



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO
ETANO COM CO₂: COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES SISTEMAS
CATALÍTICOS E ESTUDO CINÉTICO**

TESE DE DOUTORADO

GUSTAVO DO NASCIMENTO FRANCESCHINI

Porto Alegre, RS, Brasil

2024

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO DA REAÇÃO DE DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO
ETANO COM CO₂: COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES SISTEMAS
CATALÍTICOS E ESTUDO CINÉTICO**

**GUSTAVO DO NASCIMENTO
FRANCESCHINI**

Tese de Doutorado apresentada como requisito
para obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.

Orientador:

Dr. Marcio Schwaab

Universidade Federal do Rio Grande do Sul,
Porto Alegre, Brasil

Porto Alegre, RS, Brasil

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese: Avaliação da reação de desidrogenação oxidativa do etano com CO₂: comparação entre diferentes sistemas catalíticos e estudo cinético. Elaborada por Gustavo do Nascimento Franceschini como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Comissão examinadora:

Prof. Dr. Anderson Joel Schwanke – IQ/UFRGS

Prof. Dr. Christian Wittee Lopes – IQ/UFRGS

Profa. Dra. Marla Azário Lansarin – DEQUI/UFRGS

AGRADECIMENTOS

Agradeço a orientação do Professor Marcio Schwaab durante a confecção deste trabalho, assim como à equipe do PPGEQ.

Aos meus colegas do LRC, pela parceria durante estes anos. Um agradecimento especial ao meu casal preferido, Christian e Francine, por me ajudarem sempre que eu precisei e por participarem integralmente da internacionalização do meu doutorado.

A todo o pessoal de Valência, por me fazer sentir em casa. Primeiramente, ao Professor José Manuel López Nieto, pela orientação e por me receber tão bem no seu grupo de pesquisa. Aos amigos do R4: Beatriz, José, Raul, Agustín, Adrian Plá e Giulia; do R1: Álvaro, Bego, Sérgio, Lorena, Maria, Pedro, Daniel, Isa e Ali; e do andar de baixo: Carmen, Aless, Adrian e Aida.

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

RESUMO

As olefinas são consideradas os principais blocos de construção da indústria química e, dentre elas, o etileno é o composto mais importante, pois pode ser transformado em valiosas commodities químicas. O principal meio de obtenção de etileno atualmente é o craqueamento a vapor. Esse processo ocorre a elevadas temperaturas, ocasionando um altíssimo custo energético e formação de coque. Assim, há necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias para a obtenção desta matéria prima. Nesse cenário, a desidrogenação oxidativa do etano surge como a alternativa mais promissora. Ainda, não existe nenhum processo industrial que utilize a desidrogenação oxidativa para obtenção de etileno a partir do etano. Desta maneira, este trabalho investigou o comportamento de dois sistemas catalíticos diferentes na reação de desidrogenação oxidativa do etano com CO₂: i) óxido de cromo suportado em γ -alumina - estudo de desativação e comparação do mecanismo de reação na ausência e presença de CO₂; ii) óxidos mistos de ferro e níquel suportados em γ -alumina - comparação entre diferentes razões Fe/Ni e entre diferentes tempos de contato. Os catalisadores foram caracterizados antes e pós reação a fim de avaliar as mudanças químicas e estruturais que ocorreram durante o processo. As técnicas de caracterização utilizadas foram: DRX, Raman, TPR, TPD, XPS, TGA, DR-UV-vis, adsorção de N₂ e técnicas de caracterização de espectroscopia in situ. Além disso, foi realizado um estudo cinético com um catalisador de óxido misto de ferro (7,5%) e níquel (2,5%) suportados em γ -alumina, a fim de se determinar o mecanismo reacional e as leis de velocidade das reações envolvidas, com base nas cinéticas de Mars-van Krevelen e Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson. Para este fim, os experimentos foram realizados variando-se tempo de contato, massa de catalisador, temperatura e as pressões parciais de entrada de etano e CO₂. Nos experimentos com o sistema cromo/alumínio, observou-se que a presença de CO₂ favoreceu a obtenção de etileno, diminuindo a taxa de desativação e a formação de coque, e tendo como reação principal a reação de desidrogenação oxidativa do etano. Na ausência de uma fonte oxidativa, a reação principal do sistema foi a reação de desidrogenação clássica, e uma taxa de desativação severa foi observada. No sistema ferro-níquel/alumínio, observou-se que a razão Fe/Ni altera os caminhos reacionais seguidos durante a reação. Além disso, uma maior conversão de etano aumentou o número de reações paralelas, levando a oxidação de etano/etileno a compostos CO_x, enquanto a baixas conversões ($X < 10\%$), a reação de desidrogenação foi a principal reação do sistema. Em ambos os sistemas, foram observadas significativas mudanças químicas nos catalisadores pós reação, principalmente relacionadas ao estado de oxidação dos metais presentes: de Cr⁶⁺ para Cr³⁺ e de Fe³⁺ para Fe²⁺. Por fim, o melhor modelo cinético avaliado foi um modelo híbrido, baseado nas cinéticas de Mars-van Krevelen e Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson simultaneamente. O modelo final contou com 11 parâmetros e uma função objetivo igual a 387,7.

Palavras-chave: desidrogenação oxidativa do etano; CO₂; óxido de ferro; óxido de níquel; óxido de cromo, modelagem cinética.

ABSTRACT

Olefins are considered the main building blocks of the chemical industry. Among them, ethylene is the most important one, capable of being transformed into important chemical commodities. Nowadays, ethylene is majorly obtained steam cracking. This process occurs at high temperatures, demanding a very high energy cost, while also generating great amounts of coke. Thus, there is a need to develop new technologies to generate ethylene. In this scenario, the oxidative dehydrogenation of ethane appears as the most promising alternative. To date, however, there is no industrial process that uses the oxidative dehydrogenation process to obtain ethylene from ethane. The present work investigated the behavior of two different catalytic systems in the oxidative dehydrogenation reaction of ethane with CO₂: chromium oxide supported on γ -alumina - deactivation study and comparison of the reaction mechanism in the absence and presence of CO₂; and mixed oxides of iron and nickel supported on γ -alumina - comparison between different Fe/Ni ratios and between different contact times. The catalysts were characterized before and after reaction in order to evaluate the chemical and structural changes that occurred during the process. The characterization techniques used were: DRX, Raman, TPR, TPD, XPS, TGA, DR-UV-vis and N₂ adsorption, in addition to in situ spectroscopy characterization techniques. Furthermore, a kinetic study was carried out with a mixed iron (7.5% wt) and nickel oxide (2.5% wt) catalyst supported on γ -alumina, in order to determine the reaction mechanism and the rate laws of the reactions involved, based on the Mars-van Krevelen and Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson kinetics. To this end, experiments were carried out varying contact time, catalyst mass, temperature and inlet partial pressures of ethane and CO₂. In experiments with the chromium/aluminum system, it was observed that the presence of CO₂ led to positive results in regard to ethylene obtention, reducing the deactivation rate and the formation of coke, while having as the main reaction the oxidative dehydrogenation reaction of ethane. In the absence of an oxidative source, the main reaction was the classical dehydrogenation, and a severe deactivation rate was observed. In the iron-nickel/aluminum system, it was observed that the Fe/Ni ratio changes the reaction paths followed during the reaction. Furthermore, a higher ethane conversion increased the number of side reactions, leading to ethane/ethylene oxidation to CO_x compounds, while at low conversions ($X < 10\%$), the dehydrogenation reaction was the main reaction of the system. In both catalytic systems, significant chemical changes were observed in the post-reaction catalysts, mainly related to the oxidation state of the metals present: from Cr⁶⁺ to Cr³⁺ and from Fe³⁺ to Fe²⁺. Finally, the best kinetic model evaluated was a hybrid model, based on the Mars-van Krevelen and Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson kinetics simultaneously. The final model had 11 parameters and an objective function equal to 387.7.

Keywords: oxidative dehydrogenation of ethane; CO₂; iron oxide; nickel oxide; chromium oxide, kinetic modelling.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVO PRINCIPAL	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1	Craqueamento a vapor	13
3.2	Craqueamento catalítico fluido - CCF.....	13
3.3	Desidrogenação catalítica clássica.....	13
3.4	Desidrogenação oxidativa	15
3.5	Comparação entre oxidantes.....	15
3.6	Desidrogenação oxidativa com CO ₂	16
3.7	Comportamento termodinâmico	23
3.8	Estudos cinéticos	25
3.9	Mecanismos conhecidos para reações de desidrogenação	28
3.10	Mecanismo de Mars-van Krevelen.....	30
3.11	Mecanismos de LHHW e Eley-Rideal	31
3.12	Catalisadores utilizados na desidrogenação oxidativa de etano com CO ₂	32
3.12.1	Propriedades do óxido de cromo	34
3.12.2	Propriedades do óxido de ferro.....	35
3.12.3	Propriedades do óxido de níquel	37
3.13	Comentários finais	38
4	REFÊRENCIAS	40
5	RESULTADOS OBTIDOS	53
5.1	Artigo 1.....	54
5.2	Artigo 2.....	56
5.3	Artigo 3.....	58
6	CONCLUSÕES GERAIS	60
7	ESTUDOS FUTUROS.....	61
8	ANEXOS.....	62

1 INTRODUÇÃO

Com uma produção acima de 300 milhões de toneladas em 2020, as olefinas são consideradas os grandes blocos de construção da indústria petroquímica, sendo principalmente obtidas pelos processos de craqueamento a vapor (CV) e craqueamento catalítico fluido (CCF) (CHEN; YAN; CHENG, 2023; LI *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2018). Como exemplos de produtos químicos gerados, têm-se o óxido de etileno, a acrilonitrila, o ácido acrílico, a acroleína, a metacroleína, o ácido metacrílico e o 1,2-dicloroetano (BARBIER; DUPREZ, 2014). Além dos meios de CV e CCF, existem outras rotas de produção de olefinas, que podem ser divididas em duas categorias: processos que partem do gás metano e processos que utilizam alcanos leves como matéria prima. O metano pode ser utilizado tanto diretamente, como no processo de acoplamento oxidativo – AOM (LIMA; PEREZ-LOPEZ, 2020), como indiretamente, sendo utilizado para a produção de gás de síntese (CO + H₂) (BALLARINI *et al.*, 2019; FONSECA *et al.*, 2020; SILVA *et al.*, 2017), que, por sua vez, é então utilizado na obtenção das olefinas desejadas através da síntese de *Fischer-Tropsch* - FTS (BERTELLA *et al.*, 2020; PEREIRA *et al.*, 2011) e do processo *methanol to olefins* - MTO (XU *et al.*, 2020). Por outro lado, entre os processos que utilizam alcanos leves como matéria prima, tem-se a desidrogenação catalítica (DC) e a desidrogenação oxidativa (DO), além dos já mencionados CV e CCF (AMGHIZAR *et al.*, 2017; BARBIER; DUPREZ, 2014). A Figura 1 ilustra as diferentes rotas.

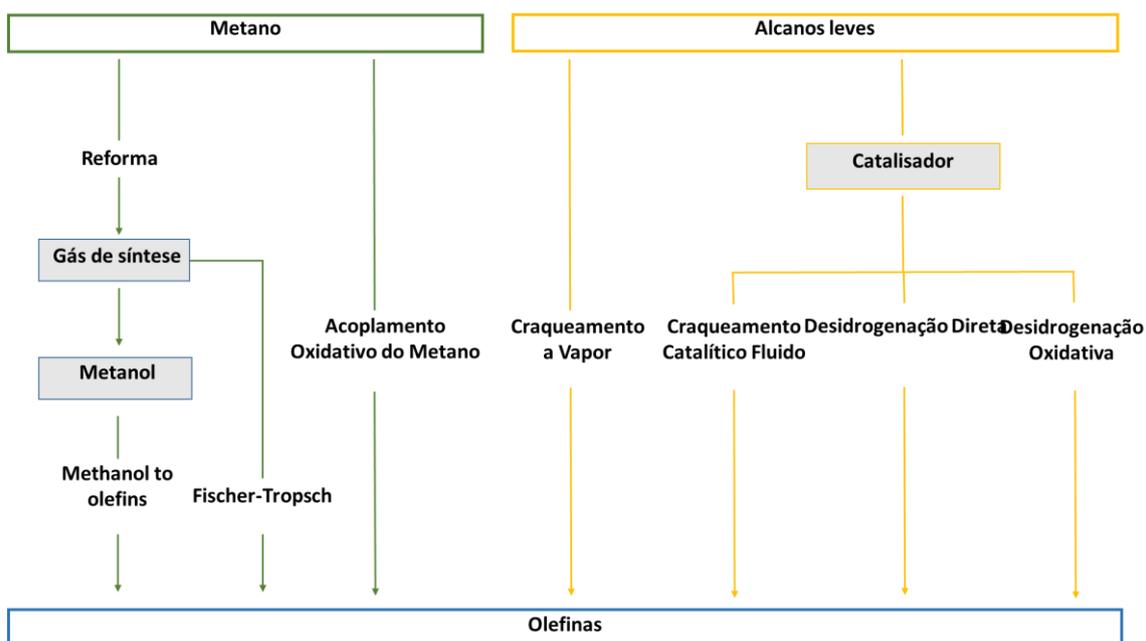


Figura 1. Diferentes rotas de produção de olefinas partindo de metano e de alcanos leves. Fonte: O autor.

Dentre as olefinas, o etileno, de nome IUPAC eteno, teve uma produção anual global de 201 milhões de toneladas em 2020, e espera-se um aumento para até 263 milhões de toneladas em 2030 (BIKBAEVA *et al.*, 2023). O etileno é utilizado como precursor de uma vasta gama de *commodities* químicas, como o óxido de etileno, o etilbenzeno e o 1,2-dicloroetano, além de ser a principal matéria prima na produção de polímeros, como o polietileno e o poliestireno (DELGADO *et al.*, 2019; NAJARI *et al.*, 2021). O valor esperado de mercado de etileno mais atual varia entre US\$ 161,61 bilhões de dólares em 2026 a 187,6 bilhões de dólares em 2028 (RESEARCH & MARKETS, 2023).

Em relação ao Brasil, a Braskem S.A. é a grande produtora de eteno, com capacidade de produção anual de 4 milhões de toneladas, distribuída entre quatro centrais petroquímicas (Triunfo/RS, Camaçari/BA, Mauá/SP e Duque de Caxias/RJ). O processo utiliza o craqueamento de nafta, etano, propano e outros hidrocarbonetos leves de refinaria (EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE, 2018). Entre 2020 e 2021, a produção brasileira de eteno da Braskem se manteve estável em 3,027 milhões de toneladas (LUSTOSA, 2022).

Destaca-se também o Complexo Gás-Químico do Rio de Janeiro, que fez parte do projeto Rio Polímeros (RioPol) e inicialmente teve como sócios as empresas Unipar, Suzano, Petroquisa e BNDESPAR, com uma produção anual de 500 toneladas (BNDES, 2005; ROCHE, 2009). Controlado e operado pela Braskem desde 2010, o Complexo produz etileno a partir do craqueamento do etano presente no gás natural. O etano é o segundo composto presente em maiores quantidades tanto no gás natural (0,5 a 13%), como no gás de xisto (aproximadamente 10%), atrás somente do metano, o que o torna um composto acessível e de baixo custo (CASSADY *et al.*, 2020; NAJARI *et al.*, 2021; XIE *et al.*, 2019b).

Mundialmente, o processo de craqueamento a vapor é a rota principal para a produção de eteno (CHEN *et al.*, 2024; MUÑOZ; WEIDEMA, 2024). Até o ano de 2017, eram produzidos anualmente $1,5 \times 10^6$ toneladas de eteno (AMGHIZAR *et al.*, 2017). Sua grande desvantagem encontra-se no alto custo energético, de 934 kWh/t_{etileno}, o maior custo energético industrial da atualidade. Para efeitos de comparação, a destilação de petróleo bruto tem um custo energético de 133 kWh/t, enquanto o processo de separação de gás liquefeito de petróleo tem um custo de 298 kWh/t (BARBIER; DUPREZ, 2014).

Nesse cenário, o processo de desidrogenação oxidativa surge como uma alternativa promissora, ainda que não tenha sido implementado industrialmente. Esta reação utiliza uma fonte oxidativa na alimentação, geralmente O₂ ou CO₂, e faz uso de catalisadores, o que permite que se trabalhe em uma temperatura de operação mais baixa do que o processo de craqueamento a vapor. Assim, diminui-se o custo energético e, conseqüentemente, a elevada taxa de coque gerada (CHEN; YAN; CHENG, 2023; GRABOWSKI, 2006; MUKHERJEE; PARK; REDDY, 2016). Entretanto, para competir com o processo de craqueamento a vapor, é necessário que o catalisador utilizado atinja uma seletividade acima de 90% para o eteno e que resulte em um valor de rendimento que varie entre 0,8 e 1 kgC₂H₄/kg_{cat} h. Além disso, o catalisador utilizado deve ser estável por longos períodos (VALENTE; ARMENDÁRIZ-HERRERA; QUINTANA-SOLÓRZANO, 2018; YUN *et al.*, 2018).

