerização, craqueamento e condensação) para formar hidrocarbonetos de cadeia mais longa. Catalisadores com expectativa de vida longa reduziram os custos relacionados à regeneração e/ou substituição do catalisador. O conjunto de desafios a serem solucionados permitirá reduzir significativamente os custos de produção.^{8,19}

2.5 LÍQUIDOS IÔNICOS

A utilização de líquidos iônicos (LIs) é um dos objetivos da química “verde” pela perspectiva de criar uma química mais limpa e sustentável. Assim essa classe de compostos está recebendo crescente interesse como solvente / catalisador para muitos processos catalíticos.¹⁰ Estes compostos foram chamados de sais fundidos à temperatura ambiente, ou, como são conhecidos atualmente, líquidos iônicos e correspondem a compostos iônicos que apresentam uma temperatura de fusão abaixo de 100 °C.¹¹ Grande parte do interesse em sua utilização reside no fato de que os líquidos iônicos são geralmente não voláteis em condições ambientes e possuem outras propriedades interessantes, tais como alta estabilidade térmica, baixa pressão de vapor, solubilidade diferenciada com compostos polares e apolares, alta condutividade elétrica e iônica e baixa viscosidade.⁹⁻¹¹

Estes compostos despertaram interesse em domínios como a eletroquímica,³⁵ como solventes em catálise bifásica, tais como em reações de oligomerização de eteno,³⁶ como catalisadores ácidos para reações orgânicas, podendo-se citar o uso como catalisadores em reações de alquilação e acilação de olefinas,⁹ esterificação de álcoois,^{12,13} desidratação de açúcares,^{14,15} reações de Diels-Alder, polimerização, entre outras.¹¹

Tomando as reações de esterificação de álcoois como exemplo, os líquidos iônicos ácidos contendo cátions orgânicos à base de 1-metilimidazol e 1-butil-3-metilimidazólio e ânions inorgânicos do tipo BF_4^- , PF_6^- demonstraram bons rendimentos para produção de

ésteres, fácil separação do líquido iônico da mistura reacional e reutilização após a remoção da água, sem perda catalítica significativa.^{12,13}

Os LIs, como o tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio apresentaram baixas temperaturas de transição para fase líquida (abaixo da temperatura ambiente), grande intervalo de temperatura em estado líquido e baixa viscosidade.⁹ Uma característica peculiar destes LIs é a grande variação de suas propriedades físico-químicas tanto em função da natureza do ânion presente, como dos substituintes alquila do anel imidazólio. Desta forma, as suas propriedades físico-químicas podem ser moduladas com a combinação adequada do ânion e dos substituintes alquila sobre o cátion.³⁶

O líquido iônico (LI) de interesse utilizado no projeto, é um composto orgânicos de fórmula $R_1ImR_2.X$, onde R_1 é um grupamento alquil contendo de 1 a 20 átomos de carbono, R_2 é um grupamento alquil contendo de 1 a 10 átomos de carbono, Im é o anel imidazol ($C_3N_2H_3$) e X é um ânion tal como cloreto, brometo, iodeto, tetrafluoroborato, hexafluoroborato, dentre outros.^{37,38} A Figura 4 apresenta a estrutura do líquido iônico à base de dialquilimidazólio.

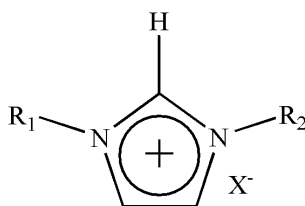


Figura 4: Estrutura do líquido iônico a base de imidazol.³⁷ X: BF_4^- , R_1 : CH_3 , R_2 : C_4H_9

Outro líquido iônico utilizado neste projeto é um composto químico de fórmula genérica K^+A^- , onde K^+ é um cátion amônio quaternário substituído por grupos alquila, sendo R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , grupos alquila do tipo ácido de Bronsted contendo um ou mais grupos funcionais SO_3H , $COOH$ ou H e o ânion A^- correspondente a um ânion do tipo ácido de Lewis, preferencialmente um ânion halogenado ou grupamentos como, por exemplo, BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- , $H_2PO_4^-$, $CH_3CO_2^-$, CF_3SO_3 , dentre outros.^{10,39} A Figura 5 apresenta a estrutura do líquido iônico à base de cátion amônio quaternário.

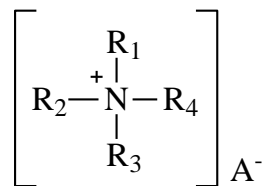


Figura 5: Estrutura do líquido iônico a base de cátion amônio quaternário.¹⁰ R₁, R₂, R₃: C₂H₅, R₄: C₄H₁₀SO₃, A: BF₄

Existem algumas publicações relacionadas a desidratação de álcoois empregando LIs, contudo não são específicas para álcoois leves, tais como etanol.⁴⁰⁻⁴² Um estudo revela um processo para desidratação de álcoois para produção de olefinas e éteres empregando LIs baseados em cátion amônio quaternário e fosfônio quaternário ou de um cátion de estrutura heterocíclica imidazólica em temperaturas que atingem até 400 °C.⁴⁰ As altas temperaturas de reação utilizadas representam altos gastos energéticos, desvantagem conhecida para o processo. Adicionalmente, esses sistemas apresentam baixa seletividade e conversão para o eteno e apreciável formação de éter etílico.

Outro estudo apresenta um processo que emprega LIs baseados em imidazólio para desidratação de álcoois, poliálcoois e alcolatos tendo pelo menos um grupo C-H na posição alfa para produção de olefinas e éteres.⁴¹ É evidente que este estudo não abrange a desidratação de álcoois leves contendo um grupo C-H na posição beta, tais como etanol.

Pesquisas sobre o emprego de LIs no processo de desidratação do etanol são promissoras e estão carentes de desenvolvimento. Neste contexto foram desenvolvidos em nosso laboratório de pesquisa estudos experimentais que levaram ao depósito de uma patente visando o desenvolvimento de um processo de desidratação para álcoois leves para produção de olefinas, com baixo consumo de energia, *i.e.*, em baixa temperatura de reação, sem exigir a adição de ácidos ou de outros solventes na reação.¹⁶

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho é desenvolver um novo processo de desidratação do etanol empregando líquidos iônicos como meio reacional (solvente e catalisador) para obter seletivamente eteno.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A fim de alcançar o objetivo geral os seguintes objetivos específicos descritos a seguir serão buscados.

a) Empregar os LIs, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF_4) e o tetrafluoroborato de ácido de 3-trietilamônio propanossulfônico (TEA-PS.BF_4), como meio reacional da desidratação do etanol.

b) Desenvolver um modo operacional em nível de laboratório para a realização da reação de desidratação empregando os LIs citados como meio reacional.

c) Avaliar os parâmetros reacionais que influenciam a produção seletiva de eteno pela desidratação do etanol.

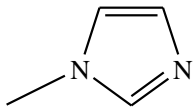
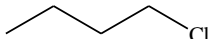
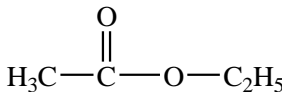
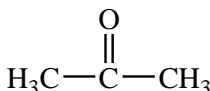
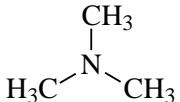
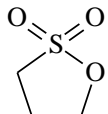
d) Propor um mecanismo de reação para LIs nos sistemas catalíticos empregados.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Os reagentes envolvidos na reação, de síntese dos LIs, de desidratação, e algumas de suas características e propriedades estão listados na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes /solventes utilizados na síntese dos líquidos iônicos

| Reagente | M | d/g mL ⁻¹ | PF/°C | PE/°C | Marca | Nomenclatura |
|---|--------|-------------------------|-------|-------|---------|------------------------------|
|  | 82,12 | 1,03 | -60 | 198 | Aldrich | 1-metilimidazol |
|  | 92,57 | 0,88 | -1,23 | 78 | Aldrich | Clorobutano |
| CH ₃ —C≡N | 41,04 | 0,78 | -48 | 82 | Tedia | Acetonitrila |
|  | 88,11 | 0,9 | -83,5 | 77 | Tedia | Acetato de etila |
|  | 58,08 | 0,79 | -94 | 56 | Vetec | Acetona |
| KBF ₄ | 125,91 | - | 530 | - | Aldrich | Tetrafluorborato de potássio |
|  | 101,1 | 0,73 | 114,7 | 89,7 | Aldrich | Trietilamina |
| HBf ₄ | 87,81 | 1,26 | -90 | 130 | Aldrich | Ácido tetrafluorobórico |
|  | 122,14 | 1,39 | 31 | 112 | Aldrich | 1,3-propanosultona |

Sendo M = massa molar em gramas por mol; d= densidade em grama por mililitro; PF= ponto de fusão e PE = ponto de ebulição.

4.2 SÍNTESE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

a) Síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio

Primeiramente foi sintetizado o líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazol (BMI.Cl), sendo este o precursor para síntese do líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄).³⁸ As reações envolvidas na síntese dos LIs são mostradas na Figura 6.

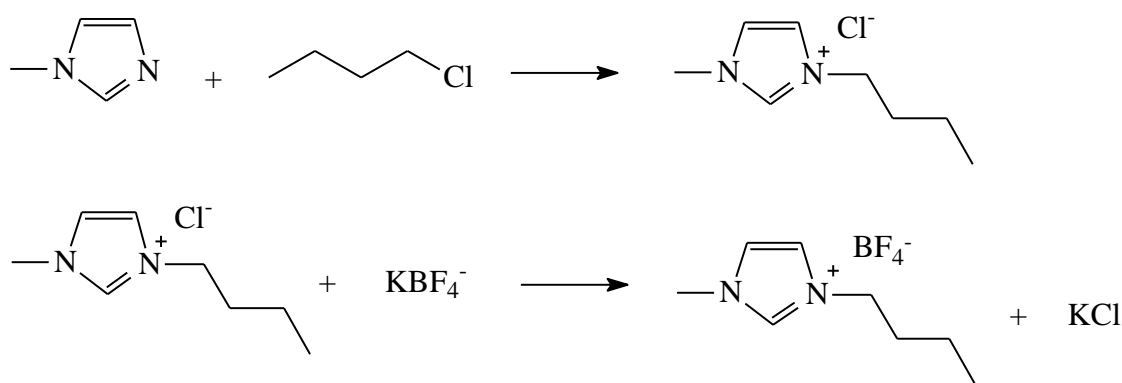


Figura 6: Esquema das reações de síntese do BMI.BF₄³⁸

A síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazolio é iniciada com a adição de 1,0 mol de 1-metilimidazo, 1,2 mol de 1-clorobutano e 100 mL de acetonitrila em um balão de 1000 mL. O sistema é colocado em refluxo por 48 horas e, após seu resfriamento, é retirada, sob pressão reduzida, a metade do volume de acetonitrila restante. A solução remanescente é gotejada em 500 mL de acetato de etila, em atmosfera inerte resultando um precipitado branco. Após a precipitação, o produto é seco sob vácuo, obtendo-se 147,05 g de cloreto de 1-butil-3-metilimidazol, 0,84 mol com rendimento de 84%.

A etapa de síntese do tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol consiste na reação de (0,44 mol) de cloreto de 1-butil-3-metilimidazolio reagindo com tetrafluoroborato de potássio (0,44 mol) em acetona para obtenção do BMI.BF₄. Esta reação permanece em agitação por 24 horas e, após filtrada retirando o KCl formado (parte sólida) subproduto da reação, e a parte líquida, o líquido iônico dissolvido em acetona. Após elimina-se a acetona remanescente sob pressão reduzida. Obteve-se 0,88 mol de BMI.BF₄ num rendimento de 88%.

b) Síntese do tetrafluoroborato de ácido de 3-trietilamônio propanossulfônico

O tetrafluoroborato de ácido 3-trietilamônio-propanossulfônico (TEA-PS.BF₄) é preparado pela reação do 3-trietilamônio-propanossulfonato com ácido tetrafluoroborato (HBF₄),³⁹ conforme observado na Figura 7.

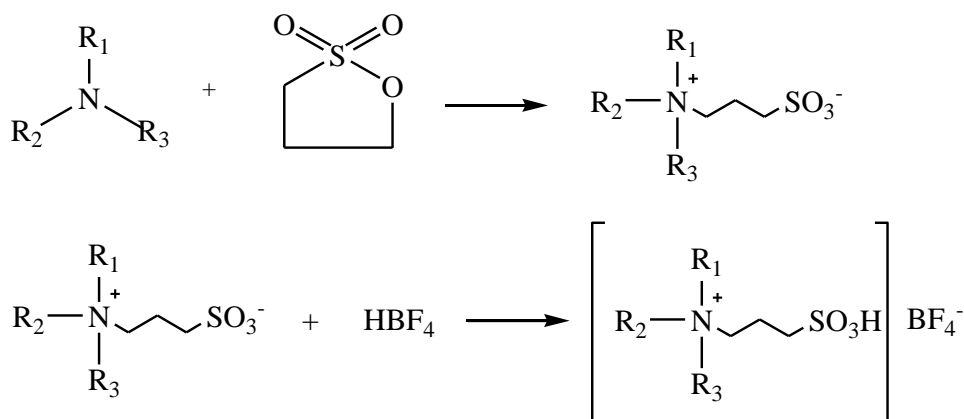


Figura 7: Esquema das reações de síntese do TEA-PS.BF₄³⁹

Em um balão volumétrico de 250 mL são adicionados os reagentes, numa razão molar 1:1 e 20 mL de acetato de etila. O sistema é mantido sob agitação e aquecimento a 50 °C por 2h. Após, o precipitado obtido é filtrado e lavado com 3 alíquotas de 10 mL de acetato de etila, obtendo-se um sólido branco. O sólido branco é seco sob pressão reduzida por 2h a 100 °C. O esquema 3 apresenta a reação para obtenção do composto 3-trietilamônio-propanossulfonato, intermediário para a síntese do líquido iônico.

