

Fig. 3— Análise cromatográfica de naftaleno em “Óleos de Lavagem”. Condições de operação conforme descritas na tabela I.

As curvas de calibração constituíram relações perfeitamente lineares, dentro das faixas estudadas. Cumpre acrescentar que as soluções-padrões foram analisadas em triplicata, obtendo-se ótima repetibilidade, com afastamentos inferiores a $\pm 1\%$.

4. CONCLUSÃO

A adoção de uma fase estacionária sílico-polimérica resultou em uma análise rápida, de resolução superior para os picos do naftaleno e do seu padrão interno, permitindo que se alcançasse uma repetibilidade excelente.

O procedimento analítico é flexível, podendo ser adotado para os vários teores de naftaleno, absorvidos em diversos solventes ou nos óleos encontrados na unidade, sem demandar alterações operacionais.

O custo da análise é baixo, utilizando cromatógrafos simples, sem necessitar programação de temperatura nem colunas de alta resolução. A coluna cromatográfica também é pouco dispendiosa, pois quantidades inferiores a um grama são utilizadas numa coluna de um metro de comprimento.

A fase estacionária é extremamente durável e resistente a temperaturas superiores a 300°C, muito acima das condições de análise.

Em face das vantagens enumeradas, o método analítico desenvolvido mostrou-se perfeitamente adequado ao controle do naftaleno em uma unidade de recuperação a partir de gases de coqueria.

Agradecimento:

A autora agradece à PETRÓLEO BRASILEIRO S/A — PETROBRÁS a permissão para divulgar este trabalho.

Referências Bibliográficas:

1. W. Brüning, e I. M. R. de Andrade Brüning, *Analytical Chemistry*, **45**, 1169, (1973).
2. W. Brüning, I. M. R. de Andrade Brüning e A. L. Scofield, *Analytical Chemistry*, **46**, 1908, (1974).
3. W. Brüning e I. M. R. de Andrade Brüning, “Processo para preparação de compostos sílico-poliméricos por polimerização, e sua aplicação na separação de fluídos em fase gasosa” (PETRÓLEO BRASILEIRO S/A) BR PI 7208561, de 16.06.81.
4. R. E. Kirk e D. F. Othmer, ed. “Encyclopedia of Chemical Technology”, Interscience Publishers, 2ª ed., vol. 9, p. 679–681, 1967, New York.
5. J. Knipschild e G. Pagnier, *Brennstoff — Chemie*, **44**, 8 (1963).
6. N. V. Pinchugov e N. A. Zharkova, *Koks i Khimiya*, **44** (1976).
7. F. D. Snell e L. S. Ettre, et., “Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis”, Interscience Publishers vol. 16 p. 205–242, 1966–1974, New York.

ARTIGO

CONVERSÃO CATALÍTICA DO ETANOL

Shantappa Sidramappa Jewur

Departamento de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
59000 — Natal — RN — Brasil

Recebido em 08/06/1983

RESUMO

A desidratação catalítica de etanol sobre óxidos catalisadores simples ou mistos, peneiras moleculares e sais metálicos produz etileno, éter dietílico e água. Óxidos metálicos básicos desidrogenam etanol a acetaldeído. A conversão catalítica de metanol e etanol a hidrocarbonetos.

maiores usando zeólitas naturais ou sintéticas e heteropolíácidos contendo metais foi um recente avanço da ciência catalítica. A atividade e a seletividade da conversão do etanol depende da natureza do catalisador e das condições de reação. Com efeito, do começo deste século até hoje, inumeráveis pesquisadores voltaram sua atenção no sentido de estabelecer os mecanismos de superfície para a decomposição catalítica do etanol. Muitos trabalhos têm sido dedicados a explicar as atividades e seletividades observadas na conversão catalítica em fase de vapor do etanol em diversos produtos sobre diferentes catalisadores e sob condições catalíticas variáveis. Durante as duas últimas décadas, com a melhoria das técnicas e equipamentos de precisão, aumentou a compreensão das reações do etanol catalisadas por superfícies. O presente artigo resume os relevantes trabalhos realizados a respeito dos mecanismos de superfície de reações catalíticas do etanol a etileno, éter dietílico e acetaldeído. A formação de uma mistura de hidrocarbonetos a partir do etanol através de seletividade da forma molecular também é discutida.