O estudo cinético é de extrema importância para compreender o mecanismo das reações envolvidas no processo estudado. A partir desse, pode-se determinar alguns parâmetros da reação, como a taxa de reação e a etapa limitante, assim como a existência ou não de reações paralelas e de produtos intermediários (DA ROS *et al.*, 2017; VALENTE; ARMENDÁRIZ-HERRERA; QUINTANA-SOLÓRZANO, 2018). Diferentes modelos cinéticos já foram utilizados em reações de desidrogenação oxidativa, como os modelos de Mars-van Krevelen, de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson e de Eley-Rideal. Cada modelo é específico para um tipo de catalisador, a depender de sua composição, tipos de sítios e capacidade de adsorção, entre outras características (CHE-GALICIA *et al.*, 2015; VALENTE *et al.*, 2014a).

Diversos catalisadores já foram testados na desidrogenação oxidativa do etano, destacando-se os catalisadores mistos baseados em um sistema complexo de molibdênio/vanádio/nióbio/telúrio (MoVNbTeO) e em níquel (ABDELBAKI *et al.*, 2023; ALVARADO-CAMACHO *et al.*, 2023; CHEN; YAN; CHENG, 2023; DELGADO *et al.*, 2017, 2019; IVARS-BARCELÓ *et al.*, 2023; PARK *et al.*, 2018; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN *et al.*, 2020; YUN *et al.*, 2018). Sozinho, porém, o óxido de níquel apresenta baixa seletividade para o eteno, necessitando de promotores e/ou suportes para aumentar sua eficácia (PARK *et al.*, 2018). Um outro exemplo de óxido muito avaliado é o óxido de cromo, que possui igualmente elevada atividade inicial e taxa de desativação (FRANCESCHINI *et al.*, 2023; FRIDMAN; XING, 2017; NUMAN *et al.*, 2020; RAHMANI; HAGHIGHI; MOHAMMADKHANI, 2017; YANG *et al.*, 2024).

Além destes, o óxido de ferro (JEONG *et al.*, 2020; LUO *et al.*, 2016; MISHANIN *et al.*, 2023; POVARI *et al.*, 2023; RASEALE *et al.*, 2021; YE *et al.*, 2021; ZHU *et al.*, 2023) também é estudado, devido sua a facilidade de alternar entre diferentes estados de oxidação.

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar o processo de desidrogenação oxidativa de etano utilizando CO₂ como agente oxidativo. Espera-se contribuir positivamente para o estudo e desenvolvimento de novos catalisadores para esta reação, tanto a nível acadêmico como industrial.

2 OBJETIVO PRINCIPAL

O principal objetivo deste trabalho é o estudo e avaliação do processo de desidrogenação oxidativa de etano com CO₂. Como objetivos específicos, tem-se:

- Avaliar o comportamento de dois sistemas catalíticos diferentes na reação de desidrogenação oxidativa do etano com CO₂: óxido de cromo suportado em γ -alumina (estudo de desativação e comparação do mecanismo de reação na ausência e presença de CO₂); e óxidos mistos de ferro e níquel suportados em γ -alumina (comparação entre diferentes razões Fe/Ni e entre diferentes tempos de contato).
- Avaliar diferentes modelos cinéticos, a fim de se determinar o mecanismo reacional e as leis de velocidade das reações envolvidas, permitindo-se assim a otimização das condições reacionais para se obter o maior rendimento de etileno possível.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Craqueamento a vapor

Nesse processo, a matéria prima é misturada com o vapor de água e passa em um reator tubular mantido a elevadas temperaturas (entre 600 e 900 °C), onde irá ocorrer o fracionamento do hidrocarboneto original em compostos menores. A matéria prima utilizada varia, podendo variar de compostos mais leves, como etano e propano, a compostos mais pesados, como a nafta e o gásóleo. Além do alto custo energético já mencionado, outra desvantagem é que a mistura reacional necessita ser rapidamente resfriada para evitar reações secundárias, o que diminui a seletividade do processo. Há ainda formação de coque nas paredes de reator, o que dificulta a transferência de calor durante o processo, além de causar perda de pressão no reator, diminuindo o rendimento da reação. A remoção do coque formado ocorre pela passagem de uma mistura de ar e vapor de água no reator e na tubulação, convertendo-o a CO e CO₂, o que, conseqüentemente, ocasiona períodos de inatividade no reator. O craqueamento em presença de vapor d'água é responsável por 95% da produção mundial de etileno e de 60% da produção de propileno como um subproduto desta reação (AMGHIZAR *et al.*, 2017; BARBIER; DUPREZ, 2014; CHEN; YAN; CHENG, 2023; SADRAMELI, 2016; ZHANG *et al.*, 2015).

3.2 Craqueamento catalítico fluido - CCF

Muito utilizado no refino do petróleo, o processo CCF começou a receber destaque na obtenção de olefinas a partir da metade da década de 70 (BASU; KUNZRU, 1992). Esse processo ocorre a temperaturas mais baixas que o processo de craqueamento a vapor, devido a utilização de um catalisador durante a reação. Diferentes materiais já foram testados para este propósito, tais como catalisadores óxidos (baseados em alumina e molibdênio), zeólitas, nanotubos de carbono e SAPO-34 (silicoaluminofosfato), uma espécie de peneira molecular bastante similar as zeólitas, porém com fósforo na sua estrutura. Estima-se que o craqueamento a vapor seja responsável por 70% da produção de olefinas globalmente, seguido pelo processo de CFF, com 28% (MIZUNO *et al.*, 2023; SONG *et al.*, 2023; ULLAH *et al.*, 2024).

3.3 Desidrogenação catalítica clássica

Atualmente, existem cinco processos patenteados para a desidrogenação catalítica de alcanos: os processos Catofin, Oleflex, Uhde Star (Reforma Ativa a Vapor),

Snamprogetti/Yarsintez FBD (Desidrogenação em Leito Fluidizado) e Linde/BASF PDH (Desidrogenação de Propano) (LIU *et al.*, 2021; NAWAZ, 2015; SATTLER *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2015). Nenhum destes processos, porém, é utilizado para a obtenção de eteno.

A desidrogenação catalítica (Reação 1) consiste em uma reação de uma única etapa, na qual um hidrocarboneto mais pesado é convertido na olefina correspondente e em hidrogênio, como demonstrado abaixo para um alcano qualquer. Esta reação é altamente endotérmica e termodinamicamente limitada



A Figura 2 relaciona a conversão de equilíbrio de diferentes alcanos a uma pressão de 1 atm em função da temperatura. Para se atingir uma conversão de equilíbrio de 50% de etano, por exemplo, é necessário empregar uma temperatura maior que 720 °C. Por outro lado, considerando o propano e o butano, a mesma conversão de equilíbrio é alcançada em temperaturas maiores que 600 °C, o que demonstra que as limitações termodinâmicas diminuem conforme o número de carbonos presente na estrutura aumenta (BUGROVA *et al.*, 2019; SATTLER *et al.*, 2014; VALENTE; ARMENDÁRIZ-HERRERA; QUINTANA-SOLÓRZANO, 2018). Além disso, assim como a reação de craqueamento a vapor, esta reação também resulta em formação de coque (GRABOWSKI, 2006; KUNG, 1994).

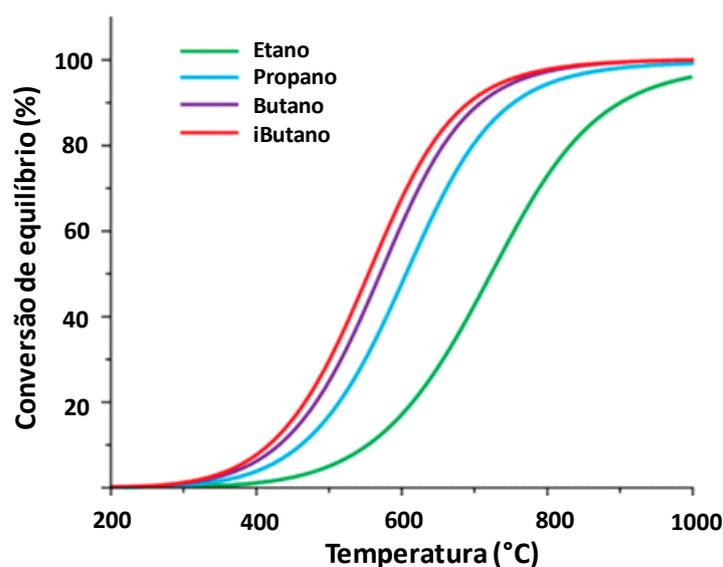


Figura 2. Conversão de equilíbrio da reação de desidrogenação de diferentes alcanos em função da temperatura a pressão de 1 bar. Adaptado de Sattler *et al.* (2014).

3.4 Desidrogenação oxidativa

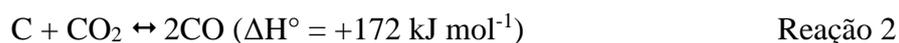
Uma das principais vantagens do processo oxidativo é o emprego de temperaturas mais baixas, diminuindo assim o custo energético e a elevada taxa de desativação pela formação de coque. A utilização de uma fonte oxidativa também facilita a remoção dos átomos de hidrogênio do alcano, removendo as limitações termodinâmicas da reação e possibilitando que um maior rendimento de eteno seja alcançado (GRABOWSKI, 2006). Porém, esta é uma reação complexa, que requer que os sítios ativos do catalisador sejam capazes de: i) quimissorver o alcano utilizado como reagente, ii) de facilitar a abstração de átomos de hidrogênio (através da oxidação e consequente redução do catalisador), iii) dessorver a olefina formada e, ainda, iv) serem reoxidados pela fonte de oxigênio utilizada na alimentação (GRASSELLI, 2003).

Um cuidado que se deve tomar neste tipo de reação é que as olefinas resultantes são mais reativas que os seus alcanos correspondentes, o que pode levar a reações secundárias e indesejadas (NAWAZ, 2015). Existem três tipos de reações secundárias que podem ocorrer: hidrogenólise, craqueamento e isomerização (SATTLER *et al.*, 2014). Estas reações podem fazer com que a reação de desidrogenação de hidrocarbonetos mais pesados “pule” uma etapa, gerando hidrocarbonetos mais leves do que os desejados. Na desidrogenação de isobutano a isobuteno, por exemplo, as moléculas podem se arranjar de maneira a formar 1- ou 2-buteno, que, por sua vez, pode sofrer nova desidrogenação, formando 1,3-butadieno. Caso alguma reação secundária seja prioritária, o isobuteno formaria 1,3-butadieno diretamente, pulando a formação de 1- ou 2-buteno. A molécula de eteno é uma exceção, pois possui uma energia de ligação C-H maior que a energia de ligação do etano, o que a faz ser mais estável na fase gasosa (HERACLEOUS; LEMONIDOU, 2004).

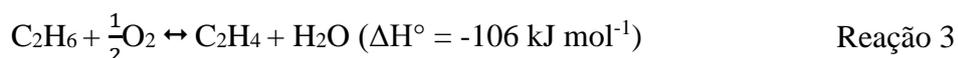
3.5 Comparação entre oxidantes

Dentre os oxidantes utilizados nas reações de desidrogenação, destacam-se o O₂ (DELGADO *et al.*, 2017, 2019; MENG *et al.*, 2023; SANCHIS *et al.*, 2017; VALENTE *et al.*, 2014a) e o CO₂ (BIKBAEVA *et al.*, 2023; BUGROVA *et al.*, 2019; CHENG *et al.*, 2018; LEI *et al.*, 2018; XIE *et al.*, 2019b). Óxido nitroso (N₂O) (SHIJU *et al.*, 2005) e dióxido de enxofre (SO₂) (ADAMS; JENNINGS, 1970) também já foram avaliados como oxidantes, porém ambos possuem a desvantagem de representar riscos à saúde humana.

Os primeiros estudos que utilizaram CO₂ como fonte oxidativa surgiram a partir de 1990 (BADSTUBE *et al.*, 1998; CHANG; PARK; PARK, 1997; MIMURA *et al.*, 1998; SUGINO *et al.*, 1995), tornando-se a base do conhecimento atual. Ansari e Park, (2012) e Mukherjee *et al.* (2016) realizaram extensas revisões sobre o uso de CO₂ em reações catalíticas de desidrogenação e as alterações causadas nas características do catalisador quando comparado com diversos outros agentes oxidantes, como ar, O₂, N₂O e SO₂. Encontrou-se que, além de ser um oxidante mais brando do que o oxigênio, o CO₂ é também menos reativo, o que é uma vantagem, visto que o alto poder de oxidação do oxigênio é capaz de levar à oxidação total dos hidrocarbonetos. Durante a reação, os passos elementares são os mesmos, independentemente do tipo de oxidante utilizado, assim como as espécies de oxigênio de rede formadas. Logo, a reoxidação dos sítios ativos pelo CO₂ ocorre de maneira mais lenta quando comparada a reoxidação causada pelo oxigênio como oxidante. Isto diminui a probabilidade de haver dois átomos de oxigênio em um mesmo sítio, o que favorece a oxidação total dos hidrocarbonetos (KONDRATENKO; CHERIAN; BAERNS, 2006). Além disso, a presença de CO₂ diminui a ocorrência de pontos quentes na superfície do catalisador (*hotspots*) e auxilia na rápida dessorção de etileno da superfície do catalisador, aumentando a taxa de reação, além de diminuir a formação de coque através da reação reversa de Boudouard (Reação 2), mostrada abaixo (MYINT *et al.*, 2016; NAKAGAWA *et al.*, 2000; RUIZ; KARELOVIC; CORTÉS CORBERÁN, 2014; ZHANG *et al.*, 2018).



Outra diferença importante é que, na utilização de oxigênio (Reação 3), a reação é exotérmica, ao contrário da reação com CO₂, que é endotérmica. Assim, faz-se ainda necessário encontrar soluções para a remoção deste calor gerado, além de ser preciso adotar precauções de segurança devido a inflamabilidade das misturas reacionais contendo oxigênio (GRABOWSKI, 2006; NAKAGAWA *et al.*, 2000; VALENTE; ARMENDÁRIZ-HERRERA; QUINTANA-SOLÓRZANO, 2018).



3.6 Desidrogenação oxidativa com CO₂

A preocupação com a diminuição da emissão de gases causadores do efeito estufa, em especial o CO₂, é uma questão mundial e crescente, devido aos efeitos nocivos causados ao meio ambiente. O relatório da multinacional inglesa de óleo e gás BP, (2019),

apontou um valor de 33890,8 milhões de toneladas de emissões de CO₂ globalmente. Por esta razão, o desenvolvimento de novas tecnologias que possibilitem o uso deste gás é extremamente importante, tais como aquelas de sequestro e armazenamento de carbono. Atualmente, o CO₂ é utilizado na obtenção de produtos químicos, refrigerantes, sistemas de refrigeração e fertilizantes, entre outros (GUPTA *et al.*, 2022; HANIFA *et al.*, 2023).

Durante muitos anos, o uso do CO₂ em reações catalíticas se concentrou na sua utilização como fonte de carbono (WANG; ZHU, 2004). Foi somente a partir da década de 90 que os primeiros estudos da sua utilização como oxidante brando em reações de desidrogenação começaram a surgir no meio científico. O grupo de Wang *et al.* (1993) sugeriu que o CO₂ envenenava o catalisador, inibindo reações secundárias que poderiam ocorrer com as olefinas formadas e, conseqüentemente, aumentando a seletividade ao eteno. Estes efeitos foram mais pronunciados em temperaturas abaixo de 600 °C. Alguns anos mais tarde, o estudo da desidrogenação oxidativa do etilbenzeno a estireno de Chang *et al.* (1997) compararam a atividade de catalisadores de ferro na presença e ausência de CO₂, e observaram que o uso de CO₂ resultava em um aumento na seletividade e na conversão dos produtos desejados em somente um dos três catalisadores testados. Porém, observou-se que a reação realizada na ausência de CO₂ era interrompida devida à formação de coque no catalisador, o que não ocorria quando o CO₂ estava presente na fase gasosa. Os resultados demonstraram que os catalisadores mais seletivos possuíam vacâncias ou deficiência de oxigênio na sua rede.

Mimura *et al.* (1998) propuseram que a utilização de CO₂ como fonte oxidativa poderia acarretar dois caminhos de reação na desidrogenação do etilbenzeno. Ideia semelhante foi discutida por Ruiz; Karelovic; Cortés Corberán (2014). Os autores propuseram que, nos casos em que o catalisador é facilmente redutível, podendo alternar facilmente os dois estados de oxidação, a reação ocorra de maneira direta. Caso contrário, a reação ocorrerá de maneira indireta, com uma fase metálica do catalisador atuando na desidrogenação direta e a outra atuando na reação de deslocamento gás-água reversa, consumindo o hidrogênio formado pela reação de desidrogenação. De acordo com Bugrova *et al.* (2019), uma razão CO₂/C₂H₆ igual ou maior que 2 é necessária para deslocar o equilíbrio da reação em direção à formação de etileno. O trabalho de Xie *et al.* (2021), avaliou o efeito de diferentes pressões parciais CO₂ e C₂H₆ (CO₂/C₂H₆ 0/1, 2/1, 5/1 e 7/1) utilizando um catalisador de o suportado em alumina e promovido com gálio.