Após, 52,71 g (0,236 mol) de 3-trietilamônio-propanossulfonato são reagidos com 29,18 mL de ácido tetrafluorobórico, de modo a se ter uma proporção molar 1:1, em 4 mL de água. O sistema é mantido com agitação, à temperatura ambiente por 30 minutos. Após, o sal produzido é seco a vácuo, a 90 °C por 2h.

4.2.1 Caracterização dos Líquidos Iônicos

Os LIs sintetizados neste trabalho foram caracterizados pelas técnicas de ressonância magnética nuclear e espectroscopia de infravermelho.

Os espectros de infravermelho (IV) mostram as bandas intensas e características das vibrações dos ânions e cátions correspondentes aos respectivos LIs.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C forneceram informações acerca do número e do tipo de hidrogênio ou carbono na molécula. Através dos valores do deslocamento química (δ) e da integração obtida para cada sinal dos espectros pode-se confirmar que estrutura dos LIs.⁴³

4.2.1.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono 13 (RMN ^1H e RMN ^{13}C)

Foram preparadas amostras (20-50 mg) dos LIs em um tubo de RMN específico para análise, de 5mm de diâmetro, e solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl_3) ou dimetilsulfóxido deuterado (DMSO), utilizando trimetilsilano (TMS) como padrão de referência interna. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de RMN Varian Inova operando na faixa de 300 MHz e 75 MHz.

4.2.1.2 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia vibracional de infravermelho foi obtida em um espectrômetro de infravermelho Shimadzu. Todos os espectros foram coletados no intervalo de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. A diluição da amostra foi realizada com KBr.

4.3 TESTES CATALÍTICOS

Para o estudo da reação de desidratação de etanol empregando LIs como meio reacional foi necessário desenvolver e adaptar reatores que permitissem recolher dados experimentais visando a determinação das propriedades catalíticas dos sistemas testados.

Assim, os testes catalíticos empregando BMI.BF_4 foram realizados em reator contínuo e batelada, enquanto os testes catalíticos empregando o TEA-PS.BF_4 foram testados no reator batelada.

4.3.1 Reatores

Todos os reatores desenvolvidos para realização dos testes catalíticos foram projetados pela autora deste trabalho. Os reatores em batelada e contínuo desenvolvidos para os estudos da desidratação do etanol serão apresentados na sequência. Serão detalhadas as características individuais de cada reator e o modo de operação do sistema reacional com a utilização desses reatores.

a) Reator em batelada

No reator batelada, o etanol é alimentado no reator em uma única vez.⁴⁴ O primeiro sistema de reator desenvolvido foi chamado de reator batelada 1, ilustrado na Figura 8.

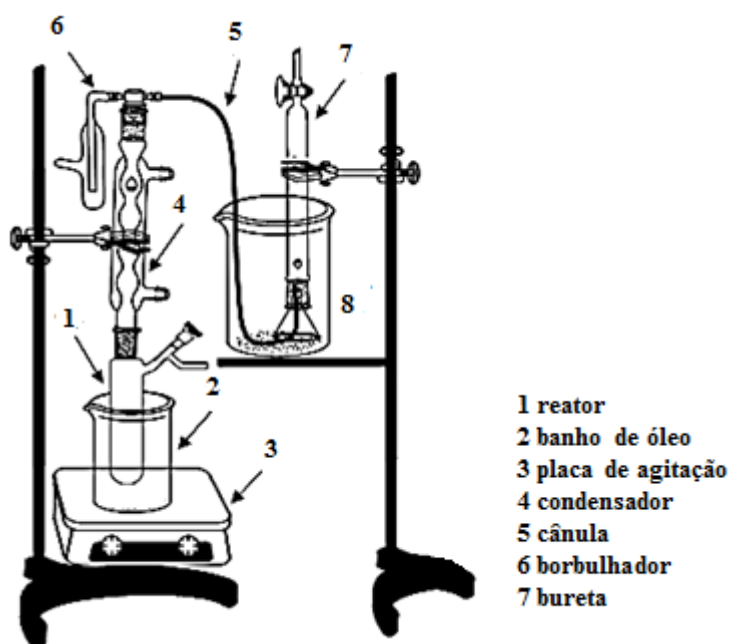


Figura 8: Reator Batelada 1

No sistema, o reator (1) que contém o LI e o etanol, é aquecido em banho de óleo (2) e mantido sobre uma placa de agitação a aquecimento (3). O reator é conectado um condensador que permite a condensação do etanol e dos subprodutos mais pesados, sendo que o eteno continua passando (4). Ao condensador é adaptada uma cânula (5) e um

borbulhador (6). Essa cânula interliga o condensador a uma bureta invertida (7). A bureta é completa com água até 3/4 de seu volume e é mergulhada em um copo de becker (8).

O gás produzido na reação é recolhido na bureta à medida que ocorre o deslocamento de água da mesma. A coleta do gás para análise cromatográfica é feita com o auxílio de uma microseringa própria para gases que é inserida em um septo adaptado na extremidade superior da bureta. No final da reação, o conteúdo do reator foi destilado com auxílio de um *trap*, sob pressão reduzida, conforme ilustrado na Figura 9. Esse sistema de destilação foi sempre utilizado após o término da reação. A análise do destilado é realizada para verificar a eventual formação de subprodutos e retirar o etanol não convertido.

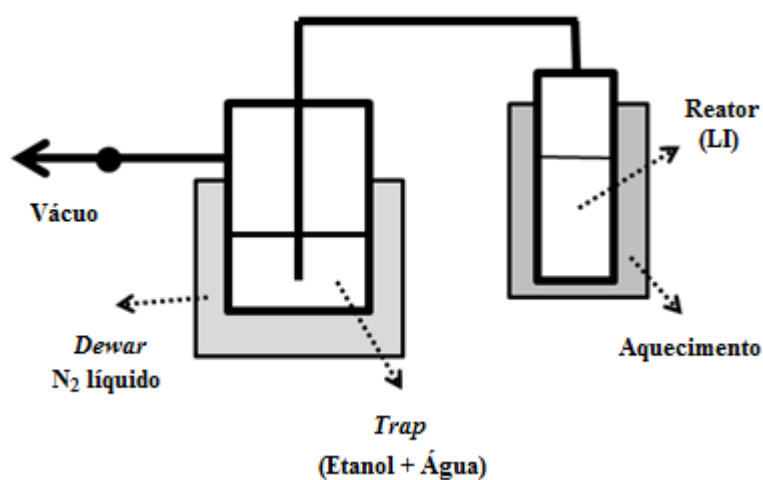


Figura 9: Sistema de destilação dos compostos após o procedimento.

O segundo sistema de reator desenvolvido foi chamado reator batelada 2, ilustrado na Figura 10. No sistema desenvolvido para o reator batelada 2, foram adaptadas duas saídas laterais ao reator (9), em uma delas foi colocado um septo (9.1) e na outra um termopar (9.2). O reator contendo o LI foi aquecido com uma manta de aquecimento (10) e mantido sob agitação magnética (11), conectado a um condensador (12) e este ligado a um balão (13).

A alimentação de etanol no reator é realizada com uma seringa através do septo (9.1). O gás produzido na reação percorre o caminho do reator até o balão. Nesse balão é adaptado um borbulhador (13.1) para exaustão do gás produzido e um septo (13.2) para coleta desse gás com uso de uma microseringa. No final da reação o conteúdo do reator é destilado com auxílio de um *trap* sob pressão reduzida, conforme ilustrado na Figura 9.

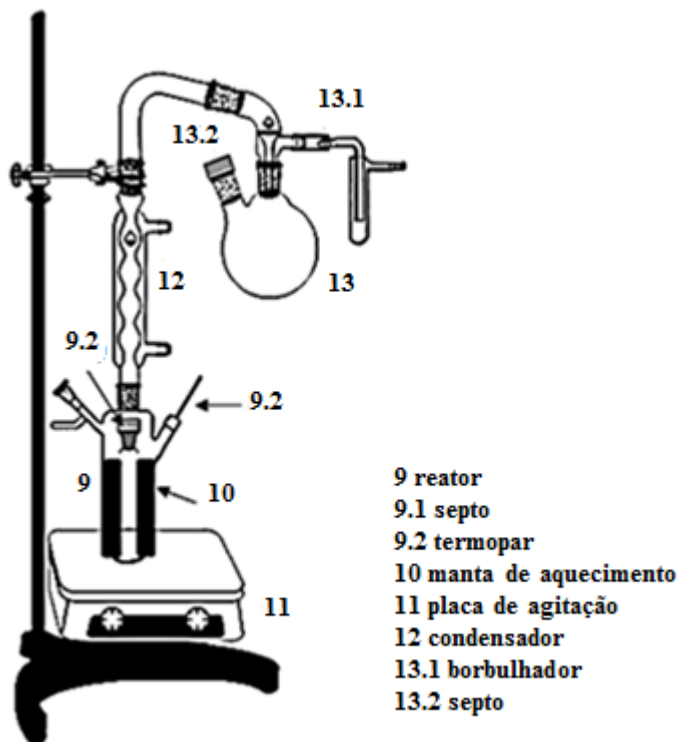


Figura 10: Reator batelada 2

b) Reator contínuo

O reator em fluxo contínuo é capaz de conduzir de forma permanente as reações, com a alimentação de etanol constante.⁴⁴ O primeiro sistema de reator contínuo desenvolvido é chamado de reator contínuo 1, ilustrado na Figura 11.

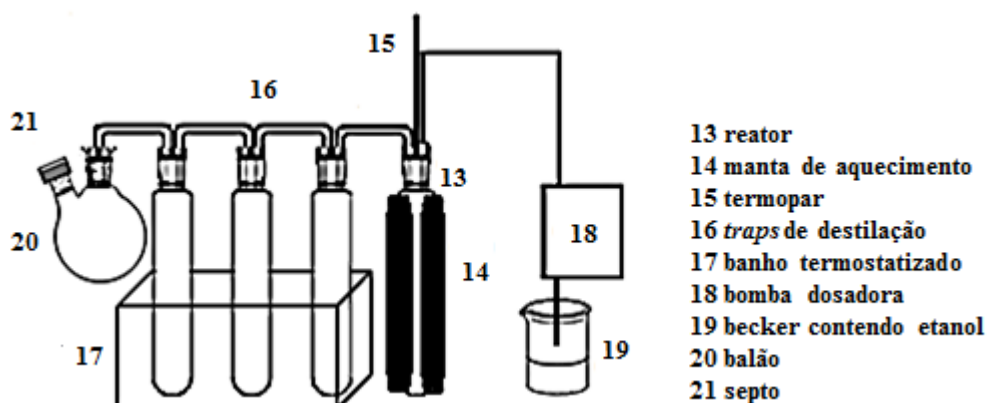


Figura 11: Reator Contínuo 11

No sistema ilustrado na Figura 11, o reator (13) contendo o LI é recheado com anéis de *raching* para substituir a agitação magnética mantendo a capacidade de mistura e eficiência reacional. O aquecimento é realizado por uma manta de aquecimento (14) e a temperatura interna é controlada com o uso de um termopar (15). O reator é interligado a um conjunto de três *traps* de destilação (16), os quais são mantidos resfriados em banho de água e gelo em uma temperatura de 12 °C (17) para condensar vapores gerados durante a reação. A alimentação de etanol no reator é realizada por uma bomba dosadora (18), devidamente calibrada em dada taxa de adição de etanol em (g/min). O gás formado na reação percorre o caminho do reator até o balão (20), nesse balão, é adaptado um septo (21) para permitir a coleta do gás com o uso de uma microseringa para análise cromatográfica. Neste balão existe uma saída lateral que permite a adaptação de um borbulhador permite a saída do gás e evita o acúmulo de pressão no mesmo. O segundo sistema de reator contínuo desenvolvido foi chamado de reator batelada 2, ilustrado na Figura 12.

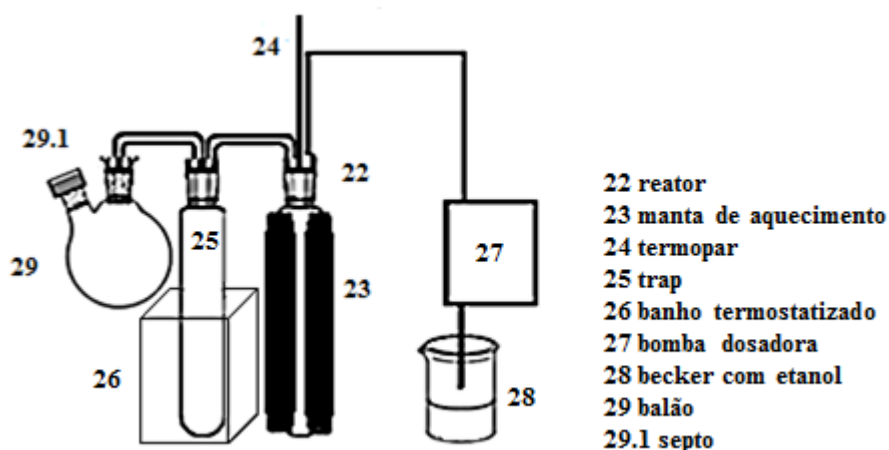


Figura 12: Reator Contínuo 2

Esse reator mantém as mesmas características utilizadas no reator batelada 1, exceto pela utilização de apenas um trap de destilação. No reator (22) contendo o LI é recheado com anéis de *raschig*, e aquecido externamente por uma manta de aquecimento (23). O controle interno da temperatura é a feito com o uso de um termopar (24). Este reator é interligado a apenas um *trap* de destilação (25), o qual é mantido resfriado por um banho de água e gelo (26). A alimentação de etanol no reator é realizada por uma bomba dosadora (27) devidamente calibrada para uma dada taxa de adição de etanol em (g/min). O gás

formado na reação percorre o caminho do reator até o balão (29), onde o mesmo é recolhido. A coleta do gás para análise cromatográfica é feita através do septo (29.1) com auxílio de uma microseringa própria para a coleta dos compostos voláteis.