INTRODUÇÃO

A importância da energia como fator de desenvolvimento econômico e social em todo mundo foi trazida a relevo a partir de 1973 com a escalada dos preços de combustíveis. Os países industrializados experimentaram pressões inflacionárias e tensões sobre suas estruturas industriais, contrariando a manutenção do seu progresso. Já os países em desenvolvimento enfrentaram problemas adicionais quanto à sua balança de pagamentos e aos seus esforços para efetuar programas que acelerem seu progresso econômico e social. Virtualmente todos os países estão preocupados com o problema de manter e desenvolver novas fontes de suprimento energético para a efetivação do seu progresso sócio-econômico.

No presente, o fornecimento de energia do mundo provém, em sua maior parte, de fontes tais como o petróleo, gás natural, carvão, energia hidrelétrica e nuclear. Petróleo e gás natural juntos proporcionam dois terços da demanda mundial de energia. O consumo atual de petróleo importa em cerca de 30 bilhões de barris por ano, o que constitui 50% das necessidades energéticas do mundo¹. Estudos indicam que, durante a década 1970 – 1980, houve um crescimento médio de 6% no consumo anual de petróleo². Nesse período, as indústrias petrolíferas tiveram que produzir quase tanto óleo quanto nos 110 anos anteriores (1860 – 1970), desde a perfuração do primeiro poço de petróleo em 1859, por Edwin Drake, na Pensilvânia, EUA¹. Foi estimado que a produção mundial máxima de petróleo se prolongará até algum tempo entre 1990 e 2010, depois do que começará a declinar^{1, 2}. Muitos países têm lançado programas de desenvolvimento energético, que serão realizados a fim de assegurar uma transição suave à medida que o petróleo

e o gás natural sejam substituídos por outras fontes de energia³.

Em torno de 85 a 90% do petróleo produzido está sendo gasto como combustível para automóveis, veículos pesados, jatos e em indústrias. A porção remanescente é empregada na obtenção de uma tremenda variedade de produtos petroquímicos, aproximadamente 2500. Um notável progresso na produção de fibras sintéticas, plásticos, fertilizantes, produtos farmacêuticos e outros compostos tem sido favorecido pelo petróleo como matéria-prima. Olefinas tais como etileno, propileno e alcenos maiores constituem derivados básicos do petróleo. A galopante procura por olefinas conduziu certamente aos períodos de escassez das reservas econômicas de petróleo. Em virtude do alto preço do petróleo e sua carência iminente, é prudente programar meios economicamente viáveis de produzir estas olefinas e outros hidrocarbonetos a partir de matérias primas renováveis. Nos últimos anos, uma atenção considerável tem sido focalizada na procura de melhores formas de transformar etanol, carvão, biomassa e óleos vegetais em fontes de abastecimento de produtos químicos úteis.

No Brasil, temos várias fontes naturais renováveis⁴⁻⁸, tais como cana de açúcar, beterraba, sorgo sacarino, milho, mandioca, babaçu, batata, madeira, sisal, resíduos florestais e resíduos agrícolas, a partir dos quais o álcool etílico pode ser obtido em grandes volumes. A produção de etanol em 1981 atingiu cerca de 4 bilhões de litros⁹. As indústrias químicas baseadas no etanol gastaram 40% do total do álcool produzido nesse ano. O restante do etanol contribuiu como um substituto parcial da gasolina. O Brasil está levando à frente sua meta de produzir 11 bilhões de litros de etanol em 1985 através do programa PROÁLCOOL^{10, 11}, lançado em 1975. Aproximadamente metade das exportações do país é dirigida para o pagamento dos 257 milhões de barris (36 bilhões de litros) de petróleo importados por ano. No futuro próximo, o crescimento na produção do etanol reduzirá substancialmente as importações de petróleo.