Observou-se que os melhores resultados referentes a conversão de etano e seletividade de etileno foram obtidos quando a razão $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ foi de 5/1.

A reação global de desidrogenação oxidativa do etano com CO_2 (Reação 4), nada mais é que a soma das reações de desidrogenação direta (Reação 5) com a reação de deslocamento água-gás reversa (Reação 6).



Durante o processo, diversas reações paralelas podem estar ocorrendo, alterando a composição final dos produtos, além de gerar subprodutos não desejados. Exemplos destas reações encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1. Exemplos de reações paralelas que podem ocorrer durante a reação de desidrogenação oxidativa do etano com CO_2 .

Reações de oxidação não seletivas a etileno	
(MYINT <i>et al.</i> , 2016; VALENZUELA <i>et al.</i> , 2001)	
$\text{C}_2\text{H}_6 + 5\text{CO}_2 \rightarrow 7\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$	Reação 7
$\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2 \rightarrow 4\text{CO} + 3\text{H}_2$	Reação 8
Reações que produzem metano	
(BUGROVA <i>et al.</i> , 2019; MYINT <i>et al.</i> , 2016; SAGAR <i>et al.</i> , 2017)	
$\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Reação 9
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{CH}_4$	Reação 10
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Reação 11
$2\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_4$	Reação 12
Reações de formação/consumo de coque	
(BUGROVA <i>et al.</i> , 2019; NAKAGAWA <i>et al.</i> , 2000; SEKI <i>et al.</i> , 2019)	
$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2$	Reação 13
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow 2\text{C} + 3\text{H}_2$	Reação 14
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	Reação 15

A definição de quais reações paralelas estão de fato ocorrendo não é trivial. Porém, algumas suposições podem ser feitas a partir da análise da Tabela 1. Primeiramente, sabe-se que a formação de coque (Reações 13 e 14) é decorrente tanto de elevadas temperaturas como da acidez do catalisador. Se a superfície do catalisador for muito ácida, a olefina formada será continuamente craqueada, acarretando a formação de coque e na diminuição da seletividade do catalisador. Além disso, a formação de coque via etileno é mais favorável via decomposição de etano, devido à maior capacidade de polimerização do etileno (BUGROVA *et al.*, 2019). Assim, uma maior formação de etileno resulta em uma maior formação de coque. Tanto a formação de etileno como a acidez do catalisador podem ser controlados, diminuindo as chances de formação do mesmo. Já a formação de metano (Reações 9 a 12) depende tanto da taxa de fornecimento de oxigênio do catalisador, como da temperatura de reação. Testes realizados na ausência de uma fonte de oxigênio na alimentação resultaram em formação de metano (AGOURAM *et al.*, 2014; DELGADO *et al.*, 2017; GERZELIEV *et al.*, 2015), assim como em reações realizadas acima de 700 °C (SAGAR *et al.*, 2017). Por fim, a reação de oxidação não seletiva (Reação 7) necessita que um número alto de moléculas se choque para que a reação ocorra, o que a torna improvável de ocorrer em um primeiro momento, sendo mais razoável observar esta reação como a soma de diversas etapas que juntas consistem na reforma seca do etano.

Inicialmente, o etano é adsorvido na superfície do catalisador, ativando a ligação C-H e resultando na abstração de dois átomos de hidrogênio do etano pela molécula de oxigênio. Desta maneira, ocorre a formação de etileno e água, que são dessorvidos do catalisador. Esta etapa causa a redução da fase metálica do catalisador, além de gerar uma vacância de oxigênio nos sítios ativos. Os átomos de oxigênio presentes na rede cristalina migram então do interior (*bulk*) do catalisador para a superfície, reoxidando os sítios ativos, porém gerando uma nova vacância onde a migração foi iniciada. Por sua vez, o CO₂ proveniente da fonte de alimentação é adsorvido no catalisador, sendo dissociado em oxigênio e monóxido de carbono; o monóxido é dessorvido como produto e o átomo de oxigênio restante difunde pelo sólido até chegar na vacância existente, completando o ciclo redox. Tem-se como hipótese que a dissociação do CO₂ não ocorre diretamente nos sítios catalíticos ativos, mas em sítios diferentes, que não participaram da reação, para, em seguida, difundir até os sítios reduzidos. Além disso, uma migração das vacâncias

catiônicas também ocorre, em direção ao sítio no qual houve a dissociação da molécula de CO_2 (GRASSELLI, 2003). A Figura 3 ilustra este comportamento.

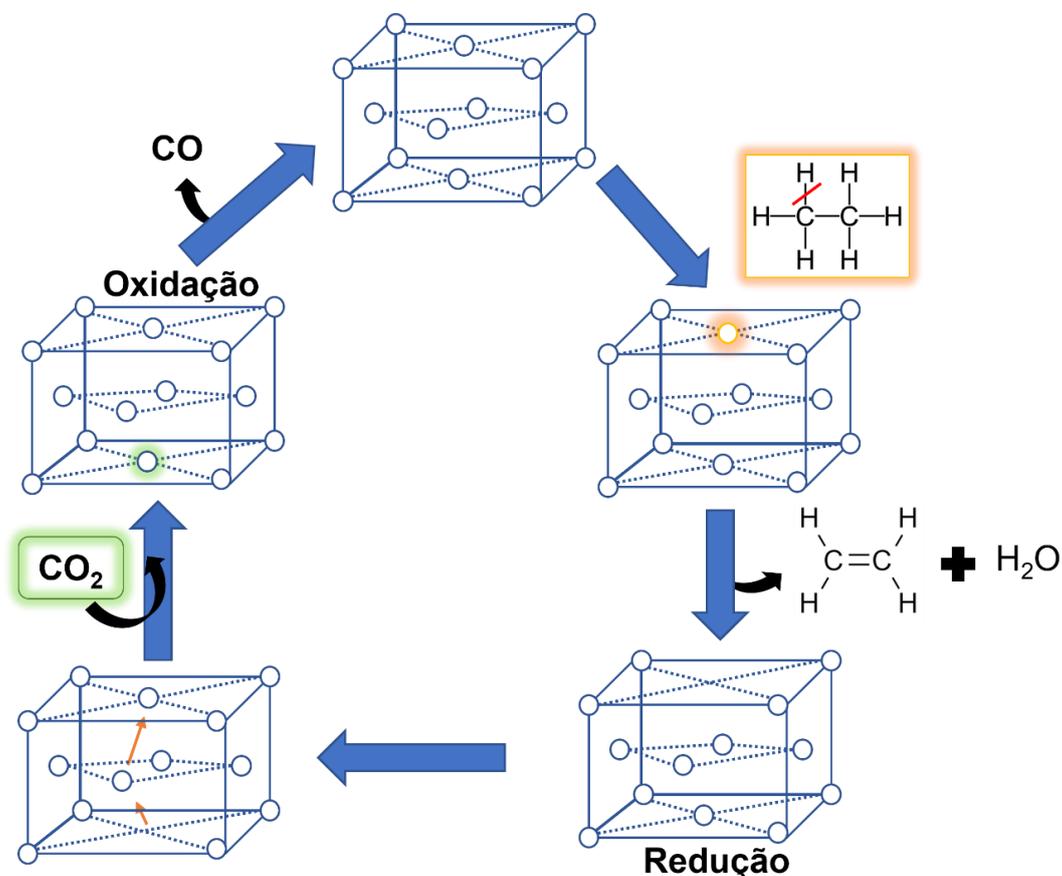


Figura 3. Possível mecanismo de reação para a reação de desidrogenação oxidativa do etano com CO_2 . Fonte: o Autor.

Um importante fator que deve ser levado em conta na reação é a reatividade do oxigênio de rede e a sua conseqüente taxa de reabastecimento. Um exemplo hipotético foi apresentado por Kung (1994), ilustrado na Figura 4. Neste exemplo, compara-se um sítio ativo composto por uma molécula tetraédrica de fórmula molecular MO_4 , (A), com um sítio composto por duas destas moléculas, na forma de um cone, de fórmula molecular M_2O_7 , (B), sendo M um metal qualquer. Admite-se que a reatividade dos átomos de oxigênio é medida através do calor gerado pela sua remoção e que a energia necessária aumenta a partir de cada remoção. Se a seletividade é inversamente proporcional ao grau de redução, ou seja, ao número de átomos de oxigênio removidos, o segundo tipo de molécula seria menos seletiva, por ser capaz de perder um número maior de átomos. Se, porém, a reoxidação destas moléculas é feita de maneira rápida, a estequiometria do sítio já não importa muito, mas sim a taxa com que estes sítios são repostos. Esta proposta está

de acordo com os ensaios realizados por Delgado *et al.* (2017 e 2019) que demonstraram que a velocidade de redução e reoxidação dos catalisadores afetam a seletividade ao eteno, de maneira que uma cinética de redução lenta, aliada a uma velocidade de reoxidação rápida, acarretam um aumento na seletividade à olefina desejada.

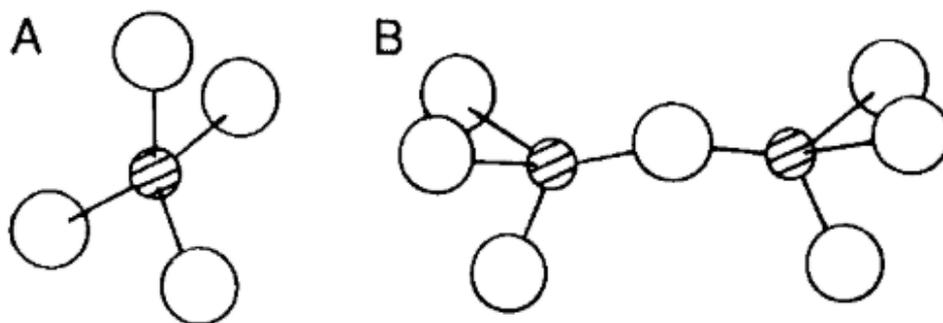


Figura 4. Esquema de sítios ativos: A) óxido de vanádio VO_4 , B) óxido de vanádio V_2O_7 . Círculos abertos representam íons de oxigênio e círculos riscados representam íons de vanádio. Fonte: Kung (1994).

Dois pontos importantes merecem ser destacados. Primeiro, é importante salientar que ainda há discordâncias em relação à localização destas espécies de oxigênio presentes no catalisador. Alguns autores utilizam as expressões *surface oxygen* (oxigênio de superfície) e *lattice oxygen* (oxigênio da rede/aresta) como tendo o mesmo significado. Outros, porém, como é o caso de Elbadawi *et al.* (2017) fazem uma distinção clara, inclusive apontando que as espécies de oxigênio de rede contribuem mais ativamente para a formação do eteno, enquanto as espécies de oxigênio localizadas na superfície são mais seletivas à formação de espécies de carbono CO_x . No presente trabalho será utilizada a expressão “oxigênio de rede” para designar as espécies benéficas a produção de eteno a partir da reação de desidrogenação oxidativa do etano. A Figura 5 ilustra os dois casos de maneira simplificada, diferenciando o local das moléculas de oxigênio na superfície de um catalisador com arranjo cúbico.

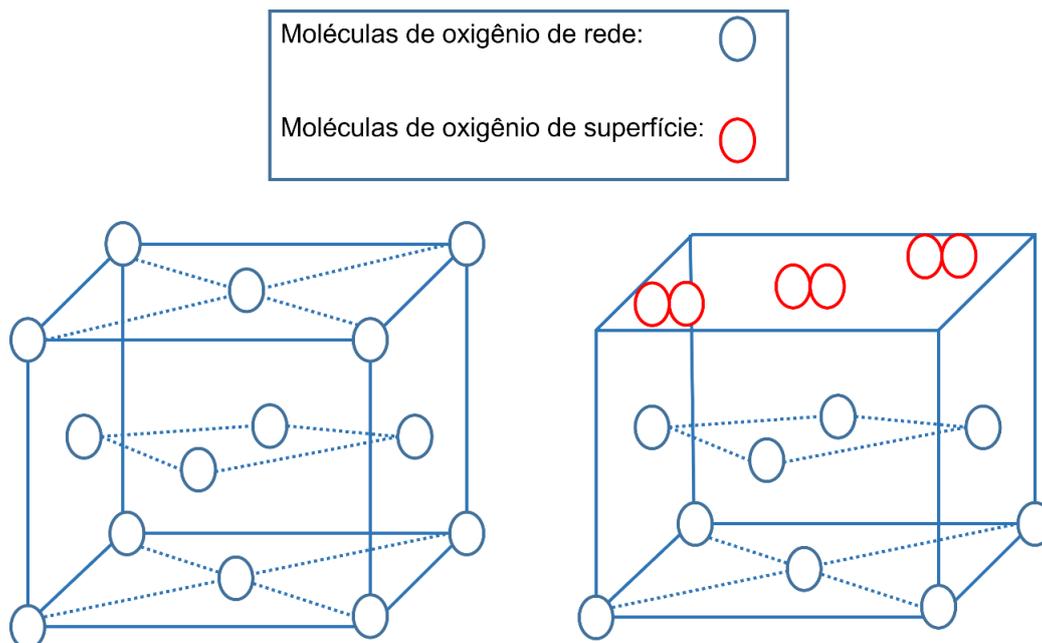


Figura 5. Exemplo de estrutura cristalina cúbica evidenciando a diferença entre moléculas de oxigênio de rede e de oxigênio de superfície. Fonte: O autor.

A transformação das moléculas de oxigênio provenientes da fase gasosa em oxigênio da rede é exemplificada na Reação 16, adaptada de Najari *et al.* (2021).



Ao ser adsorvida, a molécula de oxigênio interage com o catalisador, transferindo elétrons ao catalisador. Após, através dos processos de dissociação e difusão, a molécula é incorporada na rede cristalina, sendo então convertida ao que é denominado de oxigênio de rede.

Um problema associado à Reação 4 é a formação de monóxido de carbono. Sabe-se que esta molécula possui uma maior afinidade a moléculas de hemoglobina e de mioglobina do que ao oxigênio. Logo, se presente na corrente sanguínea, leva à formação de carboxihemoglobina, impedindo o transporte de oxigênio, além de causar depressão cardiovascular e hipertensão (REUMUTH *et al.*, 2019). A maior parte da emissão de monóxido de carbono deve-se ao setor de transportes, seguido por processos industriais. Na cidade de São Paulo, por exemplo, 97,5% das emissões de CO são causadas pelo trânsito diário de veículos (ANDRADE *et al.*, 2017). Assim, sabendo-se que a reação estudada neste trabalho pode causar danos à saúde, principalmente a níveis industriais, são propostas algumas estratégias para o monóxido de carbono gerado.

Uma delas é o emprego da reação previamente mencionada de Fischer-Tropsch, que utiliza o gás de síntese para a obtenção de ceras, olefinas, óleo diesel e gasolina. Este mesmo gás pode ser utilizado tanto para a síntese de metanol (SLOTBOOM *et al.*, 2020), como para a síntese de éter dimetílico (POLSEN *et al.*, 2020). Outra alternativa promissora seria reação de deslocamento gás-água para a produção de hidrogênio (combustível e insumo químico) e CO₂ (CHEN; CHEN, 2020; L.C. PEREIRA *et al.*, 2007; PEREIRA *et al.*, 2008), o qual poderia retornar à reação através de uma corrente de reciclo. Por fim, um processo interessante de ser mencionado foi desenvolvido por Al-Mamoori *et al.* (2020). Este consiste em uma unidade de captura de CO₂ acoplada a uma unidade de reação, e somente o CO₂ capturado de outros processos é utilizado na reação de desidrogenação.

3.7 Comportamento termodinâmico

A presença de uma fonte de oxigênio é capaz de reagir e eliminar o hidrogênio molecular formado durante a reação de desidrogenação direta, como mostrado nas Reações 4-6. A presença do hidrogênio molecular limita a conversão de equilíbrio, como foi matematicamente comprovado por Sun; Qin; Wang (2002) através do uso do método estequiométrico e da equação de estado de Soave Redlich Kwong (SRK). Os autores demonstraram que a presença de hidrogênio diminui a velocidade do processo e limita o valor máximo de conversão de equilíbrio. O CO₂ presente na corrente gasosa é capaz de consumir o hidrogênio formado, através da reação de deslocamento gás-água reversa, mantendo um suprimento constante de oxigênio na rede cristalina disponível para a reação. Isto foi observado no estudo de Saito *et al.* (2010) na desidrogenação do etilbenzeno a estireno. Na ausência de uma fonte de oxigênio, a formação de hidrogênio aumentou gradativamente, até níveis similares à geração de estireno. Quando a fonte de CO₂ foi mantida na alimentação, nenhum traço de hidrogênio foi encontrado, o que indica a reoxidação das espécies de oxigênio de rede no catalisador e a consequente eliminação do hidrogênio molecular pela formação de água.