4.3.2 Determinação das propriedades catalíticas

4.3.2.1 Procedimentos prévios às análises

Procedimentos prévios às análises cromatográficas foram realizados para identificação dos produtos. Esses procedimentos permitiram analisar os produtos na fase gasosa e os produtos solúveis nos líquidos iônicos.

a) Análise dos produtos em fase gás

Conforme descrição dos reatores empregados (Figuras 8, 10 a 12), os gases produzidos foram separados e recolhidos em um balão. Uma amostra do conteúdo do balão foi recolhida e sob forma gasosa e analisada por cromatografia gasosa (CG).

b) Análise dos produtos solúveis nos líquidos iônicos

Para determinar a taxa de conversão de etanol, sendo que o etanol é miscível no BMI.BF₄ e parcialmente miscível no TEA-PS.BF₄, após a reação, os LIs foram submetidos a uma destilação sob pressão reduzida recolhendo o destilado na sua forma condensada. Esse procedimento está representado na Figura 9. Esse destilado condensado foi em seguida analisado por CG.

4.3.2.2 Cromatografia Gasosa

O cromatógrafo utilizado foi um modelo Shimadzu-2010, equipado com detector de ionização em chama e coluna Petrocol DH com resina de metilsilano de 100 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno.

As condições operacionais foram: gás de arraste: nitrogênio, temperatura do injetor: 250 °C, temperatura do detector: 250 °C; temperatura inicial e final do forno: 36 °C e 250 °C, respectivamente, rampa de aquecimento de 5 °C/min.

As determinações qualitativas dos compostos foram identificadas por comparação dos seus índices de retenção relativos a co-injeção dos padrões.

A seguir, é mostrado um exemplo de cromatograma onde eteno, propeno; buteno e éter etílico são separados. Esses compostos foram identificados qualitativamente empregando o método de co-injeção.

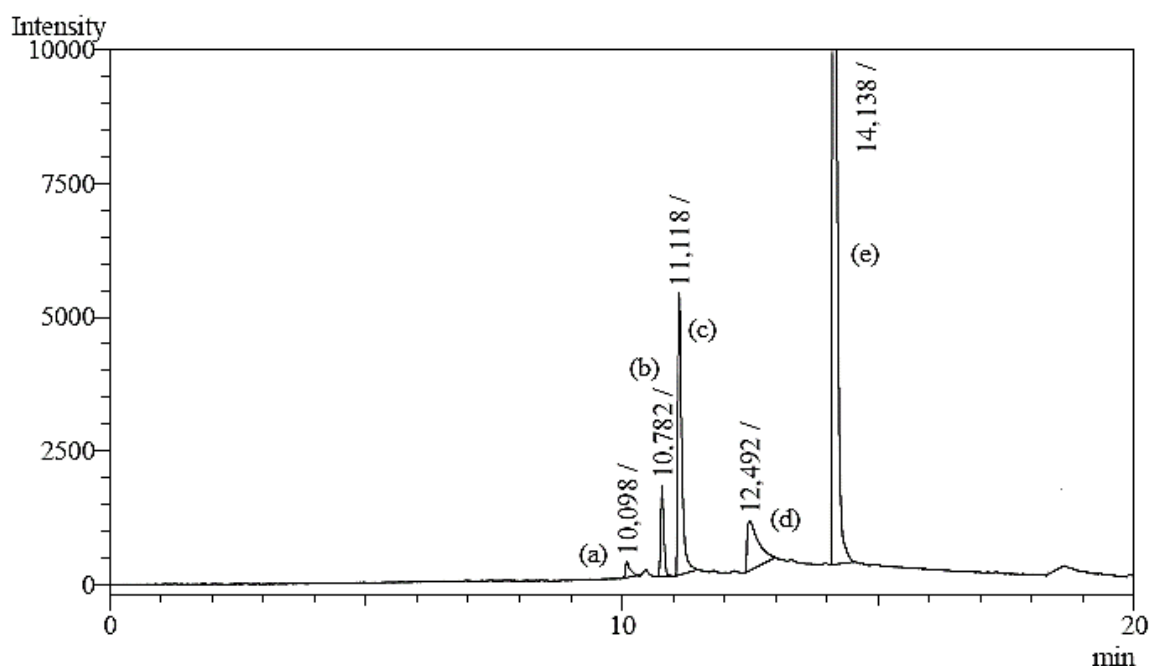


Figura 13: Exemplo de cromatograma para identificação de: (a) eteno; (b) propeno; (c) buteno-1; (d) etanol; (e) éter etílico.

4.3.3 Determinação da Conversão

A seguir é apresentado a sequência de determinações experimentais e de cálculos efetuados para determinar a conversão de etanol para as reações conduzidas em reator batelada e contínuo quando foi empregado o BMI.BF_4 .

Quando o TEA.PS.BF₄ foi empregado, outros produtos além de água e eteno foram detectados, como propeno, buteno e éter etílico. Porém, esses testes sendo exploratórios, não foi considerada a solubilidade desses compostos no meio reacional para a determinação da conversão do etanol.

A determinação da conversão de etanol (*EtOH*) corresponde à percentagem de massa de etanol convertida ($M_{EtOH})_{conv}$ sobre a massa inicial de etanol ($M_{EtOH})_i$ (Eq. 4):

$$Convers\tilde{a}o\ (%) = \frac{(M_{EtOH})_{conv}}{(M_{EtOH})_i} \times 100 \quad (4)$$

Tendo em vista que a conversão de etanol em eteno é acompanhada de uma quantidade estequiométrica de água conforme Equação 1, a massa de etanol convertida pode ser obtida através da determinação de água formada após a reação.

No início da reação, o reator contém somente etanol, correspondente à massa de etanol inicial ($M_{EtOH})_i$ e após a reação encontram-se no reator a massa de etanol não convertido ($M_{EtOH})_f$ e a massa de água M_{H_2O} formada, sendo que o eteno gasoso foi separado do meio reacional. Detectou-se uma quantidade extremamente pequena de eteno solúvel no meio reacional permitindo considerar que após a reação, à temperatura ambiente (condição de medida das massas), somente etanol não convertido e água são presentes. A soma da massa do etanol não convertido e da água será chamada Massa final (M_f).

Assim a diferença entre ($M_{EtOH})_i$ e (M_f) corresponde à massa de eteno formado (M_{eteno}). Sabendo que para um mol de etanol convertido é formado 1 mol de água e 1 mol de eteno, conhecendo a massa de eteno formado podemos calcular a massa de água que se encontra no reator no final da reação através da seguinte equação (Eq.5).

$$M_{H_2O} = \frac{M_{eteno}}{28} \times 18 \quad (4)$$

A quantidade de etanol não convertido ($M_{EtOH})_f$ é então obtida pela diferença entre M_f e M_{H_2O} . Assim podemos determinar a massa de etanol convertido através da seguinte equação (Eq.6):

$$(M_{EtOH})_{conv} = M_{(EtOH)_i} - M_{(EtOH)_f} \quad (5)$$

Sabendo a massa de etanol convertido podemos calcular finalmente a conversão de etanol conforme a Equação 4.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS LÍQUIDOS IÔNICOS BMI.BF₄ E TEA-PS.BF₄

Os LIs BMI.BF₄ e TEA-PS. BF₄ foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (IV) e de Ressonância Magnética Nuclear de ¹H e ¹³C.

Através da análise espectroscópica no IV do BMI. BF₄ (Figura 14), pode-se observar as bandas de estiramento C-H aromático na frequência de 3162 cm⁻¹, bandas de estiramento C-H alifático na frequência de 2969 cm⁻¹. Foi possível ainda, observar estiramentos C=C na frequência de 1470-1577 cm⁻¹ e na frequência de 1062 cm⁻¹ o estiramento característico da ligação entre os átomos de boro e flúor confirmando a presença da ligação BF₄⁻. Pode-se observar em 3625 cm⁻¹ e 3395 cm⁻¹ as deformações axiais referentes as hidroxilas da água em interação com o líquido iônico.

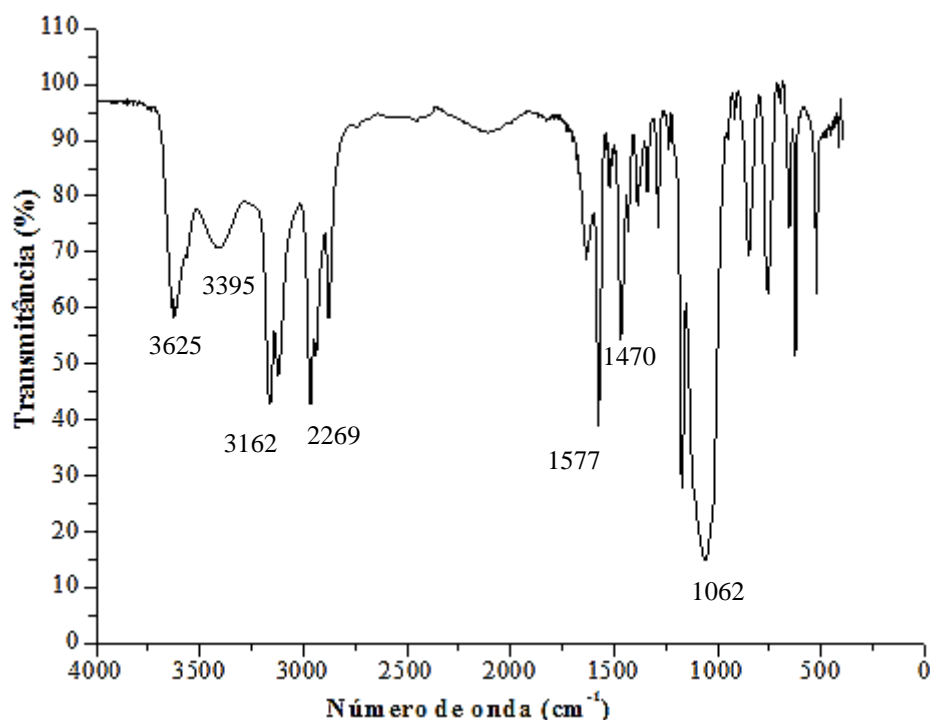


Figura 14: Espectro na região de infravermelho do BMI.BF₄

Os dados obtidos estão de acordo com os dados encontrados na literatura,³⁷ correspondem respectivamente as bandas de estiramentos que aparecem nas frequências de 3420 - 3560 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$), 3121-3166 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$), 2960-2883 cm^{-1} ($\nu\text{C-H}$), 1472-1575 cm^{-1} ($\nu\text{C=C}$) e em 1061 cm^{-1} ($\nu\text{B-F}$).

A formação do TEA-PS. BF_4 observada por espectroscopia no IV (Figura 15) mostra a banda de estiramento O-H na frequência de 3401 cm^{-1} , estiramento C-N na frequência de 1637 cm^{-1} , estiramento C-H na frequência de 2998 cm^{-1} , flexões do estiramento C-H em 1489 e 1400 cm^{-1} , a banda característica da ligação S=O em 1060 cm^{-1} e a banda de estiramento relativa ao ânion BF_4^{-1} em 1039 cm^{-1} . Os dados obtidos estão de acordo com os dados encontrados na literatura³⁹ e correspondem respectivamente aos estiramentos 1641 cm^{-1} , 2938 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 1039 cm^{-1} .

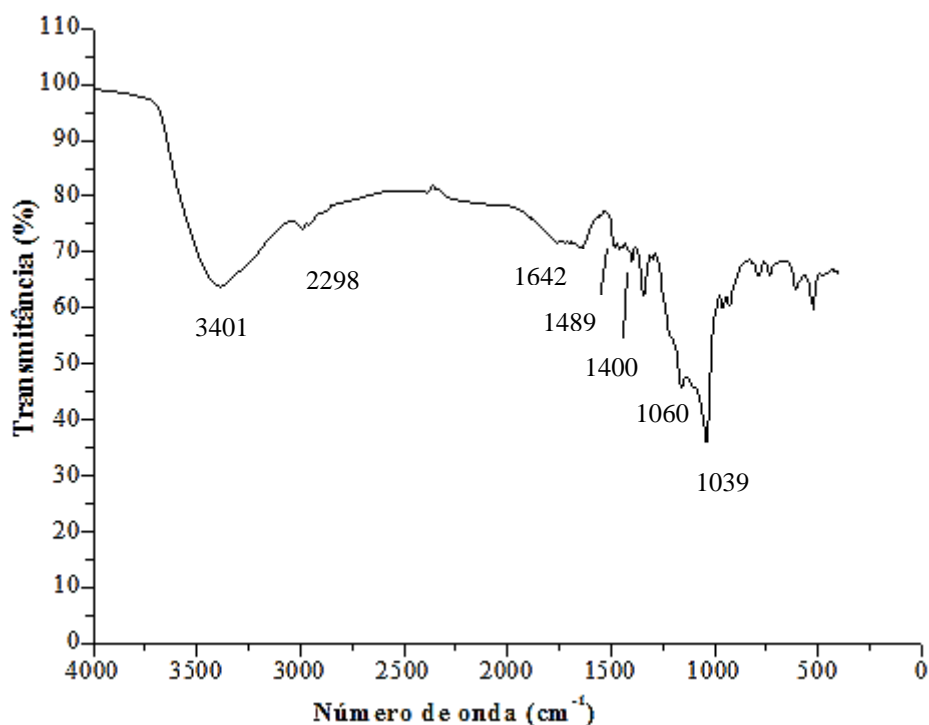


Figura 15: Espectro na região de infravermelho do TEA-PS. BF_4

Em relação às análises por RMN ^1H e/ou RMN de ^{13}C obtidos para o BMI. BF_4 (ver Figura 16 e 17), os valores do deslocamento químicos (δ) e da integração obtida para cada sinal dos espectros estão de acordo com literatura^{36,37} e são apresentados na Tabela 4.