A fim de desviar a produção de compostos químicos, afastando-a das indústrias existentes e baseadas no petróleo, diversas indústrias alcoolquímicas estão sendo expandidas e novos complexos indústrias baseados no álcool são planejados através do programa PROÁLCOOL¹⁰⁻¹². Indústrias alcoolquímicas brasileiras estão produzindo etileno, óxido de etileno, butanol, octanol, acetaldeído, ácido acético, acetato de butila, butadieno, etc. a partir de etanol^{9, 12, 13}. Grande variedade de produtos químicos está sendo produzida através destes alcoolquímicos primários a fim de manufaturar tubos, fibras, plásticos, espumas, produtos farmacêuticos e medicinais.

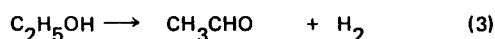
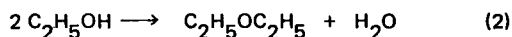
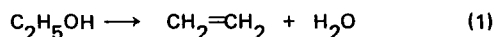
ANTECEDENTES DA CONVERSÃO DO ETANOL

Foi em 1797 que químicos holandeses¹⁴ observaram a formação de um gás na passagem de etanol sobre alumina. Esta substância gasosa, quando reagia com cloro, formava um produto oleoso que é hoje chamado dicloroeta-

no. Eles, no entanto, o chamaram de olefina. O termo "olefina" agora se refere a um grupo de hidrocarbonetos alifáticos contendo uma ligação dupla carbono-carbono. Etileno é o primeiro membro desta série olefinas. Durante o século XVIII, não houve relato sobre a desidratação catalítica de etanol. Somente em 1904, Ipatieff¹⁵ catalisou a desidratação do etanol usando um óxido misto de sílica e alumina. Depois, em 1910, Sbatier e Mailhe¹⁶ descobriram que MgO não catalisa a desidratação do etanol. Em vez disso, sobre MgO o etanol dá origem a acetaldeído e hidrogênio. Eles explicaram que as propriedades ácidas do Al₂O₃ são responsáveis pela desidratação, enquanto a natureza básica do MgO promove a desidrogenação do etanol. Desde então, o conceito do comportamento ácido-base dos catalisadores passou a ser usado para explicar a atividade e seletividade das reações de álcoois. Vários pesquisadores já demonstraram que a atividade e a seletividade da desidratação de álcoois primários é diretamente proporcional à acidez superficial dos catalisadores¹⁷⁻²². De maneira similar, uma maior basicidade do catalisador conduz a mais altos rendimentos.

Ipatieff^{15, 26}, usou caulim como prendedor para um tubo de grafite e descobriu que o caulim em grafite catalisou a desidratação de álcoois. A formação de éter dietílico a partir do etanol sobre catalisadores ácidos também foi noticiada por Ipatieff. Posteriormente, foram publicados um grande número de trabalhos sobre a desidratação catalítica de etanol e outros álcoois. A literatura foi revista por Knozinger²³, Maccoll²⁷, Winfield²⁸, Noller e Cladnig²⁹, Saunders³⁰, Saunders e Cockerill³¹ e Pines e Massen³².

Lee e outros³³ demonstraram, em 1978, a formação de uma mistura de hidrocarbonetos a partir do etanol usando zeólita ZSM-5 como catalisador. Recentemente, a conversão catalítica de metanol e etanol em hidrocarbonetos da série da gasolina vem sendo investigada por diversos grupos de pesquisadores. O etanol pode sofrer as seguintes reações, dependendo da natureza do catalisador e das condições catalíticas:



A reação 1 parece ser um caso especial da reação 4, quando n=1. Na realidade, através da reação 4, além de etileno, formam-se alcenos de cadeias normais e ramificadas. Sabe-se que os álcoois sofrem ambas as reações de desidratação e desidrogenação, tanto em solução quanto em fase gasosa, através de catálise homogênea. Neste artigo, são consideradas somente reações do etanol catalisadas heterogeneamente. A tabela 1 lista os catalisadores usados, faixa de temperatura e os respectivos produtos formados.