Novamente, faz-se importante destacar outro ponto, desta vez referente à presença de hidrogênio como produto na reação de desidrogenação oxidativa. É extremamente improvável que o hidrogênio gerado, seja pela Reação 5, seja por alguma das reações paralelas, seja totalmente consumido pela reação 6 (ou pela Reação 10, para a geração de metano). Mesmo assim, são raros os trabalhos que apresentam dados referentes a presença de hidrogênio na corrente de saída. Como será apresentado no decorrer deste trabalho, a

razão molar hidrogênio/etileno, assim como a razão molar CO/etileno, são de extrema importância para o entendimento do processo como um todo. É somente a partir de uma análise criteriosa de ambas que se pode determinar se a reação principal que está ocorrendo é a desidrogenação oxidativa ou a desidrogenação catalítica, assim como a ocorrência de reações paralelas.

Experimentos de troca isotópica (experimentos que utilizam átomos de oxigênio marcados, O^{16} e O^{18}) realizados por Solsona *et al.* (2012a, 2016a) demonstraram que somente o oxigênio de rede é que participa da reação de formação do eteno, enquanto o oxigênio disponível na alimentação é utilizado como fonte de reabastecimento. Observou-se que uma rápida incorporação e difusão de oxigênio no *bulk* do catalisador resultava em uma troca completa, tendo-se como produto majoritário ^{16}O , o que implica em espécies de oxigênio ativas na rede. O catalisador então se mantém em um ciclo redox permanente, sofrendo redução ao formar o produto desejado, para, em seguida, ser reoxidado pela corrente de CO_2 , formando monóxido de carbono e água, e reabastecendo a rede cristalina do catalisador de oxigênio. Quando ocorria uma rápida dissociação e troca somente na superfície, porém não no *bulk*, o produto encontrado majoritariamente foi $^{16}O^{18}O$. Neste caso, as espécies ativas na superfície formam espécies eletrofílicas de oxigênio, que apresentam uma seletividade maior à formação de CO_2 . Estes resultados estão de acordo com a hipótese levantada anteriormente por Grasselli (2003), que propõem uma movimentação das moléculas de oxigênio do catalisador em direção às vacâncias catiônicas, com a subsequente difusão da molécula de oxigênio da corrente gasosa até o sítio reduzido no *bulk* do catalisador.

Assim, é possível separar reações do tipo redox em duas categorias: i) reações extrafaciais, em que somente espécies de oxigênio adsorvidas participam (reações eletrofílicas); ii) reações interfaciais, em que somente espécies de oxigênio de rede reagem e vacâncias de oxigênio são criadas (reações nucleofílicas) (FERNÁNDEZ-GARCÍA; RODRIGUEZ, 2011).

Experimentos realizados em que a fonte de oxigênio foi removida da alimentação durante a reação acarretaram alterações significativas nos produtos obtidos, a depender do tipo de catalisador utilizado. Os resultados variaram desde conversões altíssimas de etano e seletividade nula ao eteno (catalisador se manteve no estado reduzido) a seletividades altíssimas de eteno e conversões praticamente nulas de etano, (catalisador se manteve no estado oxidado) (DELGADO *et al.*, 2017).

Curiosamente, a dissociação de CO₂ na fase gasosa a monóxido de carbono e oxigênio em fase gasosa praticamente não ocorre. Em temperaturas acima de 2000 °C, por exemplo, apenas 2% de CO₂ é dissociado. Porém, a dissociação de CO₂ sobre um óxido metálico ocorre espontaneamente, e em temperaturas mais baixas, gerando moléculas de monóxido de carbono e espécies monoatômicas de oxigênio adsorvidas, estas últimas sendo extremamente reativas (BARBIER; DUPREZ, 2014). Este fato possibilita a utilização de CO₂ como oxidante a baixas temperaturas, e é por esta razão que em experimentos realizados na ausência de catalisadores são obtidas conversões nulas de etano, pois sem catalisador a reação de dissociação é extremamente lenta (DELGADO *et al.*, 2017, 2019).

3.8 Estudos cinéticos

Dados cinéticos experimentais e equações teóricas são utilizados em conjunto a fim de determinar o mecanismo químico de uma determinada reação (DA ROS; SCHWAAB; PINTO, 2017). Este procedimento é geralmente realizado por meio de técnicas computacionais avançadas e, mesmo assim, é possível que sejam propostos diferentes modelos e mecanismos para uma mesma reação. A partir da simulação e avaliação dos efeitos das principais variáveis operacionais, como temperatura, pressão, tempo espacial e concentração de entrada dos reagentes, estudos cinéticos permitem, por exemplo, a identificação de intermediários que podem ser formados e as rotas paralelas e/ou consecutivas que podem levar a tais produtos, assim como a etapa limitante da taxa de reação (GRABOWSKI, 2006; QUEIROZ *et al.*, 2022; SCHWAAB *et al.*, 2006; VALENTE; ARMENDÁRIZ-HERRERA; QUINTANA-SOLÓRZANO, 2018; ZHANG *et al.*, 2024).

De uma forma geral, uma reação catalítica bifásica pode ser caracterizada por sete passos (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007), enumerados conforme lista a seguir e ilustrados pela Figura 6:

1. Transporte dos reagentes da fase fluida até a superfície da partícula do catalisador.
2. Transporte dos reagentes no interior dos poros da partícula do catalisador.
3. Adsorção dos reagentes nos centros ativos.
4. Reação química na superfície envolvendo as espécies adsorvidas.

5. Dessorção dos produtos adsorvidos.
6. Transporte dos produtos através dos poros até a superfície externa da partícula do catalisador.
7. Transporte dos produtos da superfície externa da partícula do catalisador para a fase fluida.

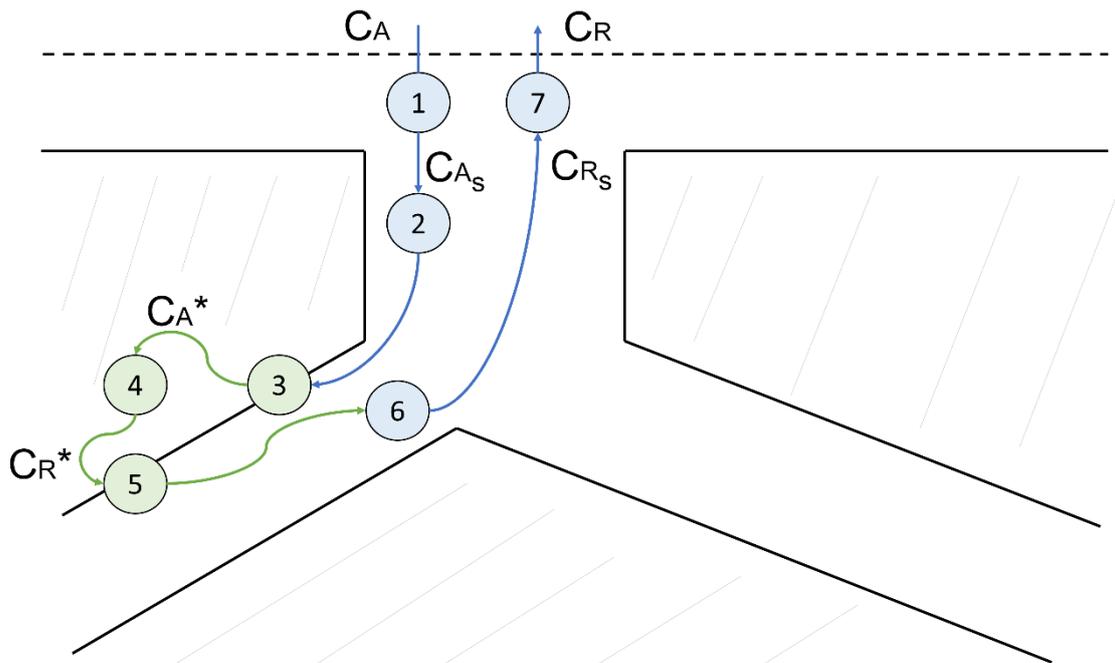


Figura 6. Mecanismo geral para uma reação catalítica $A \rightarrow R$. Adaptado de: Figueiredo; Ribeiro, 2007.

Os passos 1, 2, 6 e 7, em azul, são de natureza física, e são influenciados pelas características de fluxo do sistema, como vazão mássica de entrada e características difusivas do fluido, assim como pelo tamanho e distribuição de poros do catalisador. Por outro lado, os passos 3, 4 e 5, em verde, são de natureza química, e são determinados pela natureza e dimensão dos sítios ativos, com a diferença de que os passos 3 e 5 são guiados também pelas energias de ativação necessárias para a adsorção e desorção dos componentes da fase fluida, enquanto o passo 4 é guiado pela energia de ativação da reação que ocorrerá na superfície catalítica. A fim de se obter um modelo cinético apropriado, faz-se necessário que os passos relacionados a cinética intrínseca da reação, passos 3, 4 e 5, contenham o passo limitante do processo, ou seja, que não existam limitações relacionadas à transferência de massa. Além disso, é importante que as condições reacionais sejam tais que a conversão esteja distante do equilíbrio

termodinâmico, de forma que as medidas realmente estejam relacionadas à cinética reacional (GRABOWSKI, 2006; MURZIN; SALMI, 2016).

Mais especificamente em relação à reação catalítica de oxidação, apesar de existir na literatura diferentes mecanismos para as reações oxidativas, algumas características em comum podem ser encontradas entre eles. Assim, os diferentes mecanismos costumam envolver os seguintes passos (GRABOWSKI, 2006):

1. Adsorção física do alcano na superfície do catalisador;
2. Formação de uma espécie alquila pela quebra da ligação C-H;
3. Reação entre a espécie alquila com uma espécie de oxigênio de rede adjacente, levando a formação do alceno correspondente;
4. Redução e consequente reoxidação do catalisador.

Para reações oxidativas que utilizam oxigênio nucleofílico, o passo inicial e limitante da reação é a primeira abstração de hidrogênio do alcano, que está diretamente ligado a interação entre as moléculas do hidrocarboneto e a superfície do óxido (ALAMDARI; KARIMZADEH; ABBASIZADEH, 2019). Em seguida, uma segunda molécula de hidrogênio deve ser abstraída a fim de formar a respectiva olefina, que será então dessorvida do sítio ativo. Porém, dependendo da natureza dos sítios do catalisador, situações indesejadas podem ocorrer, como a readsorção da olefina em outro sítio ou sucessivas oxidações da olefina formada (BARBIER; DUPREZ, 2014). Estas situações são ilustradas na Figura 7.

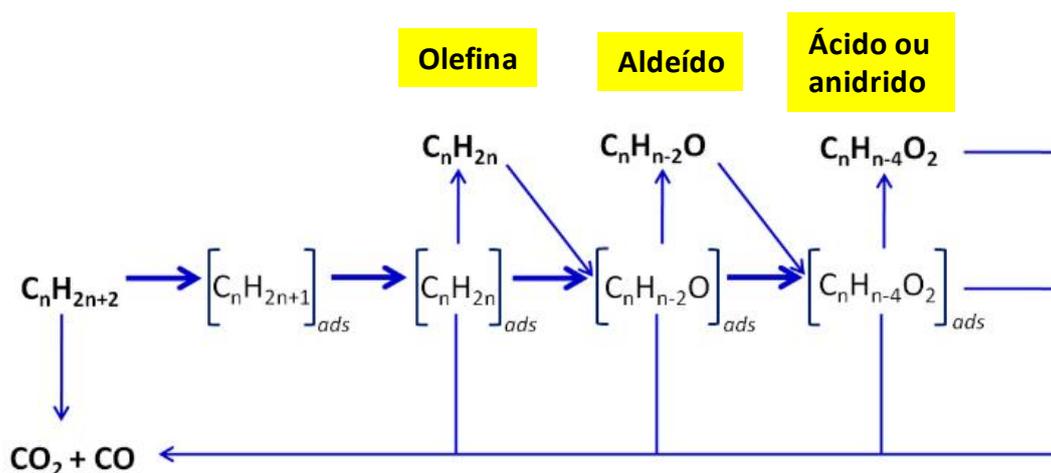


Figura 7. Possível rede de reação para a oxidação parcial de olefinas. Adaptado de Ivars e Nieto, 2014.

3.9 Mecanismos conhecidos para reações de desidrogenação

Diferentes mecanismos cinéticos para a reação de oxidação de alcanos podem ser encontrados na literatura. O mecanismo de Mars-van Krevelen, por exemplo, foi utilizado por Skoufa *et al.* (2018), para definir as condições operacionais ótimas em uma reação de desidrogenação oxidativa de etano utilizando oxigênio como oxidante. Já Elbadawi *et al.* (2017) utilizaram o mecanismo de Langmuir–Hinshelwood para prever o comportamento de um catalisador de vanádio suportado em alumina e óxido de zinco em uma reação de desidrogenação sob uma fase livre de oxigênio. Neste trabalho foram utilizados dois reatores operando em conjunto, com a reação de desidrogenação ocorrendo em um reator e a regeneração do catalisador em outro. Desta maneira, somente o catalisador entrava em contato com a fonte de oxigênio e, após ser reoxidado, retornava para o primeiro reator para a reação de desidrogenação.

O mecanismo de Eley-Rideal em estado estacionário de um passo foi utilizado com catalisadores mistos de sílica e vanádio dopados com potássio por Grabowski; Słoczyński (2005), enquanto o mecanismo de dois passos foi avaliado em conjunto com o mecanismo redox em catalisadores mistos de molibdênio e vanádio por Rahman *et al.* (2010), ambos utilizando oxigênio como oxidante. Por fim, um modelo baseado nas leis de potência foi utilizado por Valente *et al.* (2014b), em catalisadores mistos de MoVTenbO, também em meio com oxigênio. Modelos baseados em leis de potência correlacionam a taxa de reação com a pressão parcial dos reagentes e são geralmente utilizados como uma aproximação inicial, quando ainda não se sabe muito sobre o sistema a ser estudado em questão, visto que são modelos mais simples quando comparados aos demais modelos previamente mencionados (SCHWAAB; PINTO, 2008).

A existência de diversos mecanismos e modelos cinéticos empregados por diferentes pesquisadores se justifica pelo fato de que o mecanismo de reação depende do tipo de catalisador utilizado. Catalisadores não redutíveis (sistemas baseados em metais alcalinos) apresentam elevada seletividade e conversão, porém necessitam de temperaturas superiores a 600 °C para atingir estes resultados, enquanto catalisadores redutíveis podem operar a temperaturas mais baixas (BOTELLA, 2004; KUNG, 1994). Baerns e Buyevskaya (1998) sugerem que os primeiros passos em reações oxidativas dependem do tipo de espécie de oxigênio envolvida na ativação do alcano e se o catalisador é redutível ou não. Considerando um caso redox, as espécies de oxigênio presentes na estrutura do catalisador irão reagir com o alcano, gerando água e sendo

reduzidas, para, em seguida, serem reoxidadas pela corrente de gás de entrada. Não é especificado se as espécies de oxigênio presentes são de superfície ou de rede. No caso de ativação por oxigênio adsorvido, o processo é semelhante, porém são somente as espécies adsorvidas de oxigênio na superfície do catalisador que reagem, e estas também são restauradas pela corrente de alimentação. Por fim, para catalisadores não redutíveis, os autores sugerem que somente espécies de oxigênio de rede irão reagir, sem haver reoxidação destas durante o processo. A cisão da ligação C-H ocorre homoliticamente, envolvendo somente elétrons singulares e com uma maior barreira energética quando comparada a processos que envolvem elétrons pareados (ALAMDARI; KARIMZADEH; ABBASIZADEH, 2019).

Devido ao grande número de catalisadores e oxidantes avaliados, diferentes caminhos reacionais podem ser encontrados na literatura. Alguns autores propõem um caminho mais simplificado (Figura 8A), com somente três rotas de reação e dois possíveis produtos - etileno e CO₂ (SKOUFA; HERACLEOUS; LEMONIDOU, 2015). Já outros autores propõem seis diferentes rotas reacionais (Figura 8B), com três produtos possíveis, incluindo a formação de monóxido de carbono (VALENTE *et al.*, 2014a). A geração de outros produtos, como a água, não é mostrada para efeitos de simplificação.

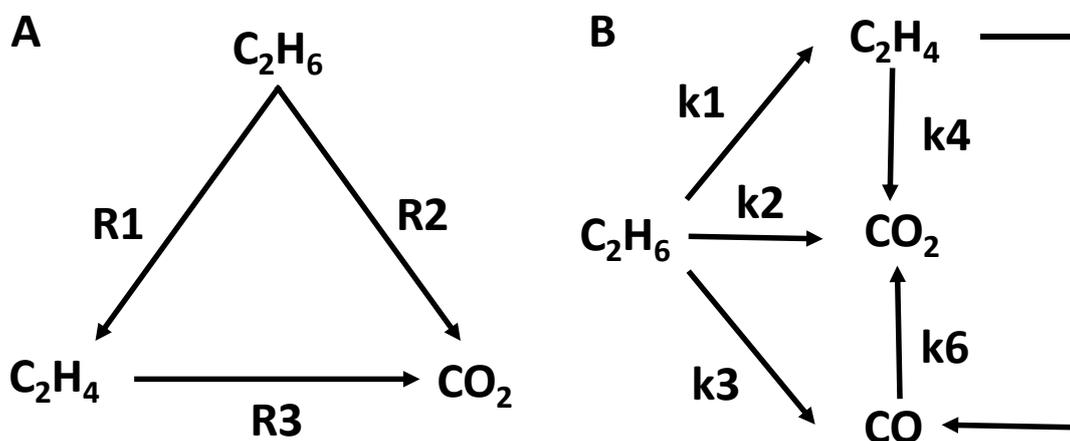
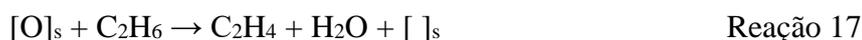


Figura 8. Diferentes rotas reacionais para a desidrogenação oxidativa do etano com CO₂. A esquerda (A), 3 rotas e 2 produtos possíveis. A direita (B), 6 rotas e 3 produtos possíveis. Adaptado de Skoufa; Heracleous; Lemonidou. (2015) (A) e Valente *et al.* 2014a (B).