O TEA-PS.BF₄ foi analisado por RMN¹H (Figura 18), os picos observados no espectro são: 6,05 (s, 1H), 3,3 (m, 2H), 3,2 (m, 2H), 1,9 (m, 2H), 1,7 (m, 2H), 1,16 (t, 3H). Os deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios identificados no espectro podem ser comparados com a literatura.³⁹

Tabela 4: Sinais do espectro de RMN ¹H e RMN ¹³C para o BMI.BF₄

| Posição | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|------------------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Deslocamento ¹ H (ppm) | 8,88 | 7,47 | 7,31 | 4,19 | 1,84 | 1,34 | 0,90 | 3,94 |
| Multiplicidade | s, 1H | d, 1H | d, 1H | t, 2H | m, 2H | m, 2H | t, 3H | s, 3H |
| Deslocamento ¹³ C (ppm) | 136,08 | 123,78 | 122,44 | 49,59 | 31,88 | 19,26 | 13,30 | 36,08 |

s:singleteo; d:dubleto; t: tripleto; m: multipleteo

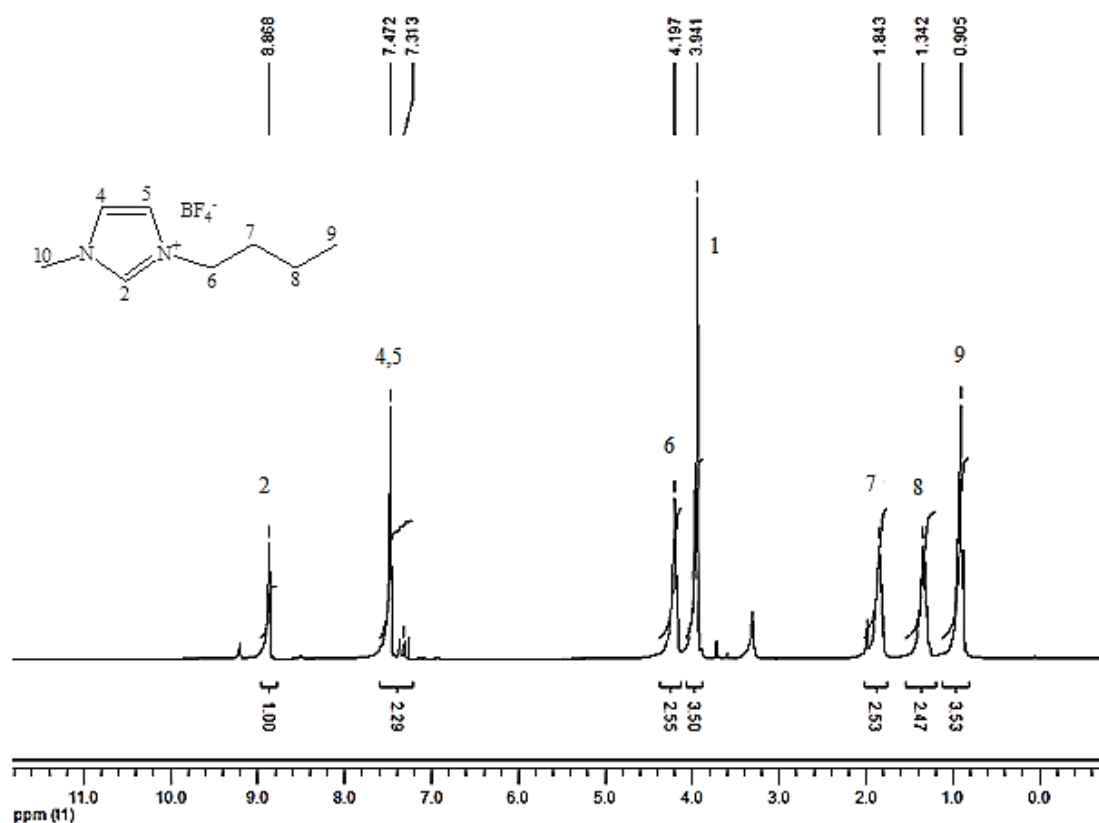


Figura 16: Espectro de RMN¹H (300 MHz, CDCl₃) do BMI.BF₄

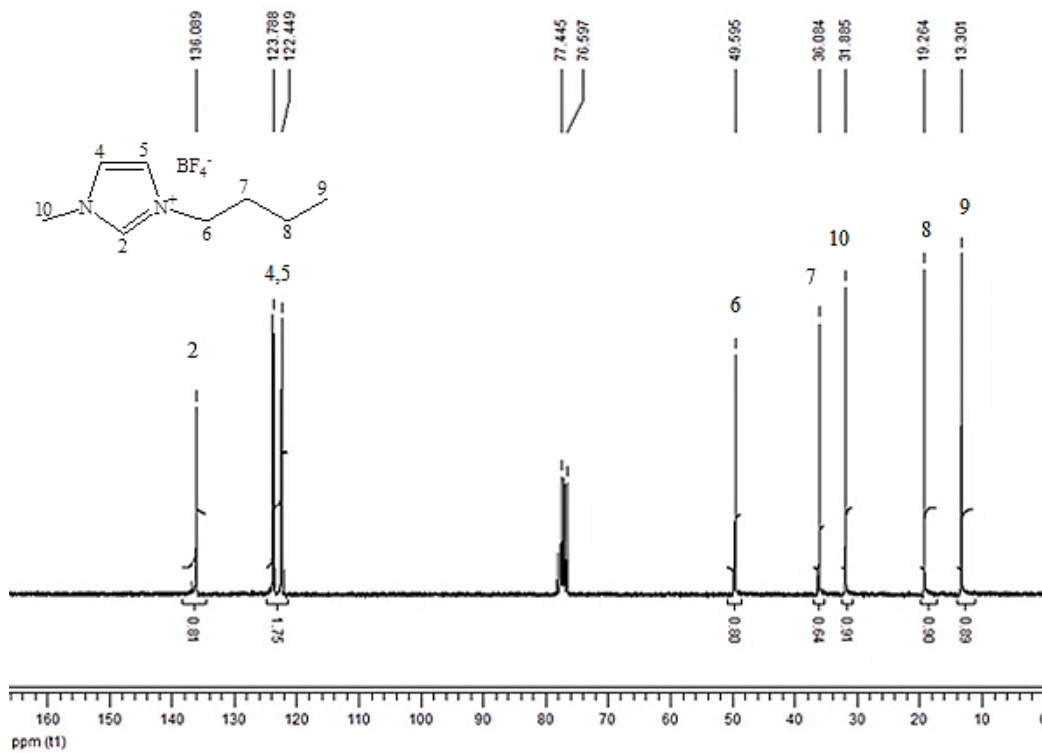


Figura 17: Espectro de RMN de ^{13}C (75 MHz, CDCl_3) do $\text{BMI}.\text{BF}_4$.

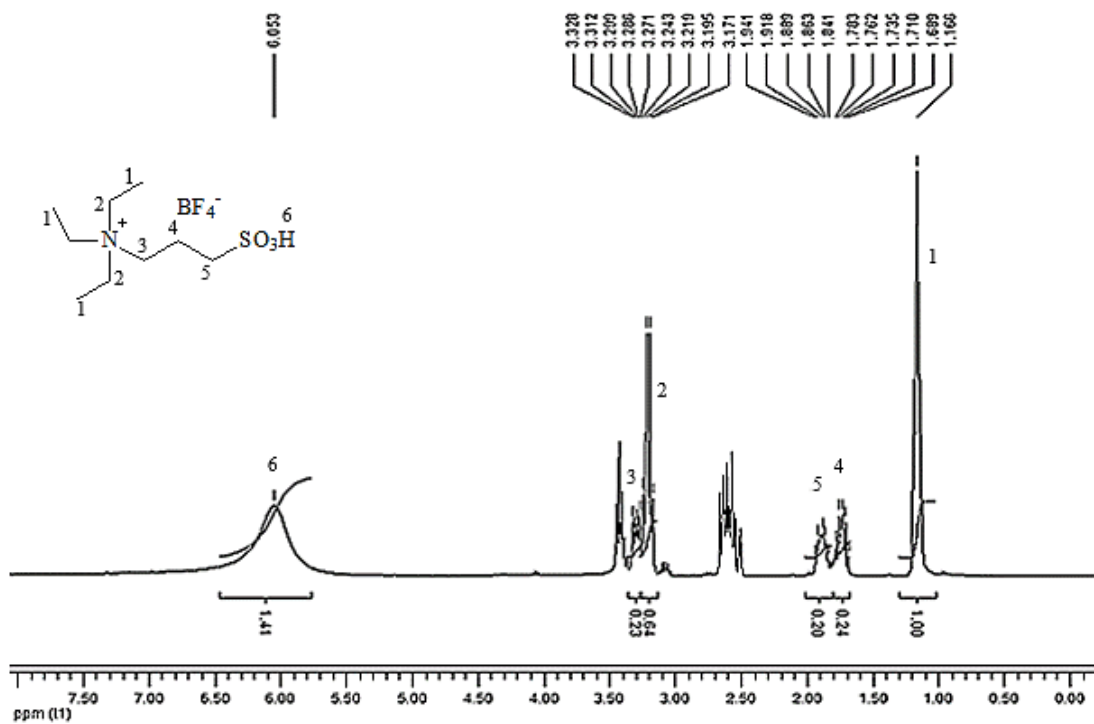


Figura 18: Espectro de RMN ^1H do (300 MHz, DMSO) $\text{TEA-PS}.\text{BF}_4$

5.2 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

Uma avaliação da estabilidade dos LIs foi realizada através de análise na região do infravermelho, para verificar a capacidade de manter suas propriedades e características após o uso como meio reacional, *i.e.*, antes e após seu uso na reação. Para a análise posterior aos testes catalíticos não houve pré-secagem ou outro tratamento. Após verificar a estabilidade dos LIs foi realizada a reciclagem através do procedimento de destilação apresentado na Figura 9. Após a reciclagem os LIs foram reutilizados em novos testes catalíticos.

Os espectros na região do infravermelho para o BMI.BF₄ e o TEA-PS.BF₄ antes da reação (vermelho) e após a reação de desidratação do etanol (azul), conduzida em reator batelada, na temperatura de 100 °C são apresentados nas Figuras 19 e 20 respectivamente.

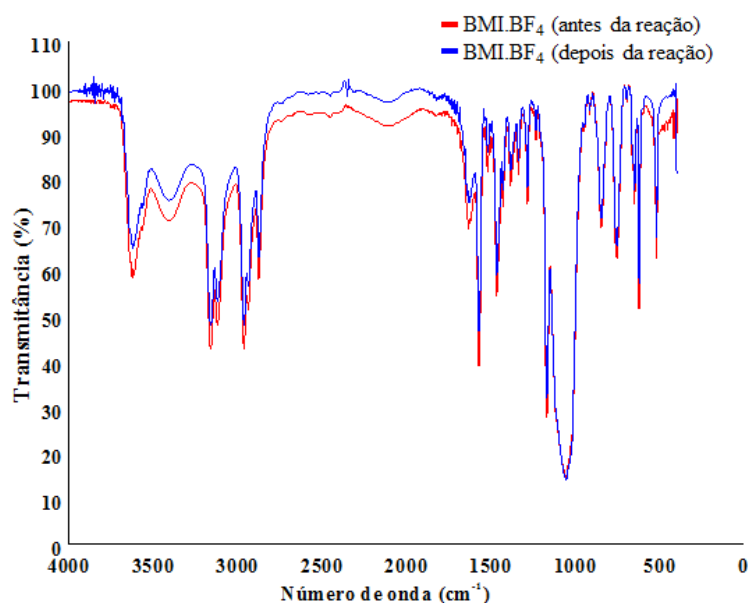


Figura 19: Espectro na região de infravermelho do BMI.BF₄ antes e após a reação de desidratação do etanol (Reator batelada, T = 100 °C).

A partir dos espectros apresentados é possível constatar que não houve alteração do líquido iônico. A análise comparativa do BMI.BF₄ mostra que as bandas características para o estiramento C-H aromático na região de 3100-3200 cm⁻¹, as bandas de estiramento C-H alifático na região de 2800-3000 cm⁻¹, o estiramentos C=C na região de 1400-1600 cm⁻¹ permanecem sem alteração significativas.

As mesmas conclusões podem ser feitas quando se compara os espectros IV para o LI TEA-PS.BF₄ (antes da reação (vermelho) e após a reação (azul)). As principais bandas de estiramento características para o TEA-PS.BF₄, a banda de estiramento O-H na região de 3200-3600cm⁻¹, o estiramento C-H também na região de 2800-3000cm⁻¹, o estiramento assimétrico do C-H na região de 1400 cm⁻¹ permanecem inalteradas, assim como as bandas de estiramento BF₄⁻ situadas na região de 1030-1060 cm⁻¹ para ambos LIs.