Tabela 1 - CATALISADORES, PRODUTOS E FAIXA DE TEMPERATURA DE CONVERSÃO CATALÍTICA DO ETANOL

CATALISADORES	PRODUTOS	TEMPERATURA °C	REFERÊNCIAS
Óxidos de metal			
Al ₂ O ₃	etileno	-	34
Al ₂ O ₃	etileno, éter dietílico	150 - 400	35 - 54
Al ₂ O ₃	etileno	380	55
Al ₂ O ₃	etileno, éter dietílico	200 - 500	24
ThO ₂	etileno, acetaldeído	275 - 400	56, 57
ThO ₂	etileno, acetaldeído	200 - 500	24
Cr ₂ O ₃	etileno, acetaldeído	290 - 500	58 - 60
WO ₃ , W ₂ O ₅	etileno	100 - 300	61, 62
ZrO ₂	etileno, acetaldeído	300 - 400	63
MoO ₂ , MoO ₃	etileno, acetaldeído	300 - 400	64
Y ₂ O ₃	etileno, éter dietílico, acetaldeído	200 - 500	24, 65
V ₂ O ₃	etileno, acetaldeído	450 - 500	66
TiO ₂	etileno, acetaldeído	250 - 350	67 - 70
CdO	acetaldeído	200 - 500	24
NiO	acetaldeído	200 - 500	24
ZnO	etileno, acetaldeído	200 - 500	24
BaO	acetaldeído	200 - 500	24
Fe ₂ O ₃	acetaldeído	200 - 500	24
SrO	acetaldeído	200 - 500	24
BeO	acetaldeído	200 - 500	24
óxidos de terras raras	etileno, acetaldeído	320 - 460	71 - 73
Óxidos mistos			
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	etileno	50 - 350	53, 74 - 76
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	etileno, éter dietílico	300 - 400	77
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	etileno, éter dietílico	180	78
TiO ₂ /Nd ₂ O ₃	etileno, éter dietílico	-	79
Peneiras moleculares (PM) e zeólitas (Z)			
PM-tipo A	etileno, éter dietílico	250 - 350	80 - 83
PM-tipo X	etileno, éter dietílico	250 - 350	81 - 85
PM-tipo Y	etileno	150 - 257	86
Z-ZSM 5	hidrocarbonetos	300 - 450	33
Z-cátion trocado	etileno, éter dietílico	240 - 350	80, 87 - 89
Sais de metal			
Ca ₃ (PO ₄) ₂	etileno, éter dietílico	370 - 430	90
BPO ₄	etileno	180 - 450	36
BPO ₄	etileno, éter dietílico	225 - 370	91
Al ₂ (PO ₄) ₃	etileno, éter dietílico	120 - 420	92
ZrO ₂ .P ₂ O ₅ .5H ₂ O	etileno	100 - 380	93
AlF ₃	etileno, éter dietílico	500	94
Resinas de troca iônica (RTI)			
RTI-H ⁺	éter dietílico	120	95 - 97
RTI-H ⁺ , RTI-Na ⁺	éter dietílico	80 - 120	98, 99
RTI-Li ⁺			
Catalisadores Diversos			
Carbono ativado	etileno	210 - 310	100
α - boro	etileno, éter dietílico	275 - 350	101
WS ₂	etileno, éter dietílico	230 - 310	102, 103

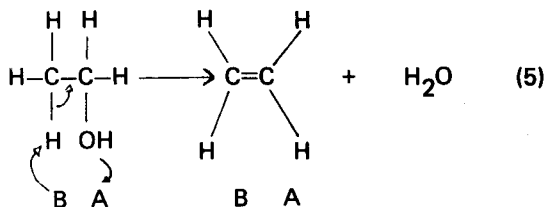
DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

A desidratação do etanol pode ser efetuada tanto por catálise homogênea quanto heterogênea. As desidratações homogêneas de álcoois em fase gasosa e em fase líquida

são discutidas por Saunders³⁰ e Maccoll²⁷, respectivamente. A desidratação de álcoois em fase gasosa sobre catalisadores sólidos está relatada por Knozinger²³, Winfield²⁸, Pines e Manassen³² e Saunders e Cockerill³¹.