3.10 Mecanismo de Mars-van Krevelen

O principal mecanismo proposto para reações de desidrogenação oxidativa por óxidos redutíveis é o de Mars-van Krevelen (MARS; VAN KREVELEN, 1954). Este mecanismo sugere que os átomos de oxigênio presentes no catalisador são primeiramente ativados e transformados em moléculas de oxigênio de rede para então participar da reação. Pelo fato de todas as reações de oxidação serem reações do tipo redox, alguns autores erroneamente se referem a este mecanismo como modelo Redox, mesmo que o modelo de redox em questão não contenha a ativação e transformação dos átomos de oxigênio (DOORNKAMP; PONEC, 2000). As moléculas de oxigênio são desorvidas junto com os produtos, na forma de água e, após a reação, estes sítios vazios podem ser reabastecidos por uma fonte de oxigênio, prolongando a vida útil do catalisador e aumentando seu rendimento. Assim, reações de desidrogenação realizadas na ausência de agentes oxidantes tendem a apresentar baixo rendimento, devido à baixa disponibilidade de oxigênio na rede cristalina para reagir. Além disso, a disponibilidade de oxigênio afeta diretamente a taxa de reação. De acordo com este mecanismo, etano adsorvido reage somente com oxigênio de rede, enquanto o metal reduzido reage com o oxidante já dissociado (ALAMDARI; KARIMZADEH; ABBASIZADEH, 2019). Estes passos são descritos a seguir, para o caso de uma corrente gasosa de CO₂ ser utilizada na alimentação.

1. O oxigênio de rede reage com o etano (Reação 17), formando eteno e gerando uma vacância, reduzindo o catalisador e ocasionando na formação da olefina correspondente e água.

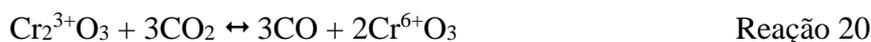


2. As espécies de oxigênio presentes no *bulk* do catalisador migram até a superfície e regeneram o átomo perdido na rede (Reação 18). Por sua vez, o CO₂ presente na mistura é adsorvido, regenerando o sítio vazio no qual houve a migração e reoxidando o catalisador, enquanto o monóxido de carbono gerado é desorvido como produto.



A situação descrita acima pôde ser observada nos trabalhos de Rahmani; Haghighi; Mohammadkhani, (2017) e Chen; Bell; Iglesia, (2002). O primeiro avaliou catalisadores com diferentes teores de cromo suportados na zeólita ZSM-5 em meio contendo CO₂ como oxidante. Um ciclo redox foi proposto, no qual, inicialmente, Cr⁶⁺

seria reduzido para Cr^{3+} pelo etano (Reação 19), gerando etileno e água. Por sua vez, o CO_2 reoxidaria as partículas de cromo ao seu estado original (Reação 20), gerando CO e fechando o ciclo.



3.11 Mecanismos de LHHW e Eley-Rideal

O mecanismo de Langmuir (LANGMUIR, 1922) foi o primeiro proposto para explicar dados cinéticos, porém só adquiriu a forma atual mais de vinte anos após sua primeira proposição em 1922, quando ficou conhecido como modelo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson, ou LHHW. Apesar de possuir algumas limitações, este modelo ainda é amplamente utilizado para prever o comportamento de reações catalíticas. Essas limitações se referem à consideração de que todos os sítios ativos são iguais e sem interação entre si e que o calor de adsorção é igual em todos os sítios (SANTER, 2017). Em casos de sítios simples, somente o sítio em que o reagente foi adsorvido participa da reação. No caso de sítios duplos, o reagente adsorvido interage com outro sítio, vazio ou ocupado, para formar o produto. O segundo caso é exemplificado pelas Reações 21-24 onde A e B representam os reagentes, C representa o produto e S representa um sítio vazio, enquanto os subíndices (g) e (ads) representam a fase gasosa e o componente adsorvido, respectivamente.



As hipóteses propostas pelo modelo são as seguintes (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 2007; SANTER, 2017):

1. Os compostos adsorvidos estão ligados à superfície em sítios ativos fixos, sem mobilidade e sem interação entre as moléculas adsorvidas.
2. Cada sítio ativo só pode acomodar uma molécula por vez, ou seja, considera-se somente uma camada de moléculas adsorvidas.
3. O número de sítios ativos é finito.

4. O calor de adsorção é igual em todos os sítios e independe de o sítio estar ocupado ou não.

O modelo de LHHW considera que todas as etapas estão em equilíbrio termodinâmico, com exceção da etapa limitante e é a determinação experimental desta etapa que será responsável pela definição das equações matemáticas que serão utilizadas.

Por outro lado, o modelo proposto por Eley-Rideal (ELEY; RIDEAL, 1941; SANTER, 2017) difere do modelo de LLHW ao considerar que um dos reagentes não será adsorvido na superfície catalítica, mas sim reagirá ainda na fase gasosa com outra molécula adsorvida. Da mesma maneira, a determinação da etapa limitante é fundamental para a determinação das equações matemáticas que serão utilizadas. Este comportamento é ilustrado pelas Reações 24-26.



A distinção entre os dois modelos nem sempre é fácil, podendo inclusive ocorrer uma competição entre ambos os mecanismos, a depender da composição do catalisador a ser utilizado e das condições de reação, tais como composição e temperatura (WANG *et al.*, 2013).

3.12 Catalisadores utilizados na desidrogenação oxidativa de etano com CO₂

A definição de um catalisador eficiente leva em conta alguns aspectos principais, como a atividade e seletividade, além da estabilidade. No caso de catalisadores que participam de um ciclo redox, a força da ligação metal-oxigênio é determinante para a obtenção de um alto rendimento. Se esta ligação for fraca, o catalisador será ativo, porém não seletivo, pois vários processos de oxidação podem ocorrer. Por outro lado, quando esta ligação é forte, o catalisador perderá parte de sua atividade, porém terá um aumento expressivo em sua seletividade. Especificamente à obtenção de olefinas, é importante que a ligação C-H seja mais difícil de romper nos produtos do que nos reagentes, para evitar que reações secundárias ocorram. Batiot; Hodnett, (1996), estudaram diferentes reações catalíticas, desde desidrogenações oxidativas a oxidação de diferentes aldeídos e encontraram uma correlação entre a seletividade e a diferença entre as entalpias de dissociação da ligação mais fraca C-H ou C-C nos reagentes e nos produtos, ou seja, $\Delta H^{\circ}_{C-H(R)} - \Delta H^{\circ}_{C-H \text{ ou } C-C (P)}$. De acordo com esta correlação, caso esta diferença seja menor

que 30 kJ/mol, se observará uma elevada seletividade em todas as conversões. Porém, para casos em que esta diferença ultrapasse 70 kJ/mol, uma baixa seletividade será observada para o produto desejado (GÄRTNER; VANVEEN; LERCHER, 2013).

Grasselli (2003), propõe uma lista de sete princípios necessários à obtenção de catalisadores seletivos em reações oxidativas. Quatro destes já foram mencionados anteriormente: a existência de átomos de oxigênios de rede e a sua importância como agente oxidante; a força da ligação metal-oxigênio e as suas implicações na atividade e seletividade do catalisador; a capacidade do óxido presente passar pelo ciclo redox, através do mecanismo de Mars-van Krevelen; e a multifuncionalidade dos sítios ativos. O quinto princípio é uma “Estrutura Hospedeira”, onde a estrutura do catalisador deve ser capaz de acomodar as vacâncias geradas durante a reação sem entrar em colapso, além de ser capaz de prover um ambiente em que a troca de elétrons e a difusão do oxigênio de rede seja rápida. O sexto princípio se refere ao “Isolamento dos sítios ativos”, de acordo com o qual os átomos reativos de oxigênio de rede devem estar espaçados entre si, em diferentes grupos, admitindo-se a existência de valores ótimos de átomos presentes nestes grupos. Em paralelo, um baixo número de coordenação também aumenta a seletividade ao eteno, visto que um número alto facilita a inserção de moléculas de oxigênio no catalisador e, conseqüentemente, a formação de produtos contendo oxigênio por reações de oxidação parciais. O sétimo e último princípio consiste na “Cooperação entre fases”, que se refere à presença de diversas fases na estrutura catalítica que realizam diferentes funções durante a reação. Enquanto alguns sítios são responsáveis pela reação propriamente dita, outros podem ser responsáveis pela reoxidação destes sítios, por exemplo. Um caso atípico pode ser encontrado nos catalisadores mistos compostos por MoVTeNb, em que a fase cristalina M1 é extremamente ativa e seletiva, enquanto a fase hexagonal M2 é praticamente inativa (VALENTE; ARMENDÁRIZ-HERRERA; QUINTANA-SOLÓRZANO, 2018). Ainda assim, estes catalisadores apresentam altos valores de seletividade e atividade catalítica.

Em relação a acidez, sabe-se que esta influencia a atividade e a seletividade dos catalisadores na reação de desidrogenação do etano, pois são os sítios ácidos que ativam o substrato (GÄRTNER; VANVEEN; LERCHER, 2013), enquanto os sítios básicos são responsáveis pela ativação do CO₂ (ANSARI; PARK, 2012; SATO *et al.*, 1988). Porém, ainda existem algumas dúvidas quanto ao nível de acidez necessária nos sítios ativos. Nieto *et al.* (2014) estudaram a utilização de catalisadores de níquel na desidrogenação

oxidativa do etano e observaram que os catalisadores que apresentaram maior seletividade foram aqueles que possuíam maior acidez, porém salientando que uma acidez muito elevada pode diminuir a formação de etileno. Ao mesmo tempo, Gärtner; Vanveen; Lercher, (2013), propuseram que a presença de sítios ácidos deve ser minimizada, pelo fato de as olefinas poderem ser readsorvidas em sítios ácidos de Lewis. Concepción *et al.* (1996) observaram que catalisadores de vanádio foram mais seletivos ao eteno quando sua acidez foi aumentada, porém estes mesmos catalisadores apresentaram uma queda na seletividade quando utilizados na reação de desidrogenação oxidativa do propano e butano. Portanto, deve-se encontrar um valor de equilíbrio entre os sítios, pois um valor muito elevado de sítios ácidos pode levar à formação de coque, enquanto um valor elevado de sítios básicos pode levar a uma competição de adsorção entre o etano e o CO₂ (LEI *et al.*, 2018). Neste sentido, a estrutura cristalina do catalisador é de extrema importância, pois sabe-se que ela pode influenciar tanto as propriedades redox como as características ácido-base deste sólido (BARBIER; DUPREZ, 2014).

3.12.1 Propriedades do óxido de cromo

O óxido de cromo é bastante utilizado em reações de desidrogenação por possuir diferentes estados de oxidação, o que lhe confere uma elevada atividade catalítica. Na maioria das vezes, o óxido de cromo é suportado em materiais com grande área superficial, como os óxidos de zircônio, silício e alumínio, assim como em zeólitas. Bugrova *et al.* (2019) suportaram óxido de cromo nos óxidos de alumínio, zircônio e cério, além de um suporte misto de cério e zircônio. Observou-se que a atividade catalítica foi extremamente dependente das propriedades redox das espécies de cromo. Neste sentido, os catalisadores que apresentaram uma razão Cr⁶⁺/Cr³⁺ maior apresentaram os melhores resultados de conversão e seletividade referentes a etano e etileno, respectivamente. Além disso, a natureza do suporte também influenciou os caminhos reacionais seguidos durante o processo. O catalisador a base de alumina, por exemplo, apresentou uma razão referente a taxa de formação CO/C₂H₄ bastante próxima a 1, o que indica que a reação global de desidrogenação oxidativa (Reação 4) é a reação principal. O catalisador a base de zircônio, por outro lado, apresentou atividade catalítica semelhante, porém uma razão CO/C₂H₄ próxima a 2 a altas temperaturas, indicando a ocorrência de reações paralelas.

Na maior parte dos casos, espécies de cromo Cr⁶⁺ são consideradas os centros ativos em reações de desidrogenação (AL-AWADI *et al.*, 2019, 2020, 2021; CHENG *et*

al., 2017; DENG *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2021; NUMAN *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2024). Ao mesmo tempo, espécies Cr^{3+} foram sugeridas como sítios ativos na desidrogenação de propano (XIE *et al.*, 2019a) em catalisadores de cromo suportados em zircônio. Neste sentido, propõem-se que espécies Cr^{3+} que foram geradas pela redução de Cr^{6+} durante a reação também podem atuar como sítios ativos, enquanto que as espécies Cr^{3+} dispersas que já estavam presentes no catalisador são consideradas menos ativas (CHENG *et al.*, 2017). A grande dificuldade está então em não só maximizar a razão de espécies $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$ no catalisador fresco, como em também reoxidar as espécies Cr^{3+} reduzidas ao seu estado original Cr^{6+} , pois é justamente o processo de reoxidação das espécies Cr^{3+} que irá recuperar as espécies de oxigênio de rede. O trabalho de Weckhuysen; Wachs (1996) identificou duas espécies de cromo diferentes, denominadas “isoladas” e “poliméricas”, que foram então denominadas de “duras” e “suaves”, respectivamente, por Baek *et al.* (2012). As espécies suaves possuíam baixa interação com o suporte, no caso uma sílica mesoporosa, e apresentaram uma maior facilidade tanto para serem reduzidas a Cr^{3+} , como para serem reoxidadas a Cr^{6+} , o que conferiu ao catalisador que possuía maior quantidade de espécies suaves uma maior atividade catalítica.

3.12.2 Propriedades do óxido de ferro

Em reações de desidrogenação, o óxido de ferro é comumente suportado em conjunto com outro metal, a fim de se aproveitar as vantagens de um catalisador bimetalico. Desta maneira, um dos metais seria responsável por romper a ligação C-H do etano e produzir etileno e água, enquanto o outro dissociaria a molécula de CO_2 em CO e espécies de oxigênio de rede (GOMEZ *et al.*, 2019). Catalisadores bimetalicos de ferro e cromo suportados em óxido de zircônio foram avaliados por Deng *et al.* (2009). Os catalisadores foram sintetizados através de dois métodos diferentes de síntese, de co-precipitação e co-precipitação seguido da impregnação do óxido de cromo, sendo o segundo método o que apresentou melhores resultados catalíticos. As análises realizadas indicaram que os sítios de cromo foram os sítios ativos para a reação de desidrogenação, enquanto a reação de deslocamento água-gás reversa ocorreu nos sítios de ferro, que foram reduzidos de Fe_2O_3 para Fe_3O_4 .

Theofanidis *et al.* (2020) avaliaram a atividade catalítica de suportes mistos de NiMgZr na reação de desidrogenação oxidativa do etano. Verificou-se que, nas condições reacionais utilizadas e após um tempo de 40 minutos, o suporte apresentava baixas

conversões baixas de etano e CO₂, próximas a 3%. Ao adicionarem o óxido de ferro, as conversões aumentaram significativamente, o que foi explicado devido a existência de uma interface Ni-FeOx seletiva a produção de etileno, capaz de tanto romper a ligação C-H como preservar a ligação C-C (GOMEZ *et al.*, 2019). Por fim, o catalisador pós reação apresentou um aumento de cátions Fe²⁺ na superfície, devido ao ciclo redox que ocorreu durante a reação.

A liga FeNi também foi identificada como benéfica em reações de desidrogenação nos trabalhos de Gomez *et al.* (2018), Myint *et al.* (2016b), Raseale *et al.* (2021) e Yan *et al.* (2018). Estes trabalhos possuem em comum o fato de que os melhores resultados referentes a conversão de etano e seletividade de etileno foram obtidos quando o teor de ferro era predominante, entre 3 e 5 vezes maior que o teor de níquel em proporções atômicas. Nos casos em que o teor de níquel era mais elevado, as conversões de etano e CO₂ aumentaram, porém os caminhos reacionais foram alterados. Este fato foi explicado pela maior presença de níquel no sistema, capaz de romper igualmente as ligações C-H e C-C da molécula de etano, gerando ao mesmo tempo etileno e gás de síntese. Assim, verificou-se que, apesar de não suprimir totalmente a reação de desidrogenação (Reação 4), a reação de reforma a seco do etano (Reação 8) tornou-se mais proeminente no sistema.