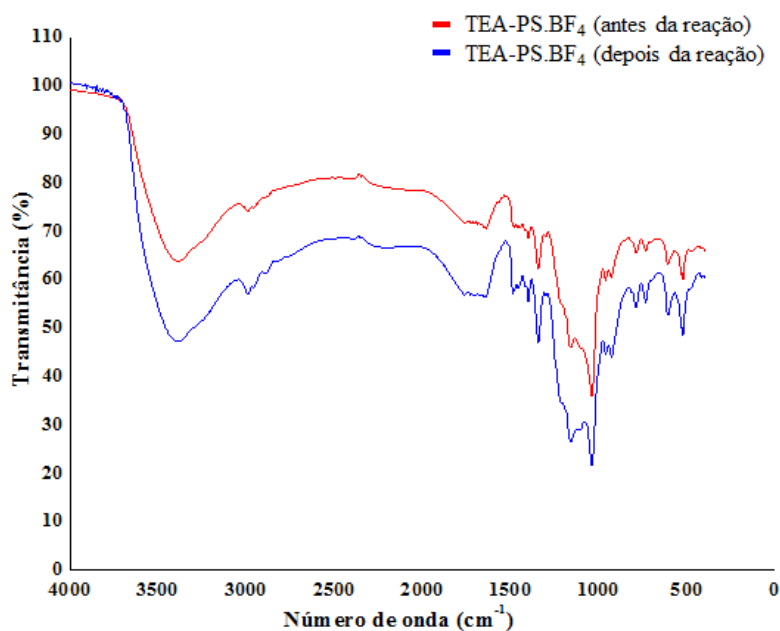


Figura 20: Espectroscopia de infravermelho do TEA.PS-BF₄ antes e depois da reação de desidratação do etanol. (Reator batelada, T=100 °C)

5.3 COMPARAÇÃO DO USO DO REATOR BATELADA E CONTÍNUO

Com relação ao emprego do reator batelada 1 (Figura 8), foi observado que o controle da temperatura interna do reator não foi eficiente, pois não foi possível medir a temperatura interna do reator. Identificou-se que a causa desse problema estava ligada à alimentação do etanol no reator, efetuada anteriormente a montagem completa do sistema reacional, e antes da estabilização da temperatura. Esses problemas estão associados a simplicidade do reator empregado e ao grande número de adaptações envolvidas para a montagem do reator.

Apesar dos problemas do reator, foram possíveis realizar análises qualitativas da reação, as quais permitiram identificar seletivamente eteno como produto de desidratação quando se empregou BMI.BF_4 . Com esse reator, não foi possível efetuar um balanço de massa devido à evaporação do etanol antes do início da reação. Esse sistema não permitiu minimizar os erros experimentais envolvidos e foi desenvolvido o reator batelada 2 (Figura 10).

Com o reator batelada 2 o controle da temperatura mostrou-se eficiente pois foi possível ter a temperatura interna do reator controlada com o uso de um termopar adaptado a um controlador de temperatura. Além disso o uso da manta de aquecimento envolta ao reator permitia a estabilização da temperatura rápida e homogênea.

O reator batelada 2 foi desenvolvido com uma saída lateral, assim a alimentação do etanol era facilitada e feita apenas após a obtenção da estabilização da temperatura. Deste modo, os erros experimentais relacionados à temperatura reacional e ao balanço de massa, principalmente no que se refere à evaporação do etanol antes do início da reação como ocorria no primeiro sistema reacional projetado, foram eliminados. Simplificar o sistema de reacional e evitar um trabalho desnecessário decorrente de sua montagem também era o objetivo para a utilização do reator batelada 2. Logo a bureta invertida empregada para a coleta de gás foi substituída por um balão, assim, facilmente o gás era coletado, sendo que a amostragem para análise foi possível através do uso de uma microseringa e um septo adaptado ao balão. Dessa maneira, o reator batelada 2 foi escolhido para avaliação de resultados experimentais, pois o mesmo permitiu maior confiabilidade para a realização e avaliação dos testes catalíticos.

O reator contínuo 1 (Figura 11) foi desenvolvido para que a reação prosseguisse de modo contínuo, *i.e.*, com alimentação de etanol constante e produção de gás contínua, sem a necessidade de um etapa de destilação para reutilizar o líquido iônico e para analisar os subprodutos condensáveis. Ao reator adaptou-se *traps* de destilação para condensar vapores gerados pelo aquecimento do etanol e líquido iônico e assim evitar acúmulo destes no reator. Para que este sistema fosse efetivo, as temperaturas foram superiores a 100 °C, *i.e.*, superiores ao ponto de ebulição do etanol e da água, esta última formada durante a reação, de forma contrária o acúmulo de etanol/água se tornava inevitável.

No prosseguimento dos experimentos, foi verificado que o condensado ficava retido apenas no primeiro *trap* de destilação, logo esse reator foi otimizado para o reator contínuo 2 (ver Figura 12).

O reator contínuo 2 manteve as mesmas características empregadas para o desenvolvimento do reator contínuo 1 e foi escolhido para realizar os experimentos operando em modo contínuo. A mudança ocorreu apenas na redução no número de *traps* de destilação envolvidos. O processo de destilação desenvolvido para este sistema de reator não mostrou-se completamente efetivo, pois, parte do etanol ou água, mesmo em alta temperatura, ficava retida junto ao catalisador contido no reator, assim permaneceu a necessidade da etapa de destilação para a reutilização do catalisador.

5.4 IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS POR CG

A seguir são apresentados resultados genéricos que caracterizam os resultados obtidos para a desidratação do etanol dependendo da natureza do LI empregado assim como o reator. Quando a reação de desidratação de eteno foi desenvolvida com o BMI.BF₄ no reator batelada e contínuo (ver 4.3.1) somente eteno foi detectado por análise em cromatografia gasosa das amostras coletadas na fase gás. Um exemplo de cromatograma é apresentado na Figura 21.

A análise por cromatografia gasosa dos destilados (ver procedimento “b” em 4.3.2.1) permite identificar a presença somente de etanol, correspondente ao etanol não convertido. É ilustrado na Figura 22 um exemplo de cromatograma. Essas duas análises permitem concluir que para esses sistemas reacionais (BMI.BF₄, reator batelada e reator contínuo) não houve formação de subprodutos na reação de desidratação catalisada por este líquido iônico, *i.e.*, eteno é o único produto de desidratação de etanol.

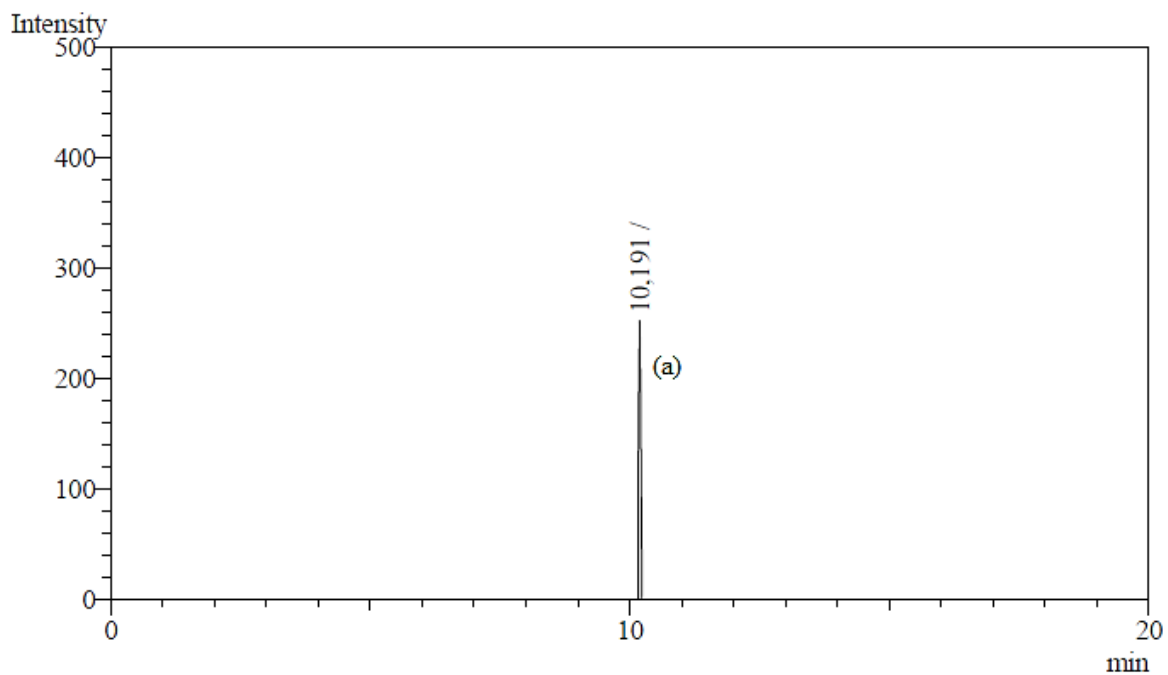


Figura 21: Cromatograma típico obtido do produto de desidratação catalisada por BMI.BF₄. (a) eteno. Fase gás.

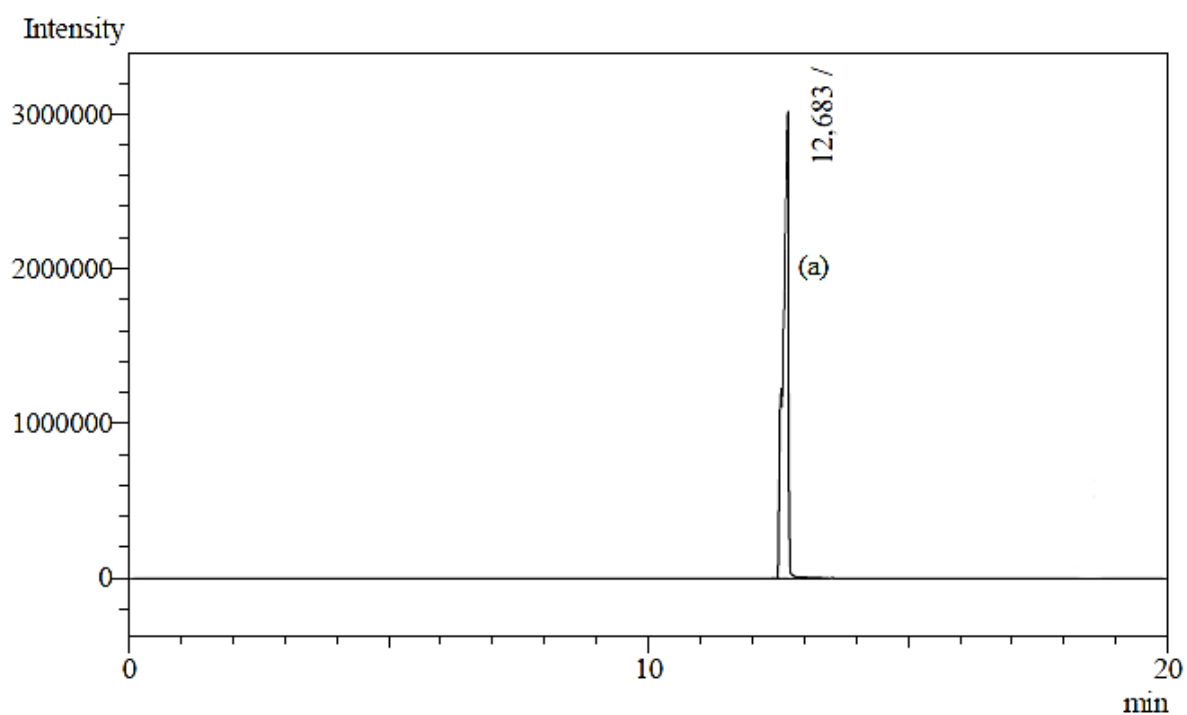


Figura 22: Cromatograma típico obtido do conteúdo destilado da reação desidratação catalisada por BMI.BF₄. (a) etanol. Fase destilada.

A desidratação do etanol catalisada por TEA-PS.BF₄ em reator batelada identifica a formação de eteno, propeno, buteno e éter etílico, um exemplo de um cromatograma típico é apresentado na Figura 23 para amostra originada da fase gás. A análise do destilado (ver procedimento (b) em 4.3.2.1) do meio reacional permitiu identificar etanol, eteno, propeno, buteno e éter etílico, um exemplo de cromatograma é apresentado na Figura 24. Essas duas análises permitem concluir que para esses sistemas reacionais (TEA-PS.BF₄, reator batelada) houve formação de subprodutos na reação de desidratação catalisada por este líquido iônico, *i.e.*, a reação não foi seletiva para formação de eteno.

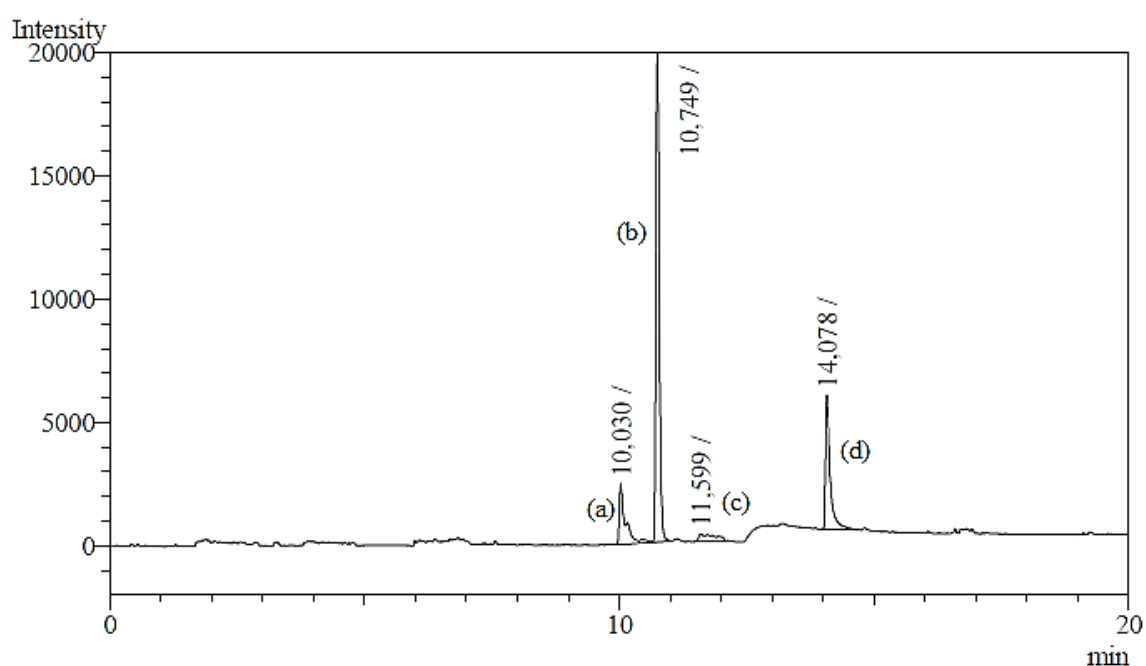


Figura 23: Cromatograma dos produtos da reação de desidratação do etanol catalisada por TEA.PS-BF₄: (a) eteno; (b) propeno; (c) buteno-1; (d) éter etílico. Fase gás.