No sentido contrário, o trabalho o de Guo *et al.* (2021) também investigou a liga FeNi, porém não foi observado nenhum efeito benéfico quando a razão Fe/Ni aumentou (neste trabalho foram utilizadas razões mássicas, mas como as massas molares de ferro e níquel são bastante similares, a razão mássica pode ser aproximada à razão atômica). Foi observado que os catalisadores com maior teor de ferro apresentavam uma seletividade inicial ao etileno elevada, enquanto os catalisadores com menor teor apresentavam uma seletividade inicial baixa, porém alcançaram os mesmos valores de seletividade conforme a reação ocorria. Após um período de 9,5h, resultados similares de conversão e seletividade foram encontrados para razões Fe/Ni de 0,25/1, 3/1 e até 6/1. Estes resultados não invalidam a importância da interface Ni-FeOx em reações de desidrogenação, porém demonstram que há outros parâmetros que podem influenciar o comportamento do sistema, como a natureza ácida do suporte, o tamanho de partícula do níquel, que será discutido na próxima seção, assim como a razão Fe³⁺/(Fe²⁺ + Fe³⁺), mencionada no mesmo trabalho.

3.12.3 Propriedades do óxido de níquel

Diversos estudos demonstraram que o óxido de níquel apresenta alta atividade catalítica, porém baixa seletividade ao eteno quando utilizado sozinho (DELGADO *et al.*, 2019; SKOUFA; HERACLEOUS; LEMONIDOU, 2015). Esta baixa seletividade se deve ao fato de o óxido de níquel possuir uma grande concentração de espécies de oxigênio eletrofílicas, decorrente da existência de um alto número de vacâncias catiônicas na sua superfície (COX, 1992). Espécies de oxigênio eletrofílicas contêm espécies adsorvidas, na forma de O_2^- e O_2^{2-} , ou espécies que possuem deficiência de elétrons, na forma de O^- . Sabe-se que estas atacam átomos de elevada densidade, como é o caso de átomos que formam ligações C=C, atacando assim a olefina formada e gerando produtos de degradação na forma de CO_x . Já espécies nucleofílicas de oxigênio estão relacionadas a ligações metal-oxigênio do tipo M=O ou M-O-M, na forma O^{2-} , e possuem um papel determinante para a oxidação seletiva das parafinas, sendo responsáveis pela oxidação parcial do substrato, gerando a olefina desejada e água (ALAMDARI; KARIMZADEH; ABBASIZADEH, 2019; NAJARI *et al.*, 2021). Logo, a fim de se aumentar a seletividade deste óxido, é necessário adicionar à sua matriz metais que sejam capazes de preencher as vacâncias catiônicas existentes e/ou substituir os íons de níquel por outros, de maior valência, criando uma carga positiva em excesso na superfície do óxido e diminuindo a quantidade de espécies eletrofílicas O^- , o que o fará agir como um ácido de Lewis forte (HERACLEOUS; LEMONIDOU, 2006; NAJARI *et al.*, 2021; SOLSONA *et al.*, 2011). Como exemplo, Zhou *et al.*, (2013) dopou óxido de níquel com gadolínio e observaram uma maior concentração de espécies O^{2-} , ocasionando em uma maior conversão de etano.

Por outro lado, Zhou *et al.* (2020) encontrou uma relação positiva entre a quantidade de íons Ni^{+3} e seletividade ao etileno, ao utilizar N_2O como oxidante. O autor propõe que espécies eletrofílicas de oxigênio podem ser benéficas a seletividade ao etileno, desde que estas espécies estejam isoladas umas das outras. Desta maneira, elas seriam responsáveis pela primeira cisão da ligação C-H, porém não levariam a subsequentes oxidações do eteno formado.

Em relação as espécies de oxigênio eletrofílicas, Grabowski (2006) destacou que não havia um consenso à época acerca de quais espécies seriam de fato responsáveis pela primeira cisão C-H, se eram as nucleofílicas ou as eletrofílicas. O trabalho de Zhou *et al.* (2020) não faz nenhum comentário sobre a força das espécies de oxigênio eletrofílicas, porém afirma que elas devem estar isoladas entre si. Ao mesmo tempo, o trabalho de Guo

et al. (2021), que faz uso da interface Ni-FeOx, distingue as espécies de oxigênio eletrofílicas entre fortes, que produzem primariamente CO, e fracas, com maior seletividade a produção de etileno. Assim, ainda que não haja um consenso, propõem-se aqui que espécies eletrofílicas de oxigênio podem ser benéficas a produção de etileno, desde que atingidas certas condições.

Delgado *et al.* (2019) e Solsona *et al.* (2016a) encontraram uma relação inversamente proporcional entre redutibilidade e seletividade, em catalisadores de níquel suportados em óxidos de titânio e silício e em uma sílica porosa, respectivamente. Desta maneira, os catalisadores menos redutíveis apresentaram maior seletividade à produção de eteno. Sabe-se que o processo de redução do óxido de níquel ocorre da seguinte maneira (DELGADO *et al.*, 2019): $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{\delta+} \rightarrow Ni^{\circ}$, sendo δ um estado intermediário. Assim, deve-se evitar a oxidação do óxido de níquel a níquel metálico, visto que este metal é altamente ativo em reações de reforma de hidrocarbonetos (WANG *et al.*, 2020). Ao mesmo tempo, uma baixa concentração de Ni^{3+} favorece a produção de etano via rota de desidrogenação oxidativa, enquanto uma alta concentração de Ni^{3+} favorece a oxidação dos hidrocarbonetos (ABDELBAKI *et al.*, 2023).

Observou-se também que o tamanho de partícula do níquel é muito importante, e que catalisadores com tamanhos de partícula menores apresentaram maior rendimento de eteno (SANCHIS *et al.*, 2017; SOLSONA *et al.*, 2016b). Outro dado importante a se destacar é a baixa capacidade dos sítios de níquel de decompor o etileno formado, demonstrado por Solsona *et al.* (2016a). Neste trabalho, o autor avaliou catalisadores de níquel em diferentes conversões e estes mantiveram a seletividade constante, em intervalos de temperatura entre 300 e 500 °C.

Por fim, o metal adicionado ao óxido de níquel também deve ser capaz de preencher as diversas vacâncias catiônicas presentes na superfície deste óxido ou, caso o níquel seja suportado em outro material, o suporte deve possuir elevada área superficial, promovendo uma excelente dispersão para as partículas de níquel (BARBIER; DUPREZ, 2014; DELGADO *et al.*, 2019; DURÁN-PÉREZ; RIVERA DE LA CRUZ; CASTILLO-ARAIZA, 2023; SANCHIS *et al.*, 2017; SOLSONA *et al.*, 2012a).

3.13 Comentários finais

Este capítulo teve como objetivo revisar os estudos existentes na literatura a respeito da desidrogenação oxidativa de etano, demonstrando não só a importância desta

reação, como também a sua viabilidade industrial, desde que atingidos alguns requisitos competitivos de mercado. Enumerou-se as vantagens de se utilizar CO₂ como fonte oxidativa, além de se sugerir usos para o monóxido de carbono gerado como subproduto. O comportamento termodinâmico e os modelos cinéticos mais conhecidos para esta reação foram apresentados e discutidos, assim como os catalisadores mais utilizados e as suas características desejadas. Assim, o presente trabalho foi dividido em duas partes.

A primeira parte foi destinada para a síntese e avaliação dos catalisadores. Desta maneira, os catalisadores foram caracterizados e avaliados na reação de desidrogenação do etano. Dois sistemas catalíticos foram estudados: óxido de cromo suportado em γ -alumina e óxidos mistos de ferro e níquel suportados em γ -alumina. O estudo realizado no catalisador a base de cromo avaliou o efeito da presença de CO₂ na corrente gasosa, distinguindo os caminhos reacionais seguidos e a taxa de desativação encontrada na ausência ou presente do oxidante. O estudo seguinte avaliou o efeito da relação Fe/Ni na atividade catalítica, variando a relação óxido/óxido. A γ -alumina foi escolhida devido a suas excelentes propriedades de interação metal-suporte, acarretando tamanhos de partícula menores e, conseqüentemente, melhor dispersão.

Na segunda parte, o catalisador 7.5Fe2.5Ni/Al (7.5% de ferro e 2.5% de níquel suportado em γ -alumina) foi novamente avaliado, desta vez para a realização de estudos cinéticos. Este catalisador foi escolhido devido a sua elevada estabilidade e valores médios de conversão. Realizou-se um planejamento experimental variando a temperatura de reação, a massa de catalisador e as pressões parciais de entrada de etano e CO₂, com o intuito de se determinar a influência de cada parâmetro nos resultados obtidos, assim como a existência de correlações entre eles. Os diferentes mecanismos previamente mencionados foram testados, a fim de se determinar qual deles é o mais provável de estar ocorrendo nas condições trabalhadas.

4 REFÊRENCIAS

- ABDELBAKI, Y. et al. Predicting the catalytic performance of Nb-doped nickel oxide catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane by knowing their electrochemical properties. **Journal of Catalysis**, v. 420, p. 9–22, 1 abr. 2023.
- ADAMS, C. R.; JENNINGS, T. J. Catalytic oxidations with sulfur dioxide. II. Alkylaromatics. **Journal of Catalysis**, v. 17, n. 2, p. 157–177, 1 maio 1970.
- AGOURAM, S. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane: A study over the structure and robustness of Ni-W-O catalysts. **Fuel Processing Technology**, v. 119, p. 105–113, 2014.
- AL-AWADI, A. S. et al. Impact of precursor sequence of addition for one-pot synthesis of Cr-MCM-41 catalyst nanoparticles to enhance ethane oxidative dehydrogenation with carbon dioxide. **Ceramics International**, v. 45, n. 1, p. 1125–1134, 1 jan. 2019.
- AL-AWADI, A. S. et al. Synthesis, Characterization and Catalytic Evaluation of Chromium Oxide Deposited on Titania–Silica Mesoporous Nanocomposite for the Ethane Dehydrogenation with CO₂. **Crystals**, v. 10, n. 4, p. 322, 20 abr. 2020.
- AL-AWADI, A. S. et al. Mesoporous Organo-Silica Supported Chromium Oxide Catalyst for Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene with CO₂. **Catalysts**, v. 11, n. 5, p. 642, 18 maio 2021.
- AL-MAMOORI, A. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene in an integrated CO₂ capture-utilization process. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 278, p. 119329, 5 dez. 2020.
- ALAMDARI, A.; KARIMZADEH, R.; ABBASIZADEH, S. Present state of the art of and outlook on oxidative dehydrogenation of ethane: catalysts and mechanisms. **Reviews in Chemical Engineering**, p. 52, 15 ago. 2019.
- ALVARADO-CAMACHO, C. et al. Toward the Industrial Exploitation of the Oxidative Dehydrogenation of Ethane over a NiO-SnO₂-Based Catalyst: Regime, Parametric Sensitivity, and Optimization Analysis. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 62, n. 27, p. 10342–10357, 12 jul. 2023.
- AMGHIZAR, I. et al. New Trends in Olefin Production. **Engineering**, v. 3, n. 2, p. 171–178, 1 abr. 2017.
- ANDRADE, M. DE F. et al. Air quality in the megacity of São Paulo: Evolution over the last 30 years and future perspectives. **Atmospheric Environment**, v. 159, p. 66–82, jun. 2017.

ANSARI, M. B.; PARK, S. E. Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis. **Energy and Environmental Science**, v. 5, n. 11, p. 9419–9437, 18 nov. 2012.

BADSTUBE, T. et al. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide on alkali-promoted Fe/active carbon catalysts. **Catalysis Letters**, v. 55, n. 3–4, p. 169–172, 1998.

BAEK, J. et al. Preparation of Highly Dispersed Chromium Oxide Catalysts Supported on Mesoporous Silica for the Oxidative Dehydrogenation of Propane Using CO₂ : Insight into the Nature of Catalytically Active Chromium Sites. **ACS Catalysis**, v. 2, n. 9, p. 1893–1903, 7 set. 2012.

BAERNS, M.; BUYEVSKAYA, O. Simple chemical processes based on low molecular-mass alkanes as chemical feedstocks. **Catalysis Today**, v. 45, n. 1–4, p. 13–22, 19 out. 1998.

BAKHTYARI, A. et al. Simultaneous production of ethylene and hydrogen through carbon-dioxide-assisted conversion of ethane over cobalt-molybdenum catalysts. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 47, p. 101499, 1 maio 2021.

BALLARINI, A. D. et al. Characterization and behaviour of pt catalysts supported on basic materials in dry reforming of methane. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. 1, p. 275–284, 15 jul. 2019.

BARBIER, J.; DUPREZ, D. Oxidation of CO and Hydrocarbons in Exhaust Gas Treatments. In: DUPREZ, D.; CAVANI, F. (Eds.). . **Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis**. London: IMPERIAL COLLEGE PRESS, 2014. p. 1–24.

BASU, B.; KUNZRU, D. Catalytic Pyrolysis of Naphtha. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 31, n. 1, p. 146–155, 1992.

BATIOT, C.; HODNETT, B. K. The role of reactant and product bond energies in determining limitations to selective catalytic oxidations. **Applied Catalysis A: General**, v. 137, n. 1, p. 179–191, 1996.

BERTELLA, F. et al. Insights into the Promotion with Ru of Co/TiO₂ Fischer–Tropsch Catalysts: An In Situ Spectroscopic Study. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 11, p. 6042–6057, 2020.

BIKBAEVA, V. et al. A low carbon route to ethylene: Ethane oxidative dehydrogenation with CO₂ on embryonic zeolite supported Mo-carbide catalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 320, p. 122011, 1 jan. 2023.

BNDES. Rio Polímeros a ser inaugurado amanhã, recebe financiamento de R\$ 680 milhões do BNDES. Disponível em:

<https://www.bndes.gov.br/wps/portal/site/home/imprensa/noticias/conteudo/20050622_not154_05>. Acesso em: 22 abr. 2020.

BOTELLA, P. Selective oxidative dehydrogenation of ethane on MoVTaNbO mixed metal oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 225, n. 2, p. 428–438, jul. 2004.

BP. **BP Statistical Review of World Energy**, 2019.

BUGROVA, T. A. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over CrOx catalysts supported on Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂ and CexZr1-xO₂. **Catalysis Today**, v. 333, p. 71–80, 22 ago. 2019.

CASSADY, S. J. et al. The thermal decomposition of ethane. **Fuel**, v. 268, p. 117409, 15 maio 2020.

CHANG, J. S.; PARK, S. E.; PARK, M. S. Beneficial Effect of Carbon Dioxide in Dehydrogenation of Ethylbenzene to Styrene over Zeolite-Supported Iron Oxide Catalyst. **Chemistry Letters**, p. 1123–1124, 1997.

CHE-GALICIA, G. et al. Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTaNbO/TiO₂ catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 280, p. 682–694, 15 nov. 2015.

CHEN, K.; BELL, A. T.; IGLESIA, E. The relationship between the electronic and redox properties of dispersed metal oxides and their turnover rates in oxidative dehydrogenation reactions. **Journal of Catalysis**, v. 209, n. 1, p. 35–42, 2002.

CHEN, W. H.; CHEN, C. Y. Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review. **Applied Energy**, v. 258, p. 114078, 15 jan. 2020.

CHEN, Y. et al. Ethylene production: process design, techno-economic and life-cycle assessments. **Green Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 2903–2911, 4 mar. 2024.

CHEN, Y.; YAN, B.; CHENG, Y. State-of-the-Art Review of Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over MoVNbTeO_x Catalysts. **Catalysts**, v. 13, n. 1, p. 1–28, 2023.

CHENG, Y. et al. Cr/ZSM-5 for ethane dehydrogenation: Enhanced catalytic activity through surface silanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 532, p. 111–119, 25 fev. 2017.

CHENG, Y. et al. Ga₂O₃/NaZSM-5 for C₂H₆ dehydrogenation in the presence of CO₂: Conjugated effect of silanol. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 268, p. 235–242, 15 set. 2018.

CONCEPCIÓN, P. et al. On the influence of the acid-base character of catalysts on the

oxidative dehydrogenation of alkanes. **Topics in Catalysis**, v. 3, n. 3–4, p. 451–460, 1996.

COX, P. A. **Transition Metal Oxides: An Introduction to Their Electronic Structure and Properties**. New York: Oxford University, 1992.

DA ROS, S. et al. Microkinetic analysis of ethanol to 1,3-butadiene reactions over MgO-SiO₂ catalysts based on characterization of experimental fluctuations. **Chemical Engineering Journal**, v. 308, p. 988–1000, 15 jan. 2017.

DA ROS, S.; SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. Parameter Estimation and Statistical Methods. **Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering**, p. 1–21, 2017.

DELGADO, D. et al. Redox and Catalytic Properties of Promoted NiO Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 45, p. 25132–25142, 2017.

DELGADO, D. et al. Support effects on NiO-based catalysts for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane. **Catalysis Today**, v. 333, n. May 2018, p. 10–16, 5 jul. 2019.

DENG, S. et al. Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene with CO₂ over Fe–Cr/ZrO₂ Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 16, p. 7561–7566, 19 ago. 2009.

DENG, Z. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over silica molecular sieves supported chromium oxides: Pore size effect. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 34, p. 77–86, 30 ago. 2020.

DOORNKAMP, C.; PONEC, V. The universal character of the Mars and Van Krevelen mechanism. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 162, n. 1–2, p. 19–32, 20 nov. 2000.

DURÁN-PÉREZ, J. F.; RIVERA DE LA CRUZ, J. G.; CASTILLO-ARAIZA, C. O. Elucidating Selective and Total Oxidation Elementary Reactions over a Ni-Based Catalyst for Sustainable Ethylene Production via Oxidative Dehydrogenation of Ethane: Microkinetic Analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 470, p. 143939, 15 ago. 2023.

ELBADAWI, A. H. et al. Phenomenologically based kinetics of ODH of ethane to ethylene using lattice oxygen of VO_x/Al₂O₃–ZrO₂ catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 117, p. 733–745, 1 jan. 2017.

ELEY, D. D.; RIDEAL, E. K. The catalysis of the parahydrogen conversion by tungsten. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical**

Sciences, v. 178, n. 975, p. 429–451, 1941.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Panorama do Refino e da Petroquímica no Brasil**, 2018.

FERNÁNDEZ-GARCÍA, M.; RODRIGUEZ, J. A. Metal Oxide Nanoparticles. **Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry**, 2011.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FONSECA, H. C. et al. Partial oxidation of methane over lanthana-supported catalysts derived from perovskites. **Catalysis Today**, v. 344, p. 212–226, 15 mar. 2020.

FRANCESCHINI, G. DO N. et al. Spectroscopic insights into the role of CO₂ on the nature of Cr species in a CrO_x/Al₂O₃ catalysts during ethane dehydrogenation with CO₂. **Applied Catalysis A: General**, v. 661, p. 119260, 5 jul. 2023.

FRIDMAN, V. Z.; XING, R. Deactivation Studies of the CrO_x/Al₂O₃ Dehydrogenation Catalysts under Cyclic Redox Conditions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 56, n. 28, p. 7937–7947, 19 jul. 2017.

GÄRTNER, C. A.; VANVEEN, A. C.; LERCHER, J. A. Oxidative dehydrogenation of ethane: Common principles and mechanistic aspects. **ChemCatChem**, v. 5, n. 11, p. 3196–3217, 1 nov. 2013.

GERZELIEV, I. M. et al. Thermodynamic and quantum-chemical study of the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. **Petroleum Chemistry**, v. 55, n. 2, p. 146–153, 2015.

GOMEZ, E. et al. Combining CO₂ reduction with propane oxidative dehydrogenation over bimetallic catalysts. **Nature Communications** 2018 9:1, v. 9, n. 1, p. 1–6, 11 abr. 2018.

GOMEZ, E. et al. Carbon dioxide reduction in tandem with light-alkane dehydrogenation. **Nature Reviews Chemistry**, v. 3, n. 11, p. 638–649, 10 set. 2019.

GRABOWSKI, R. Kinetics of oxidative dehydrogenation of C₂-C₃ alkanes on oxide catalysts. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 48, n. 2, p. 199–268, 2006.

GRABOWSKI, R.; SŁOCZYŃSKI, J. Kinetics of oxidative dehydrogenation of propane and ethane on VO_x/SiO₂ pure and with potassium additive. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 44, n. 10, p. 1082–1093, 2005.

GRASSELLI, R. K. Fundamental Principles of Selective Heterogeneous Oxidation Catalysis. **ChemInform**, v. 34, n. 20, p. 79–88, 2003.

GUO, M. et al. Unveiling the Role of Active Oxygen Species in Oxidative

Dehydrogenation of Ethane with CO₂ over NiFe/CeO₂. **ChemCatChem**, v. 13, n. 13, p. 3119–3131, 7 jul. 2021.

GUPTA, R. et al. Biochemical conversion of CO₂ in fuels and chemicals: status, innovation, and industrial aspects. **Biomass Conversion and Biorefinery** 2022 14:3, v. 14, n. 3, p. 3007–3030, 16 mar. 2022.

HANIFA, M. et al. A review on CO₂ capture and sequestration in the construction industry: Emerging approaches and commercialised technologies. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 67, p. 102292, 1 jan. 2023.

HERACLEOUS, E.; LEMONIDOU, A. Ni–Nb–O mixed oxides as highly active and selective catalysts for ethene production via ethane oxidative dehydrogenation. Part I: Characterization and catalytic performance. **Journal of Catalysis**, v. 237, n. 1, p. 162–174, 1 jan. 2006.

HERACLEOUS, E.; LEMONIDOU, A. A. Homogeneous and heterogeneous pathways of ethane oxidative and non-oxidative dehydrogenation studied by temperature-programmed reaction. **Applied Catalysis A: General**, v. 269, n. 1–2, p. 123–135, 18 ago. 2004.

IVARS-BARCELÓ, F. et al. Enhancement of ethylene production by alkali metal doping of MoVSb mixed oxide catalyst for ethane oxidative dehydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 660, p. 119200, 25 jun. 2023.

JEONG, M. H. et al. Successive reduction-oxidation activity of FeO_x/TiO₂ for dehydrogenation of ethane and subsequent CO₂ activation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 270, p. 118887, 5 ago. 2020.

KONDRATENKO, E. V.; CHERIAN, M.; BAERNS, M. Oxidative dehydrogenation of propane over differently structured vanadia-based catalysts in the presence of O₂ and N₂O. **Catalysis Today**, v. 112, n. 1–4, p. 60–63, 15 mar. 2006.

KUNG, H. H. Oxidative Dehydrogenation of Light (C₂ to C₄) Alkanes. **Advances in Catalysis**, v. 40, n. C, p. 1–38, 1994.

L.C. PEREIRA, A. et al. Effect of cobalt on the activity of iron-based catalysts in water gas shift reaction. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 167, p. 225–230, 1 jan. 2007.

LANGMUIR, I. The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions 2CO + O₂ = 2CO₂ and 2H₂ + O₂ = 2H₂O. **Transactions of the Faraday Society**, v. 17, n. 17, p. 621, 1922.

LEI, T. QI et al. Silica-doped TiO₂ as support of gallium oxide for dehydrogenation of

ethane with CO₂. **Fuel Processing Technology**, v. 177, p. 246–254, 1 ago. 2018.

LI, G. et al. Oxidative dehydrogenation of light alkanes with carbon dioxide. **Green Chemistry**, v. 23, n. 2, p. 689–707, 1 fev. 2021.

LI, X. et al. Improved Catalytic Performance of Ethane Dehydrogenation in the Presence of CO₂ over Zr-Promoted Cr/SiO₂. **ACS Omega**, v. 4, n. 27, p. 22562–22573, 31 dez. 2019.

LIMA, D. S.; PEREZ-LOPEZ, O. W. Oxidative coupling of methane to light olefins using waste eggshell as catalyst. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 116, p. 107928, 1 jun. 2020.

LIU, P. et al. Recent progress in Cr-based catalysts for oxidative dehydrogenation of light alkanes by employing CO₂ as a soft oxidant. **Clean Energy**, v. 5, n. 4, p. 623–633, 1 dez. 2021.

LUO, L. et al. Evolution of iron species for promoting the catalytic performance of FeZSM-5 in phenol oxidation. **RSC Advances**, v. 6, n. 39, p. 32789–32797, 2016.

LUSTOSA, G. **Braskem (BRKM3): Produção de eteno cai levemente no 4º trimestre**. Disponível em: <<https://trademap.com.br/agencia/mercados/braskem-brkm5-producao-no-brasil-cai-no-4o-trimestre-mas-exportacoes-sobem>>. Acesso em: 9 maio. 2023.

MARS, P.; VAN KREVELEN, D. W. Oxidations carried out by means of vanadium oxide catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 3, p. 41–59, 1 jan. 1954.

MENG, X. et al. Influence of the Au-Ti Active Site of the Titanosilicate MWW Zeolite on the Catalytic Activity of Ethane Dehydrogenation in the Presence of O₂. **Langmuir**, v. 39, n. 12, p. 4427–4438, 28 mar. 2023.

MIMURA, N. et al. Dehydrogenation of ethylbenzene over iron oxide-based catalyst in the presence of carbon dioxide. **Catalysis Today**, v. 45, n. 1–4, p. 61–64, 19 out. 1998.

MISHANIN, I. I. et al. Formation of active phases of Fe/C, Cr/C and Fe–Cr/C catalysts in oxidative dehydrogenation of ethane. **Mendeleev Communications**, v. 33, n. 3, p. 422–424, 1 maio 2023.

MIZUNO, T. et al. Effects of the FCC catalyst binder type on propylene production during catalytic cracking of VGO. **Applied Catalysis A: General**, v. 661, p. 119214, 5 jul. 2023.

MUKHERJEE, D.; PARK, S. E.; REDDY, B. M. CO₂ as a soft oxidant for oxidative dehydrogenation reaction: An eco benign process for industry. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 16, p. 301–312, 2016.

MUÑOZ, I.; WEIDEMA, B. P. Ethylene and propylene production from steam cracking

in Europe: a consequential perspective. **International Journal of Life Cycle Assessment**, p. 1–14, 13 fev. 2024.

MURZIN, D. Y.; SALMI, T. **Catalytic Kinetics Chemistry and Engineering**. 2. ed. [s.l.] Elsevier, 2016.

MYINT, M. N. Z. et al. Reforming and oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ as a soft oxidant over bimetallic catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 343, p. 168–177, 1 nov. 2016.

NAJARI, S. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane: catalytic and mechanistic aspects and future trends. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 7, p. 4564–4605, 2021.

NAKAGAWA, K. et al. Promoting effect of carbon dioxide on the dehydrogenation and aromatization of ethane over gallium-loaded catalysts. **Catalysis Letters**, v. 64, n. 2–4, p. 215–221, 2000.

NAWAZ, Z. Light alkane dehydrogenation to light olefin technologies: A comprehensive review. **Reviews in Chemical Engineering**, v. 31, n. 5, p. 413–436, 2015.

NIETO, J. M. L. et al. Promoted NiO catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. **Topics in Catalysis**, v. 57, n. 14, p. 1248–1255, 2014.

NUMAN, M. et al. Ethane Dehydrogenation with CO₂ as a soft oxidant over a Cr-TUD-1 catalyst. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 39, p. 101184, 1 jul. 2020.

PARK, J. L. et al. Low Temperature Oxidative Dehydrogenation of Ethane by Ce-Modified NiNb Catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 15, p. 5234–5240, 18 abr. 2018.

PEREIRA, A. L. C. et al. A comparison between the precipitation and impregnation methods for water gas shift catalysts. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 281, n. 1–2, p. 66–72, 18 fev. 2008.

PEREIRA, A. L. C. et al. Effect of the mesostructuring of the beta zeolite support on the properties of cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis. **Topics in Catalysis**, v. 54, n. 1–4, p. 179–189, 26 mar. 2011.

PHAN, T. N. et al. Mesoporous Titania as a Support of Gallium-Based Catalysts for Enhanced Ethane Dehydrogenation Performance. **Catalysis Letters**, v. 151, n. 9, p. 2748–2761, 18 set. 2021.

POLSEN, C. et al. Simulation of single-step dimethyl ether synthesis from syngas. **Energy Reports**, v. 6, p. 516–520, 1 fev. 2020.

POVARI, S. et al. Oxidative Dehydrogenation of Ethane with CO₂ over the Fe-Co/Al₂O₃ Catalyst: Experimental Data Assisted AI Models for Prediction of Ethylene Yield.

Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 62, n. 6, p. 2573–2582, 15 fev. 2023.

QUEIROZ, V. et al. Analysis of commonly used batch adsorption kinetic models derived from mass transfer-based modelling. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 53, p. 79875–79889, 1 nov. 2022.

RAHMAN, F. et al. Kinetics and mechanism of partial oxidation of ethane to ethylene and acetic acid over MoV type catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 375, n. 1, p. 17–25, 26 fev. 2010.

RAHMANI, F.; HAGHIGHI, M.; MOHAMMADKHANI, B. Enhanced dispersion of Cr nanoparticles over nanostructured ZrO₂-doped ZSM-5 used in CO₂-oxydehydrogenation of ethane. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 242, p. 34–49, 1 abr. 2017.

RASEALE, S. et al. Supported Fe x Ni y catalysts for the co-activation of CO₂ and small alkanes. **Faraday Discussions**, v. 229, n. 0, p. 208–231, 1 jun. 2021.

RESEARCH & MARKETS. **Ethylene Global Market Report 2023**. Disponível em: <<https://www.researchandmarkets.com/reports/5733833/ethylene-global-market-report>>. Acesso em: 9 maio. 2023.

REUMUTH, G. et al. Carbon monoxide intoxication: What we know. **Burns**, v. 45, n. 3, p. 526–530, 1 maio 2019.

ROCHE, P. M. **Demonstrações financeiras em 31 de dezembro de 2009 e de 2008 e parecer dos auditores independentes**, 2009.

RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. et al. Enhanced NiO Dispersion on a High Surface Area Pillared Heterostructure Covered by Niobium Leads to Optimal Behaviour in the Oxidative Dehydrogenation of Ethane. **Chemistry – A European Journal**, v. 26, n. 42, p. 9371–9381, 27 jul. 2020.

RUIZ, P.; KARELOVIC, A.; CORTÉS CORBERÁN, V. Unconventional Oxidants for Gas-Phase Oxidations. In: DUPREZ, D.; CAVANI, F. (Eds.). . **Handbook of Advanced Methods and Processes in Oxidation Catalysis: From Laboratory to Industry**. London: Imperial College Press, 2014. p. 877–920.

SADRAMELI, S. M. M. Thermal/catalytic cracking of liquid hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review II: Catalytic cracking review. **Fuel**, v. 173, p. 285–297, 1 jun. 2016.

SAGAR, T. V. et al. Selectivity Reversal in Oxidative Dehydrogenation of Ethane with CO₂ on CaO–NiO/Al₂O₃ Catalysts. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 1, p. 82–89, 2017.

SAITO, K. et al. Role of lattice oxygen of metal oxides in the dehydrogenation of

ethylbenzene under a carbon dioxide atmosphere. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n. 11, p. 3845–3854, 2010.

SANCHIS, R. et al. NiO diluted in high surface area TiO₂ as an efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation of ethane. **Applied Catalysis A: General**, v. 536, p. 18–26, 25 abr. 2017.

SANTER, R. A. VAN. **Modern Heterogeneous Catalysis: An Introduction**. 1. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2017.

SATO, S. et al. Combination of ethylbenzene dehydrogenation and carbon dioxide shift-reaction over a sodium oxide/alumina catalyst. **Applied Catalysis**, v. 37, n. C, p. 207–215, jan. 1988.

SATTLER, J. J. H. B. H. B. et al. Catalytic dehydrogenation of light alkanes on metals and metal oxides. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 20, p. 10613–10653, 2014.

SCHWAAB, M. et al. A new approach for sequential experimental design for model discrimination. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 17, p. 5791–5806, set. 2006.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. Optimum reparameterization of power function models. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 18, p. 4631–4635, set. 2008.

SEKI, H. et al. Effect of Ba addition to Ga-A-Al₂O₃ catalyst on structure and catalytic selectivity for dehydrogenation of ethane. **Applied Catalysis A: General**, v. 581, p. 23–30, 5 jul. 2019.

SHIJU, N. R. et al. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene over vanadia-alumina catalysts in the presence of nitrous oxide: Structure-activity relationship. **Journal of Catalysis**, v. 230, n. 2, p. 484–492, 2005.

SILVA, L. A. et al. Evaluation of nickel and copper catalysts in biogas reforming for hydrogen production in SOFC. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, n. 1, 22 maio 2017.

SKOUFA, Z. et al. Simulation-aided effective design of a catalytic reactor for ethane oxidative dehydrogenation over NiNbO_x. **Catalysis Today**, v. 299, p. 102–111, jan. 2018.

SKOUFA, Z.; HERACLEOUS, E.; LEMONIDOU, A. A. On ethane ODH mechanism and nature of active sites over NiO-based catalysts via isotopic labeling and methanol sorption studies. **Journal of Catalysis**, v. 322, p. 118–129, 1 fev. 2015.

SLOTBOOM, Y. et al. Critical assessment of steady-state kinetic models for the synthesis of methanol over an industrial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 389, p. 124181, 1 jun. 2020.

SOLSONA, B. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane over Ni-W-O mixed metal

oxide catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 280, n. 1, p. 28–39, 2011.

SOLSONA, B. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO-CeO₂ mixed oxides catalysts. **Catalysis Today**, v. 180, n. 1, p. 51–58, 17 jan. 2012a.

SOLSONA, B. et al. Selective oxidative dehydrogenation of ethane over SnO₂-promoted NiO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 295, p. 104–114, nov. 2012b.

SOLSONA, B. et al. Nickel oxide supported on porous clay heterostructures as selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 10, p. 3419–3429, 2016a.

SOLSONA, B. et al. Optimizing Both Catalyst Preparation and Catalytic Behaviour for the Oxidative Dehydrogenation of Ethane of Ni–Sn–O Catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 59, n. 17–18, p. 1564–1572, 2016b.