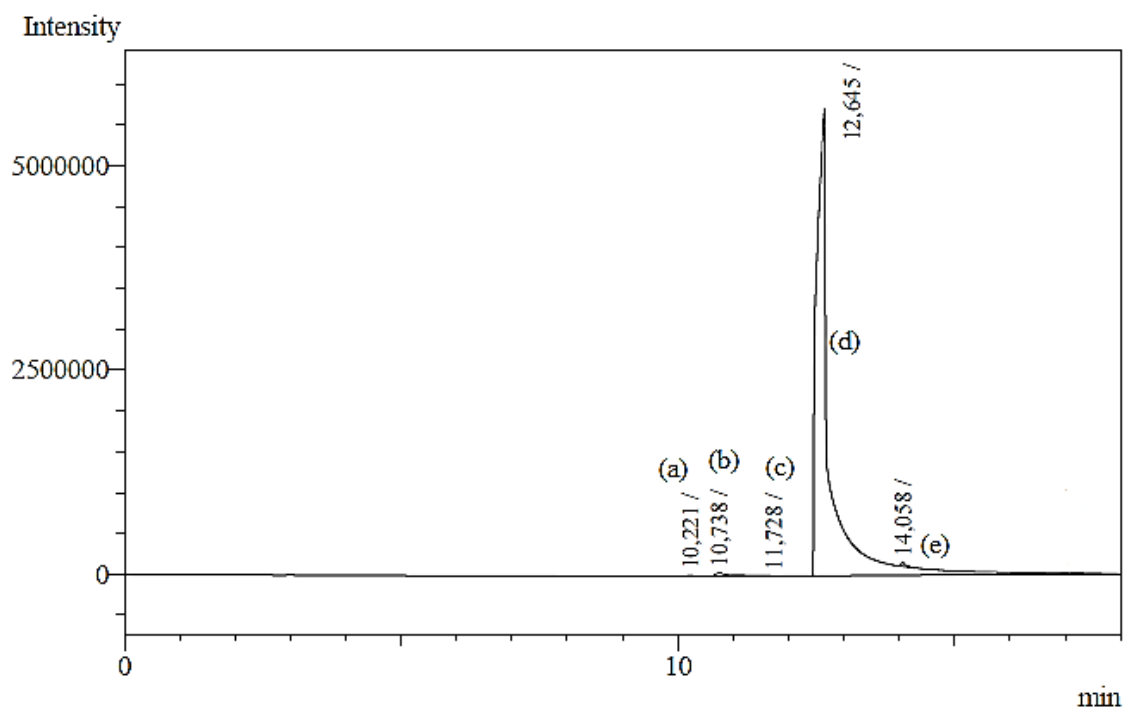


Figura 24: Cromatograma dos produtos da reação de desidratação do etanol catalisada por TEA.PS-BF₄: (a) eteno; (b) propeno; (c) buteno-1; (d) etanol; (e) éter etílico. Fase destilada.

5.5 DESIDRATAÇÃO DO ETANOL CATALISADA POR BMI.BF₄

Com o BMI.BF₄, dois tipos de reações foram desenvolvidas utilizando dois tipos de reatores: a) reator batelada, b) reator contínuo. Para essas configurações somente eteno foi detectado como produto reacional.

a) Reações desenvolvidas em reator batelada

Para as reações desenvolvidas em reator batelada foi avaliado a influência da temperatura reacional e da relação mássica EtOH/LI.

Os resultados dos testes catalíticos para desidratação do etanol empregando o líquido iônico BMI.BF₄ em várias proporções mássicas são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Desidratação do etanol variando a temperatura reacional e a relação mássica de etanol e BMI.BF₄ (g de EtOH/g de LI) em reator batelada. Tempo de reação 1 h.

| Número da Reação | Temperatura (°C) | Relação mássica (%) (g de EtOH/ g de LI) | Conversão (%) |
|-------------------------|-------------------------|---|----------------------|
| 1 | 80 | 7 | 46 |
| 2 | 80 | 11 | 27 |
| 3 | 80 | 15 | 19 |
| 4 | 80 | 18 | 17 |
| 5 | 80 | 37 | 4 |
| 6 | 100 | 7 | 78 |
| 7 | 100 | 11 | 58 |
| 8 | 100 | 15 | 37 |
| 9 | 100 | 18 | 20 |
| 10 | 100 | 37 | 8 |

Os experimentos foram conduzidos em duas temperaturas reacionais, 80 °C (reações 1 a 5) e 100 °C (6 a 10), no reator batelada 2 (Fig. 10), a pressão atmosférica, sob refluxo para uma hora de reação. Os resultados são expressos em termos de conversão de etanol. Cabe ressaltar que nessas condições experimentais, somente eteno foi produzido e que esse não fica no meio reacional, pois o refluxo permite somente que o etanol e a água, ela produto reacional, sejam condensado.

Os resultados obtidos para a conversão de etanol evidenciam a influência das variáveis, temperatura e relação mássica de etanol/LI, *i.e.* concentração de etanol. A Figura 25, reproduzida a partir da Tabela 5, permite evidenciar que o aumento da temperatura reacional e a redução da razão de adição de etanol é acompanhada do aumento da conversão de etanol. Como a reação de desidratação de eteno é endotérmica, o aumento da temperatura leva ao aumento da reação direta, ou seja ao aumento da conversão. O aumento da concentração de etanol ou relação Etanol/LI provoca uma diminuição da conversão. Esse resultado indica que, como o LI é o catalisador dessa reação, na medida em que a quantidade de etanol aumenta, a quantidade de líquido iônico diminui o que corresponde a uma diminuição de catalisador. Como o tempo de reação é constante verificamos que com a diminuição da concentração de catalisador a conversão diminui.

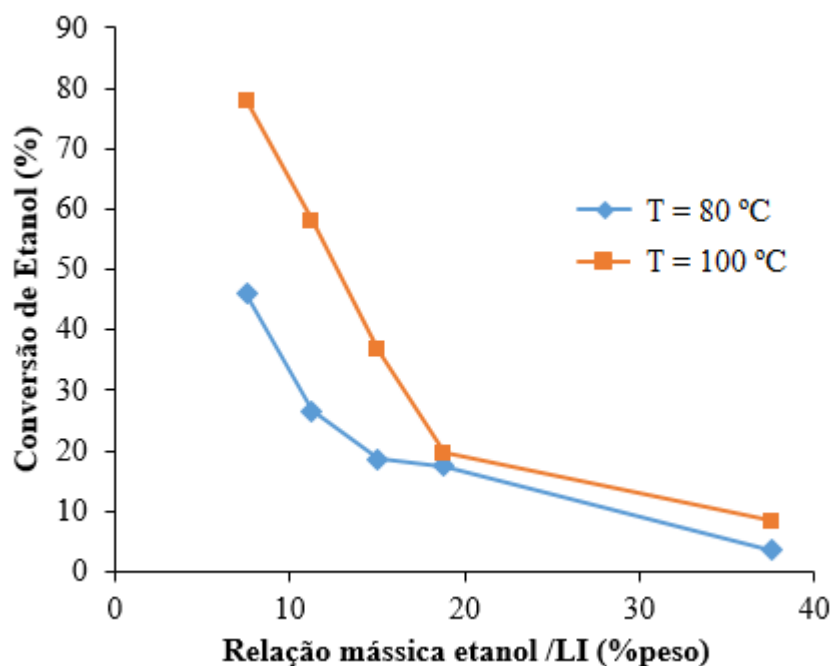


Figura 25: Influência da temperatura e da relação etanol/LI (%peso) na conversão de etanol. Meio reacional: BMI.BF₄.

b) Reações desenvolvidas em reator contínuo

Os resultados dos testes catalíticos para desidratação do etanol utilizando o líquido iônico BMI.BF₄ realizados no sistema de reator contínuo (ver figura 12) são apresentados na Tabela 6 a seguir. Lembramos que para essas condições experimentais o único produto reacional detectado foi eteno.

Tabela 6: Desidratação do etanol variando o fluxo de adição de etanol e a temperatura reacional em reator contínuo. Meio reacional: BMI.BF₄. Tempo de reação: 1h.

| Número da Reação | Temperatura (°C) | Fluxo de EtOH (g/min) | Relação mássica (%) (g de EtOH/g de LI) | Conversão (%) |
|------------------|------------------|-----------------------|---|---------------|
| 1 | 120 | 0,5 | 18 | 9 |
| 2 | 120 | 0,2 | 7 | 9 |
| 3 | 120 | 0,1 | 4 | 12 |
| 4 | 150 | 0,5 | 18 | 9 |
| 5 | 150 | 0,2 | 7 | 10 |
| 6 | 150 | 0,1 | 4 | 12 |

Os resultados experimentais apresentados na Tabela 6 mostram que a conversão do etanol no sistema de reator contínuo foi inferior aos resultados obtidos para o reator batelada (Tabela 5). A Figura 26 (reproduzida a partir da Tabela 6) mostra que o aumento da temperatura reacional não modifica significativamente a conversão do etanol e que, apesar das conversões baixas, as melhores são obtidas para um fluxo menor de EtOH.

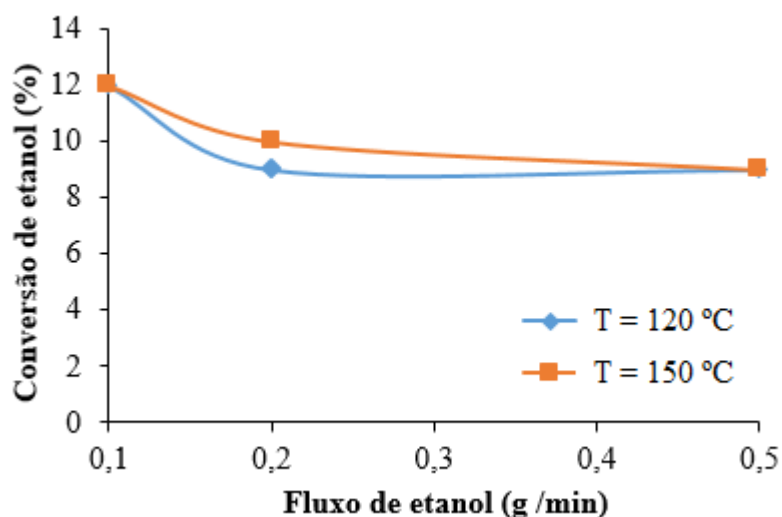


Figura 26: Influência da temperatura e do fluxo de etanol (g/min) sobre a conversão de etanol. Meio reacional: BMI.BF₄.

Esses resultados mostram que nessas condições experimentais, não foi possível evidenciar tão claramente o efeito da temperatura reacional certamente devido à evaporação rápida do etanol provocado pelas altas temperaturas utilizadas (120-150 °C). As altas temperaturas diminuíram o tempo de residência do etanol no LI. Mesmo assim evidenciou-se que com um fluxo menor de etanol entrando a conversão foi maior. Para as duas temperaturas o aumento do fluxo de etanol leva a uma leve diminuição da conversão. Esse resultado pode ser relacionado ao tempo de contato etanol-LI que diminui à medida que o fluxo aumenta, o que provoca a diminuição da conversão do etanol. Inversamente, com fluxos menores, o aumento do tempo de contato etanol-LI favorece a reação de desidratação.

Comparando os tempos de residência do etanol em reator batelada e contínuo, podemos afirmar que esse é muito maior no reator batelada. Assim a comparação dos valores de conversão obtidas em reator batelada e contínuo é extremamente desfavorável para as reações desenvolvidas em reator contínuo. Dessa forma os melhores resultados de conversão obtidos em reator batelada são essencialmente consequência do tempo de contato entre o

etanol e o LI que é muito maior nessas condições. Para efetuar uma real comparação teríamos que desenvolver as reações nos dois reatores com tempo de contato comparáveis ou de mesmo ordem de grandeza. É possível concluir que o tempo de residência do etanol no LI é um parâmetro que influencia a conversão sendo que esse deverá ser otimizado para uma reação desenvolvida em reator contínuo.

É importante ressaltar que as temperaturas testadas (80-150 °C) são consideradas baixas em relação ao sistemas relatados na literatura quando se deseja produzir eteno (300-500 °C). Ter realizado portanto a desidratação do etanol nessas temperaturas corresponde a um resultado extremamente importante e promissor em termo de parâmetros experimentais.

Adicionalmente é importante ressaltar que todos os testes catalíticos foram desenvolvidos com o mesmo LI, que após um teste foi simplesmente purificado, ou seja dele foram retirados o etanol não reagido e a água. Esse procedimento mostra a possibilidade de reciclagem do LI.

5.6 DESIDRATAÇÃO DO ETANOL CATALISADA POR TEA-PS.BF₄

Com o TEA-PS.BF₄ as reações foram desenvolvidas utilizando somente um tipo de reator, o reator contínuo identificado como reator (b), descrito em 4.3.1. Para todas as reações desenvolvidas nesse reator foi observado como produtos reacionais a formação de eteno, propeno, buteno e éter etílico.

Para esse sistema, foi avaliada a influência da temperatura reacional e do tempo reacional sobre a conversão do etanol e a seletividade. Tendo em vista que esse estudo foi exploratório, não foi possível determinar os valores de seletividades para todas as reações efetuadas. O conjunto de resultados disponíveis se encontram na Tabela 7.