SONG, S. et al. Recent Progress in Metal-Molecular Sieve Catalysts for Propane Dehydrogenation. **ACS Catalysis**, v. 13, n. 9, p. 6044–6067, 2023.

SUGINO, M. O. et al. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with carbon dioxide. **Applied Catalysis A, General**, v. 121, n. 1, p. 125–137, 5 jan. 1995.

SUN, A.; QIN, Z.; WANG, J. Reaction coupling of ethylbenzene dehydrogenation with water-gas shift. **Applied Catalysis A: General**, v. 234, n. 1–2, p. 179–189, 8 ago. 2002.

THEOFANIDIS, S. A. et al. CO₂-oxidative ethane dehydrogenation over highly efficient carbon-resistant Fe-catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 388, p. 52–65, 1 ago. 2020.

ULLAH, Z. et al. Recent Progress in Oxidative Dehydrogenation of Alkane (C₂–C₄) to Alkenes in a Fluidized Bed Reactor Under Mixed Metallic Oxide Catalyst. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 34, n. 1, p. 1–13, 1 jan. 2024.

VALENTE, J. S. et al. Kinetic study of oxidative dehydrogenation of ethane over MoVTenb mixed-oxide catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 5, p. 1775–1786, 2014a.

VALENTE, J. S. et al. Chemical, structural, and morphological changes of a MoVTenb catalyst during oxidative dehydrogenation of ethane. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 5, p. 1292–1301, 2014b.

VALENTE, J. S.; ARMENDÁRIZ-HERRERA, H.; QUINTANA-SOLÓRZANO, R. Oxidative Dehydrogenation of Light Alkanes Industry Perspectives : Modelling as an Intellectual Property Resource. **The Catalyst Review**, v. 31, n. August, p. 10, 2018.

VALENZUELA, R. X. et al. Nanostructured ceria-based catalysts for oxydehydrogenation of ethane with CO₂. **Topics in Catalysis**, v. 15, n. 2–4, p. 181–188,

2001.

WANG, D. et al. Effect of carbon dioxide on the selectivities obtained during the partial oxidation of methane and ethane over Li⁺/MgO catalysts. **Catalysis Letters**, v. 18, n. 4, p. 323–328, 1993.

WANG, J. et al. Effect of support morphology and size of nickel metal ions on hydrogen production from methane steam reforming. **Chemical Physics Letters**, v. 746, p. 137291, 1 maio 2020.

WANG, S.; ZHU, Z. H. Catalytic conversion of alkanes to olefins by carbon dioxide oxidative dehydrogenation - A review. **Energy and Fuels**, v. 18, n. 4, p. 1126–1139, jul. 2004.

WANG, Y. et al. Competition between Eley–Rideal and Langmuir–Hinshelwood Pathways of CO Oxidation on Cu_n and Cu_nO (n = 6, 7) Clusters. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 17, p. 8767–8773, 2 maio 2013.

WECKHUYSEN, B. M.; WACHS, I. E. In Situ Raman Spectroscopy of Supported Chromium Oxide Catalysts: Reactivity Studies with Methanol and Butane. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 34, p. 14437–14442, 22 ago. 1996.

XIE, Q. et al. Ga-Doped MgAl₂O₄ Spinel as an Efficient Catalyst for Ethane Dehydrogenation to Ethylene Assisted by CO₂. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 31, p. 11707–11714, 11 ago. 2021.

XIE, Z. et al. Facile in situ synthesis of highly dispersed chromium oxide incorporated into mesoporous ZrO₂ for the dehydrogenation of propane with CO₂. **Journal of Catalysis**, v. 372, p. 206–216, 1 abr. 2019a.

XIE, Z. et al. Effects of oxide supports on the CO₂ reforming of ethane over Pt-Ni bimetallic catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 245, p. 376–388, 15 maio 2019b.

XU, Z. et al. Enhanced reaction lifetime of a bifunctional catalyst for methanol to olefins by combining formaldehyde decomposition on CeO₂. **Catalysis Communications**, v. 141, p. 106014, 15 jun. 2020.

YAN, B. et al. Active sites for tandem reactions of CO₂ reduction and ethane dehydrogenation. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 115, n. 33, p. 8278–8283, 14 ago. 2018.

YANG, J. et al. Atomically synergistic Zn-Cr catalyst for iso-stoichiometric co-conversion of ethane and CO₂ to ethylene and CO. **Nature Communications 2024 15:1**, v. 15, n. 1, p. 1–11, 30 jan. 2024.

YE, T. et al. Iron-chromium mixed metal oxides catalyse the oxidative dehydrogenation of propane using carbon dioxide. **Catalysis Communications**, v. 162, p. 106383, 17 dez. 2021.

YUN, Y. S. et al. Promoting effect of cerium on MoVTaNb mixed oxide catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 237, p. 554–562, 5 dez. 2018.

ZAFARNAK, S. et al. Conversion of ethane to ethylene and hydrogen by utilizing carbon dioxide: Screening catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 37, p. 19717–19730, 16 maio 2021.

ZHANG, Y. et al. Catalytic alkane dehydrogenations. **Science Bulletin**, v. 60, n. 15, p. 1316–1331, 1 ago. 2015.

ZHANG, Y. et al. Unraveling the role of single-atom metal dopant over CeO₂ catalyst in tuning catalytic performance of ethane oxidative dehydrogenation. **Chemical Engineering Journal**, p. 150336, 11 mar. 2024.

ZHANG, Z. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: A promising CeO₂-ZrO₂-modified NiO-Al₂O₃/Ni-foam catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 550, p. 151–159, 25 jan. 2018.

ZHOU, Q. et al. Oxidative dehydrogenation of ethane over RE-NiO (RE=La, Nd, Sm, Gd) catalysts. **Journal of Rare Earths**, v. 31, n. 7, p. 669–673, 1 jul. 2013.

ZHOU, Y. et al. Sulfate-Modified NiAl Mixed Oxides as Effective C–H Bond-Breaking Agents for the Sole Production of Ethylene from Ethane. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 14, p. 7619–7629, 17 jul. 2020.

ZHU, X. et al. Regulating lattice oxygen mobility of FeO_x redox catalyst via W-doping for enhanced chemical looping oxidative dehydrogenation of ethane. **Chemical Engineering Journal**, v. 470, p. 144219, 15 ago. 2023.

5 RESULTADOS OBTIDOS

Inicialmente serão apresentados os resultados referentes ao sistema Cr/Al. Estes resultados encontram-se publicados na revista *Applied Catalysis A: General*.

Após, serão apresentados os resultados referentes ao sistema FeNi/Al. Estes resultados ainda serão submetidos.

Por fim, os resultados dos estudos cinéticos serão apresentados na última seção. Estes foram submetidos a revista *Chemical Engineering Journal*, e seguem em avaliação.

5.1 Artigo 1

Spectroscopic insights into the role of CO₂ on the nature of Cr species in a CrO_x/Al₂O₃ catalysts during ethane dehydrogenation with CO₂

by

Gustavo do N. Franceschini^{1,2}, Patricia Concepción^{1,*}, Marcio Schwaab², Maria do Carmo Rangel³, Joaquín Martínez-Triguero¹, José M. López Nieto^{1,*}

- 1) Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València - Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 46022 Valencia, Spain
- 2) Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil
- 3) Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

Abstract

The dehydrogenation of ethane with CO₂ was studied on CrO_x/Al₂O₃ catalysts (8wt% of CrO_x) in the 600-675 °C temperature range. The role of CO₂ was determined by comparison with catalytic and spectroscopic data of ethane dehydrogenation without CO₂. Characterization of fresh catalyst suggested an intimate interaction of Cr and support. Moreover, in situ Raman spectroscopic analysis combined with XPS studies done on reaction exposed samples indicated changes in both the nature of active Cr species and the reaction mechanism depending on the reaction conditions (i.e., presence/absence of CO₂, and the reaction temperature). At lower temperatures (600 to 625 °C), CO₂ promotes the reoxidation of Cr³⁺ to Cr⁶⁺ favoring the oxidative dehydrogenation (ODH) route. While at higher temperatures (650 to 675 °C), the reaction occurs mainly via a catalytic dehydrogenation mechanism, as CO₂ is no longer capable of re-oxidizing Cr³⁺ to Cr⁶⁺, with CO₂ inhibiting partially the formation of coke.

Key words: CrO_x-based Catalysts; Ethane dehydrogenation; carbon dioxide, ethylene; In situ Raman

5.2 Artigo 2

Oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ over Ni-FeO_x/Al₂O₃ catalysts with varying Ni/Fe ratio

by

Gustavo do N. Franceschini^{1,2}, Patricia Concepción^{1,*}, Marcio Schwaab², Joaquín Martínez-Triguero¹, José M. López Nieto^{1,*}

- 1) Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València - Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 46022 Valencia, Spain
- 2) Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil

Abstract

The dehydrogenation of ethane with CO₂ was studied on Ni-FeO_x/Al₂O₃ catalysts, in the 600-675 °C temperature range. Iron contents varied from 1.5, 4.0 and 7.5 wt%, while nickel contents varied from 0.5 to 2.5 wt%. The results demonstrated the importance of the Fe/Ni ratio and of the degree of conversion in the reaction products. It was observed that, as the metallic oxide content increased, the reactants conversion also increased. However, the main product found was altered, from ethylene to CO. The increase in conversion lead to an increase in parallel reactions activity, shifting the reaction towards the production of CO_x, reducing ethylene selectivity. The reduction of Fe³⁺ species to Fe²⁺ species, confirmed via characterization analyzes of the fresh and spent catalysts, lead to a higher formation of the hematite phase. As for the nickel oxide, its high catalytic activity due to its capacity to break both C-H and C=C bonds in a non-selective way facilitated the generation of CO_x products. The TPR analysis showed that there was low interaction between the support and the iron particles, and a relationship was observed between the reducibility of iron particles and reactants conversion.

Key words: Ni-FeO_x-based catalysts; ethane dehydrogenation; carbon dioxide, ethylene.

5.3 Artigo 3

Kinetic modelling of ethane dehydrogenation with CO₂ on a FeO_x/NiO_x/Al₂O₃ catalyst

by

Gustavo do N. Franceschini^{a,b}, Patricia Concepcion^b, Marcio Schwaab^{b*}, Joaquín Martínez-Triguero^a, José M. López Nieto^a

^a Instituto de Tecnología Química, Universitat Politècnica de València-Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Av. Los Naranjos s/n; 46022 Valencia, Spain.

^b Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brazil.

Abstract

Kinetic models based on the Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) and the Mars-van Krevelen (MvK) mechanisms for the oxidative dehydrogenation of ethane with CO₂ on alumina-supported Fe-Ni-O catalyst were developed. Two versions of a hybrid LHHW-MvK model and an Elementary Reaction model were also evaluated. All proposed models represented well the experimental data, with high correlation values for the reactants (higher than 0.999 for all models) and the products (ranging from 0.911 to 0.987). The MvK model was the worst evaluated model (objective function equal to 1605.4). Results showed that, as the temperature increases, the importance of the nonoxidative dehydrogenation of ethane also increases, which explains the poorly results obtained with the MvK model, since this reaction is absent from this kinetic model. The best results were obtained on the hybrid LHHW-MvK model, which incorporates both the oxidative and nonoxidative reactions, as well as the reverse water-gas shift reaction, responsible for reoxidizing the catalyst. The complete model considered 14 parameters and resulted in an objective function equal to 287.8 and 11 significant parameters. The simplified model considered 11 parameters and resulted in an objective function equal to 387.7 and all parameters were significant to the model, making this the most adequate model to represent the experimental data.

Keywords:

Oxidative dehydrogenation of ethane; Mars-van Krevelen; Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson; Kinetic Modeling; Ni-FeOx/Al₂O₃ catalysts.

6 CONCLUSÕES GERAIS

A desidrogenação oxidativa de etano com CO_2 foi avaliada utilizando dois sistemas de catalisadores diferentes: óxido de cromo suportado em γ -alumina e óxidos mistos de ferro e níquel suportados em γ -alumina. Verificou-se que os catalisadores atuam de maneira bastante diferente na reação: os catalisadores de cromo apresentaram elevados valores de conversão de etano (acima de 60%), porém apresentaram também um altíssimo grau de desativação, perdendo aproximadamente metade da sua atividade catalítica durante o período inicial de reação. Quando avaliados na ausência de CO_2 , o grau de desativação foi ainda maior, chegando a até 77% de perda de atividade catalítica. Em ambos os tipos de experimentos, etileno foi o principal produto formado, pela reação de desidrogenação oxidativa na presença de CO_2 ou pela reação de desidrogenação direta na ausência de CO_2 . O segundo sistema apresentou valores de conversão de etano bem menores, com um valor máximo próximo a 20%. Ao mesmo tempo, os catalisadores apresentaram um grau de estabilidade elevado durante a reação. Como todos os catalisadores foram avaliados na mesma temperatura, verificou-se neste caso que o produto principal apresentou uma relação direta com o grau de conversão de etano: maiores conversões deslocaram o equilíbrio da reação para a produção de CO , enquanto a menores conversões o produto principal encontrado foi etileno.

Além disso, foram avaliados diferentes modelos cinéticos tendo como base o catalisador de óxido misto de ferro e níquel suportados em γ -alumina. Surpreendentemente, o modelo de Mars-van Krevelen apresentou os piores resultados. Este modelo não considera a adsorção competitiva entre intermediários e produtos e não é avaliado em etapas elementares, o que prejudica gravemente sua capacidade de prever corretamente o comportamento dos compostos analisados. O modelo construído com base na cinética de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson apresentou resultados muito melhores, perdendo apenas para o modelo híbrido, que considerou as cinéticas de MvK e de LHHW simultaneamente. Esta melhora se deu devido a presença da reação de desidrogenação não oxidativa do etano no modelo. Esta reação, conforme vista nos experimentos realizados com os sistemas de Cromo/Alumínio e Ferro-Níquel/Alumínio, aumenta de importância conforme a temperatura aumenta, aumentando a produção de eteno pela rota não oxidativa. Apesar disto, o produto principal encontrado continuou sendo o etileno, devido as baixas conversões de etano (~10%), diferentemente do estudo

realizado anteriormente com o mesmo catalisador, em que as conversões de etano atingiram valores próximos a 20%

Independentemente do sistema catalítico avaliado, observou-se que, a baixas temperaturas, as moléculas de CO₂ são capazes de reoxidar o catalisador, mantendo-o em um ciclo redox. Porém, a altas temperaturas, esta capacidade diminui gradativamente, e reações não oxidativas e de craqueamento crescem de importância, o que explica a diferença de mecanismo reacional observada nos resultados aqui apresentados. Isto significa que, ainda que eteno siga sendo o principal produto encontrado, a sua rota de produção foi alterada significativamente.

7 ESTUDOS FUTUROS

Como continuação deste trabalho, sugere-se que sejam utilizadas técnicas de microscopia nos catalisadores de níquel e ferro (Artigo 2), a fim de confirmar a existência da interface Ni-FeO_x.

Além disso, sugere-se um refinamento dos modelos cinéticos propostos, visto que as correlações encontradas pelos diferentes modelos foram muito próximas entre si. Para este fim, os modelos deverão ser avaliados em conversões mais elevadas, entre 20 e 30%.

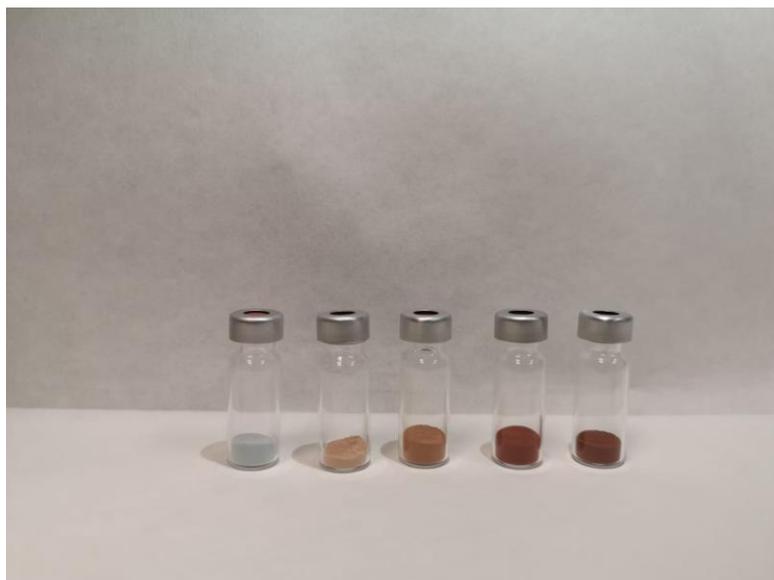
8 ANEXOS



Anexo 1. Cromatógrafo utilizado durante os experimentos



Anexo 2. Reator utilizado durante os experimentos, destacado em azul



Anexo 3. Catalisadores de FeNi suportados em γ -alumina. Da esquerda para a direita: 2.5Ni/Al, 1.5Fe0.5Ni/Al, 4.0Fe0.5Ni/Al, 7.5Fe0.5Ni/Al e 7.5Fe2.5Ni/Al



Anexo 4. Catalisador de óxido de cromo