Tabela 7: Conversão (%) e seletividade molar (%) da reação de desidratação do etanol em função da temperatura reacional e do tempo da reação em reator batelada. Meio reacional: TEA-PS.BF₄, relação mássica (g de EtOH/g de LI: 7%)

| Número da Reação | Temperatura (°C) | Tempo (h) | Conversão (%) | Selectividade (%) | | | |
|---------------------|---------------------|--------------|---------------|-------------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | | | | ^a C2 | ^b C3 | ^c C4 | ^d EtO |
| 1 | 80 | 1 | 44 | 20 | 64 | 3 | 13 |
| 2 | 80 | 2 | 42 | 30 | 56 | 14 | 0 |
| 3 | 80 | 4 | 47 | - | - | - | - |
| 4 | 100 | 1 | 45 | 31 | 64 | 3 | 2 |
| 5 | 100 | 2 | 46 | 25 | 63 | 4 | 8 |
| 6 | 100 | 4 | 49 | - | - | - | - |

^aEteno; ^bPropeno; ^cButeno; ^dÉter etílico

A Figura 27 reproduzida a partir dos resultados da Tabela 7 mostra que nem a temperatura, nem o tempo de reação influenciam significativamente os valores de conversão de etanol que se encontram em torno de 50%. Da mesma forma a modificação desses parâmetros não parece afetar significativamente os valores de seletividades, pelo menos para as reações para as quais essas análises foram efetuadas.

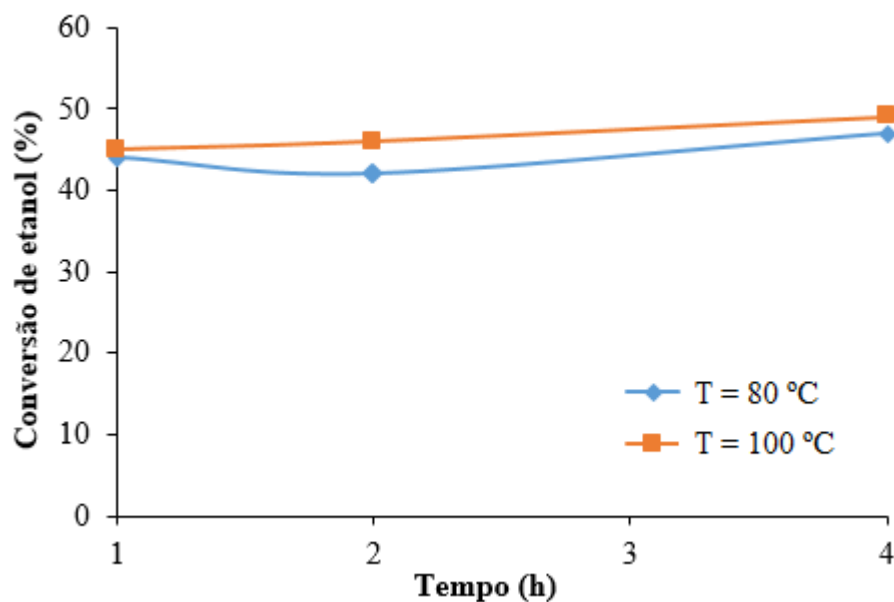


Figura 27: Influência da temperatura e do tempo reacional sobre a conversão de etanol. Meio reacional: TEA-PS.BF₄.

Apesar de não ter todos os dados de seletividade para as reações reportadas na Tabela 7, os resultados disponíveis mostram que quando é empregado o LI TEA-PS.BF₄ para a desidratação do etanol em reator contínuo os produtos reacionais são completamente diferentes dos obtidos quando a mesma reação é conduzida com o LI BMI.BF₄, Em reator batelada e contínuo). Efetivamente, quando TEA-PS.BF₄ é empregado, outros produtos além do eteno foram formados: propeno, buteno, e éter etílico. Verificamos que os valores de seletividade não são influenciados nas condições testadas e que dentre os produtos formados a seletividade em propeno atingiu 64% (Tabela 7, reação 1).

A acidez do catalisador pode favorecer reações secundárias, como oligomerização para formar olefinas superiores, de maior massa molecular, e craqueamento.⁴² Nesse sentido, a formação do propeno e buteno pode ter sido favorecida pela acidez elevada do TEA-PS.BF₄.

A acidez dos líquidos iônicos empregados nesse estudo foram determinadas experimentalmente com um pHmetro Digimed DM-22. Os valores encontrados para o BMI.BF₄ e o TEA-PS.BF₄ foram 4,0 e 0,8 respectivamente. Esses valores são coerentes com os encontrados na literatura.^{35,39} A diferença importante de acidez desses dois solventes/catalisadores permite explicar as diferenças de seletividade observadas nesse estudo. Assim para cada LI usado mecanismos reacionais diferentes devem ser envolvidos para a reação de desidratação do etanol nas condições experimentais desse estudo que leva à seletividades diferentes.

Além disso, conforme relatado anteriormente a formação de éter etílico pode ter sido favorecida através de uma reação competitiva com a formação de eteno.

Contudo, a formação majoritária de propeno com o uso do LI TEA-PS.BF₄ é particularmente interessante do ponto de vista industrial e acadêmico.^{42,43}

Logo, os mesmos motivos destacados anteriormente para o estudo da obtenção de eteno a partir do etanol se aplicam para a obtenção de outras olefinas, tais como propeno ou buteno, a partir de uma matéria-prima renovável.

5.7 MECANISMOS DE REAÇÃO PROPOSTOS

Conforme os resultados encontrados para os testes catalíticos da reação de desidratação do etanol empregando os líquidos iônicos BMI.BF₄ e TEA-PS.BF₄ em reator

batelada e contínuo, mostram que os parâmetros experimentais testados influenciaram tanto nos valores de conversão de etanol como nas seletividades dos produtos reacionais.

Esses resultados inovadores e ainda incompletos permitem evidenciar que a acidez do meio reacional e o tempo de residência do etanol no líquido iônico são parâmetros importantes tanto para a conversão do etanol como para a seletividade dos produtos.

Os mecanismos propostos para as reações de desidratação do etanol com os LIs empregados neste trabalho foram desenvolvidos com base no conhecimento sobre desidratação do etanol apresentado anteriormente a fim de compreender o comportamento destes catalisadores na reação.

a) Desidratação do etanol empregando BMI.BF₄

O mecanismo proposto para desidratação do intramolecular do etanol empregando BMI.BF₄ é ilustrado na Figura 28. Com este catalisador foi produzido seletivamente eteno, sendo que a etapa determinante da reação foi direcionada para reação de desidratação intramolecular. Portanto, o etanol é protonado sob a ação do catalisador BMI.BF₄, que possui um hidrogênio ionizável na posição do 2 do anel imidazólio (ver RMN ¹H, Fig. 16), seguida pela remoção de um hidrogênio do carbono β do etanol, à medida que dupla ligação se forma para gerar eteno e o grupo hidroxila protonado sai sob forma de água. Note que o papel geral do líquido iônico é catalítico (ele é usado na reação e regenerado).

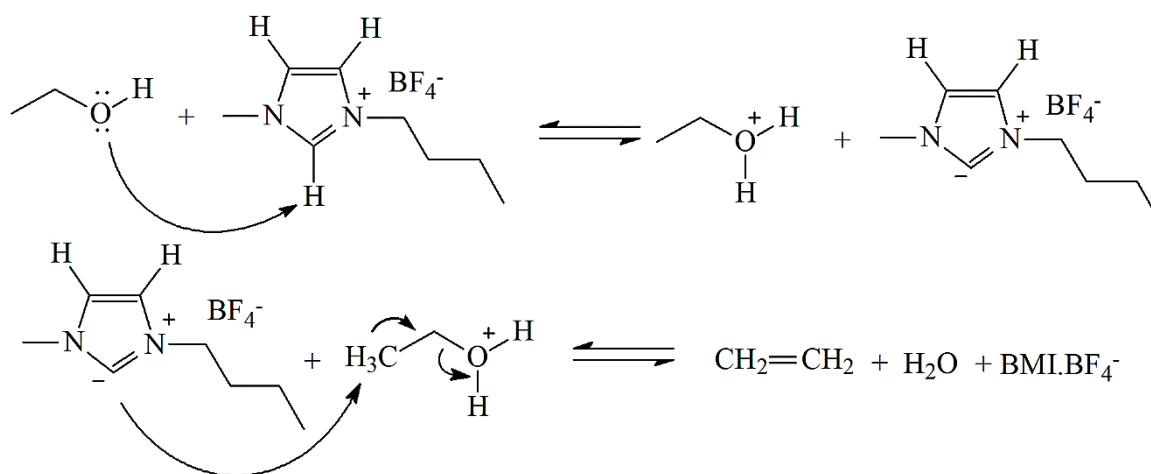


Figura 28: Mecanismo para desidratação do etanol a eteno empregado BMI.BF₄

b) Desidratação do etanol empregando TEA-PS.BF₄

Com este catalisador, as duas etapas determinantes e competitivas ocorreram, tanto a desidratação intramolecular como a desidratação intermolecular do etanol. O mecanismo proposto para desidratação intramolecular empregando TEA-PS.BF₄ é ilustrado na Figura 29.

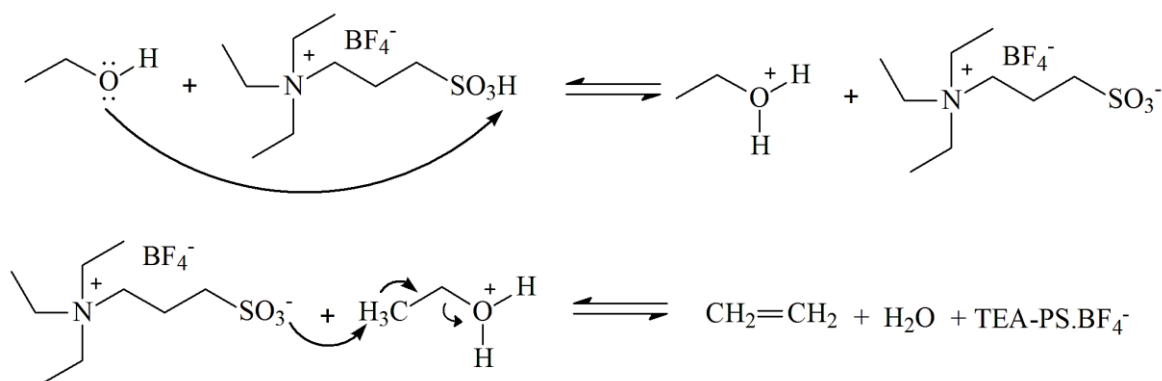


Figura 29: Mecanismo para desidratação do etanol a eteno empregando TEA-PS.BF₄

Neste mecanismo, por reação intramolecular o etanol é protonado sob a ação do catalisador TEA-PS.BF₄ que possui um grupo funcional ácido (SO₃H), em seguida ocorre a remoção de um hidrogênio do carbono β do etanol, e à medida que dupla ligação se forma para gerar eteno e o grupo hidroxila protonado sai sob forma de água, regenerando assim o líquido iônico.

Na sequência, ocorre a formação de buteno e propeno através de reações de oligomerização da olefina para formar olefinas superiores. Conforme relatado anteriormente (ver 2.3) sobre a formação de olefinas superiores, primeiramente ocorre a desidratação do etanol formando eteno possibilitando a formação das olefinas de maior massa molecular. Essas olefinas superiores se formam através de uma reação de dimerização, o eteno é protonado pela ação do catalisador ácido (TEA-PS.BF₄), levando à formação do cátion etila e posteriormente a um carbocátion mais estável, o butila. O cátion butila é desprotonado gerando buteno-1. A formação do propeno ocorre na sequência através da reação entre um carbocátion etila e o buteno-1 formando o carbocátion hexila. Em seguida ocorre a desprotonação do carbocátion hexila e uma cisão-β formando o propeno. A Figura 30 ilustra uma proposta de mecanismo para a formação destes compostos.

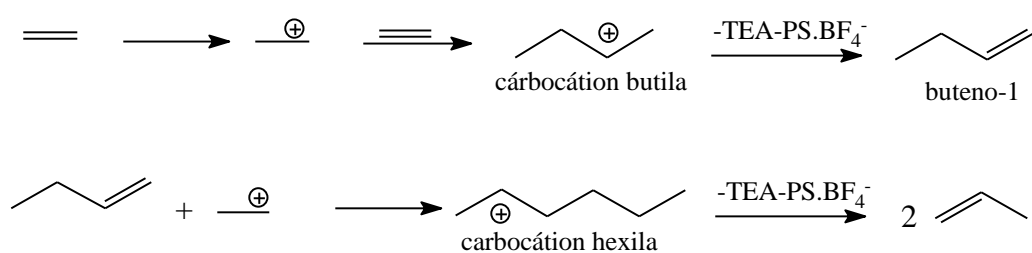


Figura 30: Mecanismo de formação do buteno e propeno a partir do eteno empregando TEA-PS.BF₄

A formação de éter etílico, ocorre pela reação entre duas moléculas de etanol, ou reação intermolecular (ver 2.3). O mecanismo para desidratação intermolecular do etanol empregando TEA-PS.BF₄ é ilustrado na Figura 31.

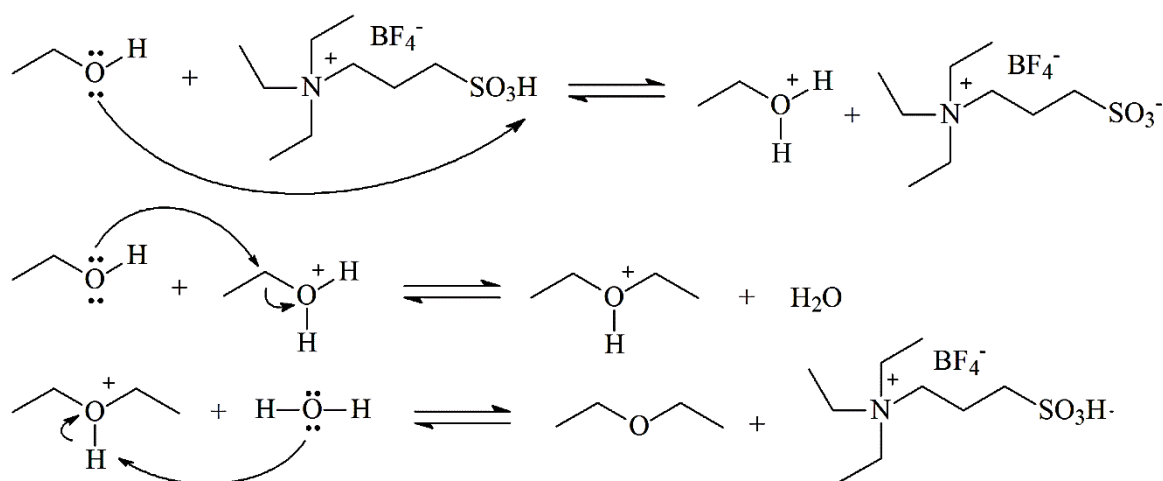


Figura 31: Mecanismo para desidratação do etanol a éter empregando TEA-PS.BF₄

Neste mecanismo uma molécula de etanol (substrato) é protonada e reage com uma outra molécula de etanol (nucleófilo), possibilitando a formação do éter protonado que após desprotonação gera o éter etílico. A desidratação da molécula de etanol protonado possibilita que o caminho da reação se altere, seguindo para: formação de eteno, éter etílico, ou ainda possibilitar a formação de ambos compostos em reações simultâneas. Considerando que este catalisador proporcionou que ambas reações ocorressem é necessário um estudo mais aprofundado sobre a cinética envolvida.

6 CONCLUSÃO

Esse trabalho corresponde a introdução, pelo Prof. Roberto Fernando de Souza, de uma nova linha de pesquisa do laboratório de reatividade e catálise (LRC) do Instituto de Química da UFRGS, Laboratório liderado pelo Prof. Roberto, que nós deixou prematuramente em 29/11/2013. Os resultados obtidos permitem evidenciar que o uso de líquidos iônicos para a desidratação do etanol é uma via atrativa e promissora, pois os dois líquidos iônicos empregados se mostraram ativos em baixas temperaturas de reação quando comparados a sistemas catalíticos empregados em processos industriais. Adicionalmente a obtenção de um sistema líquido gás apresenta uma alternativa tecnológica interessante, podendo ser usados em sistemas contínuo ou semi-contínuo tendo em vista que os LIs não são voláteis e podem ser reciclados.

A reciclagem e reutilização dos líquidos iônicos sem perda catalítica e o uso dos mesmos como solvente e catalisador da reação tornam o processo catalítico limpo, o que representa uma importante vantagem para sua utilização.

A reação de desidratação do etanol é caracteristicamente favorecida em altas temperaturas na presença de catalisadores ácidos que geralmente não são seletivos. Obter um catalisador que é ativo a baixas temperaturas de reação para desidratação efetiva do etanol é uma das principais preocupações industriais, devido às preocupações ligadas aos gastos energéticos. É importante ressaltar que os estudos desenvolvidos mostraram que quando BMI.BF₄ é usado como meio reacional, temperaturas menores do que as geralmente empregadas pelos sistemas industriais ou em desenvolvimento por equipes acadêmicas podem ser empregadas para realizar a reação de desidratação de etanol.

O líquido iônico BMI.BF₄ mostrou-se um catalisador ácido eficiente que permite atingir conversões superiores a 70% e seletividade de 100% de eteno na temperatura de 100 °C (sem a formação de produtos secundários ou subprodutos). Este fato o torna um promissor catalisador para desidratação de álcoois a ser aplicado industrialmente. Faltam estudos mais aprofundados referentes à cinética desta reação e a estabilidade deste catalisador.

Pode-se salientar que com a redução da relação mássica etanol/líquido iônico no sistema reacional e com o aumento da temperatura é favorecido o aumento da conversão de etanol. Nas condições experimentais empregadas os melhores resultados foram obtidos para

a reação realizada em reator batelada com uma relação massa de etanol líquido iônico de 7%. Os resultados de conversão obtidos para as reações desenvolvidas em reator contínuo foram inferiores resultados que foi atribuído a um tempo de residência muito inferior quando comparado ao tempo de residência do etanol no LI para as reações desenvolvidas em reator batelada. Assim foi possível comprovar a influência do tempo de residência do etanol nos resultados de conversão do etanol. Nesse sentido, não é possível comparar valores de conversão obtidos nos dois tipos de reatores.

Os estudos desenvolvidos de forma exploratórias com o líquido iônico TEA-PS.BF₄ na reação de desidratação do etanol mostraram que a reação também ocorre com eficiência em baixas temperaturas (80-100 °C).

Foi observado que a variação da temperatura e do tempo de reação não influenciaram significativamente os valores de conversão de etanol que foram de em torno 49%. Cabe ressaltar que com o LI TEA-PS.BF₄, além de eteno, outros produtos foram formados como propeno, buteno e éter etílico, sendo que o produto majoritário em todas as reações analisadas foi o propeno com uma seletividade que atingiu 64% (1 hora de reação a 80 °C). A forte acidez do LI TEA-PS.BF₄ deve ser a responsável para formação desses demais produtos através de reações de dimerização e trimerização. A formação de propeno a partir da desidratação do etanol quando TEA-PS.BF₄ é empregado é um resultado particularmente importante do ponto de vista industrial, em especial para a produção de polipropileno verde.

Os resultados obtidos através desse estudo mostram que o uso de líquidos iônicos na desidratação catalítica do etanol é promissor, e que é necessário uma continuidade deste estudo a fim de otimizar o processo catalítico. É necessário avaliar a cinética da reação envolvida, a estabilidade destes solventes / catalisadores a longo prazo e a influência da acidez sobre a seletividade. Lembrando que a reciclagem dos LIs empregados nesse estudo se mostrou eficiente, a obtenção de olefinas tais como eteno, propeno e buteno por reações desenvolvidas em LIs corresponde à produção de matéria prima para a obtenção de materiais “verdes” ou seja para o desenvolvimento de processos sustentáveis.

7 BIBLIOGRAFIA

1. Intratec solutions; *Ethylene via dehydration ethanol*, disponível em <http://www.intratec.us/publications/ethylene-via-ethanol-dehydration> (acesso em 6 de junho de 2014)
2. Lefenfeld, M., Hoch, J., Lindeman, J. A.; **2011**, US2010043650
3. Junming, S., Yong, W.; Recent advances in catalytic conversion of ethanol to chemicals, *ACS Catal.* **2014**, 4 (4), 1078.
4. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos; *Química verde no Brasil: 2010-2030*, Ed. Corporate Financial Center, **2010**, 14.
5. Braskem; *Etanol*, disponível em <http://www.braskem.com.br/site.aspx/Etanol> (acesso em 8 de agosto de 2014)
6. Braskem; *Polietileno verde*, disponível em <http://www.braskem.com.br/site.aspx/PropriedadesPeVerde> (acesso em 8 de agosto de 2014)
7. Braskem; *Polietileno verde*, disponível em <http://www.braskem.com.br/site.aspx/PE-Verde-Produtos-e-Inovacao> (acesso em 5 setembro de 2014)
8. Fan, D., Dai, D. J., Wu, H. S.; Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations, *Materials*, **2013**, 6, 101.
9. Dupont, J., de Souza, R. F., Suarez, P. A. Z.; Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3667.
10. Bourbigou, H. O., Magna, L., Morvan, D.; Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications, *Appl. Catal. A: Gen.*, **2010**, 373, 1.
11. Jason, P., Hallett, T., Welton, T.; Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3508.
12. Jie Tang et al.; Brønsted acidic ionic liquid 1-methylimidazolium tetrafluoroborate: a green catalyst and recyclable medium for esterification, *Green. Chem.* **2003**, 5, 38.
13. Joseph, T. et al.; Bronsted acidic ionic liquids: A green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 234, 107.
14. Stark, A.; Ionic liquids in the biorefinery: a critical assessment of their potential, *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 19

15. Zhang, Q., Zhang, S., Deng, Y.; Recent advances in ionic liquid catalysis, *Green Chem.* **2011**, 13, 2619.
16. do Carmo, R. W., de Andrade, P. L. C., Cassinelli, L. F. D., de Souza, R. F., Roza L.; Mignoni, M., Martins, A. D.; Process for the production olefins light and use thereof, **2013**, WO2013030677
17. Rodrigues, J. A. R.; Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis, *Quim. Nova*, **2011**, 34, 7, 1242.
18. Morshbacker, A; Bio-ethanol based ethylene, *Polym. Rev.*, **2009**, 49, 79.
19. Zhang, M., Yu, Y.; Dehydration of Ethanol to Ethylene, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 9505.
20. Bedia, J., Barrionuevo, R., Rodriguez, M., J., Cordero, T.; Ethanol dehydration to ethylene on acid carbon catalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* **2011**, 103, 302.
21. Carrasco, M. F, Mueden, A., Moreno, C. C.; Surface-treated activated carbons as catalysts for the dehydration and dehydrogenation reactions of ethanol, *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, 102, 9239.
22. Gurgul, J., Zimowska, M., Mucha, D.; Socha, R. P., Matachowskiet L.; The influence of surface composition of $\text{Ag}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ and $\text{Ag}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ salts on their catalytic activity in dehydration of ethanol, *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2011**, 351, 1.
23. Dilek, V., Timur, D., Gulsen, D.; Ethylene and diethyl-ether production by dehydration reaction of ethanol over different heteropolyacid catalysts, *Chem. Eng. Sci.* **2007**, 62, 5349.
24. Gorte, R. J. et al.; Mechanistic study of alcohol dehydration on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, *ACS Catal.* **2012**, 2, 1846–1853
25. Phung, T. K. et al.; A study of commercial transition aluminas and of their catalytic activity in the dehydration of ethanol, *J. Catal.*, **2014**, 311, 102.
26. X. Zhang et al.; Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, 116, 210.
27. Jiandong B., et al; High effective dehydration of bio-ethanol into ethylene over nanoscale HZSM-5 zeolite catalysts, *Catal. Today*, **2010**, 49, 14.
28. Xin, H. et al.; Catalytic dehydration of ethanol over post-treated ZSM-5 zeolites *J. Catal.*, **2014**, 312, 204.

29. Dubois, D. R. et al.; Conversion of methanol to olefins over cobalt, manganese and nickel incorporated SAPO-34 molecular sieves, *Fuel Process. Technol.* **2003**, 8, 203.
30. Chen, Y. et al.; Dehydration reaction of bio-ethanol to ethylene over modified SAPO catalysts, *J. Ind. Eng. Chem.* **2010**, 16, 717.
31. Chen, G. et al.; Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO₂/ γ -Al₂O₃ catalysts in microchannel reactors, *Catal. Today*, **2007**, 125, 111.
32. Wass, D. F., Shishkov, I. V., Knowles, J. A., **2008**, GB051215
33. Solomons, T. W. G.; *Química Orgânica*, LTC, **2011**, p.455.
34. Homma, N., Ono, R., Baba, T.; Método de produção de propileno, método de regeneração de catalisador e catalisador sólido ácido, **2010**, US 2010 222203
35. de Souza, R. F., Padilha, J. C., Gonçalves, R. S., de Souza, M. O.; Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: towards the best device, *J. Power Sources*, **2007**, 164, 792
36. Consorti, C. S., de Souza, R. F., Dupont, J., Suarez, P. A.; Líquidos iônicos contendo o cátion dialquilimidazólio: estrutura, propriedades físico-químicas e comportamento em solução, *Quim. Nova* **2001**, 24, 6, 830.
37. Suarez, P. A. Z., Einloft, S., Dullius, J. E. L., de Souza, R. F., Dupont, J.; Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation, *J. Chem. Phys.* **1998**, 95, 1626.
38. Dupont, J., Consorti, C. S., Suarez, P. A. Z., de Souza R. F.; Preparation of 1-butyl-3-methyl imidazolium-based room temperature ionic liquids, *Org. Synth.* **2004**, 101, 84.
39. Fiegenbaum, F., Martini, E. M., de Souza, M. O., Michèle, Becker, M., de Souza, R.F.; Hydrogen production by water electrolysis using tetra-alkyl-ammonium-sulfonic acid ionic liquid electrolytes, *J. Power Sources*, **2013**, 243, 822.
40. Atkins, M. P., Earle, M. J.; Wittring, T. S.; Dehydration process, **2009**, US20090118558
41. Nicolay, I., Welz, B., Karsten K., Peter, B., Hermann, J. F.; Dehydration of alcohols to give alkenes or ethers, **2009**, US20090062571
42. Gong, S., Zhang. M. Xie, L., Jiang, J., (Beijing Research Institute of Chemical Industry, Sinopec, Beijing100013, China); Dehydration ethanol catalyzed by acidic ionic liquid, *Petrochemical Technology*, **2009**, 01.

43. Silverstein, R. M.; *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*; LTC, **2007**, p. 70-123.
44. Dunn, M., Firth, V., Hubbard, L., Lazonby, J., Waddington, D.; *The essential chemical industry*, disponível em: <http://www.essentialchemicalindustry.org/processes/chemical-reactors.html> (acesso em 15 de agosto de 2014)
45. Goto, D. et al.; Conversion of ethanol to propylene over HZSM-5 type zeolites containing alkaline earth metals, *Applied Catalysis A: General*, **2010**, 383, 89.
46. Furumoto, Y. et al.; Effect of acidity of ZSM-5 zeolite on conversion of ethanol to propylene, *Applied Catalysis A: General*, **2011**, 399, 262.