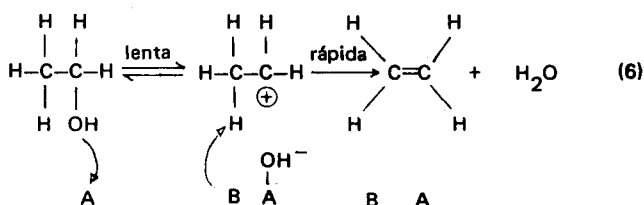
A conversão de etanol a etileno e água é uma reação de eliminação típica. Dependendo da natureza do intermediário de reação e do tempo relativo de quebra das ligações químicas dentro da molécula, existem três mecanismos para a reação de eliminação:

a. Mecanismo de eliminação bimolecular (E₂):



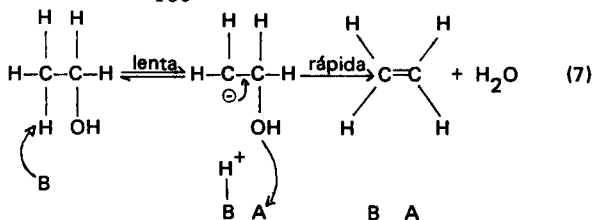
A velocidade da reação de eliminação depende da densidade de sítios básicos (B) e da concentração do substrato. Os sítios ácidos (A) realmente participam na remoção do grupo hidroxila da molécula do álcool. As quebras das ligações C-H e C-OH são quase simultâneas. Este mecanismo é também conhecido como E₂.

b. Mecanismo de eliminação unimolecular (E₁):



A etapa determinante da reação é a formação do íon carbônio, que se supõe causada pela participação de centros ácidos do catalisador. A remoção do próton do íon carbônio é um processo rápido, acompanhado pela formação do etileno. Este mecanismo particular é também conhecido como mecanismo íon carbônio.

c. Mecanismo de eliminação unimolecular da base conjugada (E_{1bc}):

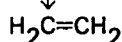


Neste caso, o próton é removido primeiro para formar o carbânion intermediário e o grupo OH é perdido na etapa rápida subsequente.

No caso de haver remoção dos íons H⁺ e OH⁻ do mesmo átomo de carbono, diz-se que a reação segue um mecanismo de eliminação -α ou eliminação -1,1.



migração de H



O átomo de hidrogênio do grupo metila do carbeno intermediário pode migrar ao átomo de carbono adjacente para formar etileno em uma etapa rápida. Similarmente, a remoção do próton e do grupo hidroxila dos átomos de carbono adjacente é conhecida como eliminação-β. A eliminação -γ é também observada para álcoois com mais de dois átomos de carbono, a qual é acompanhada pela migração de hidrogênio-β, ou algum outro β - substituinte, no caso de álcoois substituídos^{104, 105}.

Cada um dos mecanismos de eliminação descritos acima não são distintos, no sentido de que a desidratação dum álcool sobre um catalisador particular, em certas condições catalíticas, pode ser causada pela participação de todos os três tipos de mecanismos, cada um contribuindo em diferente grau. Dessa forma, diz-se que uma reação de eliminação pertence a um certo tipo de mecanismo se a contribuição de tal mecanismo é predominante. Sobre catalisadores ácidos, a reatividade para a desidratação segue a ordem crescente: álcool primário < álcool secundário < álcool terciário¹⁰⁶. É possível que a desidratação do álcool terciário possa se processar inteiramente através do íon carbônio intermediário devido à estabilidade muito grande do mesmo¹⁰⁷. Como a estabilidade do íon carbônio decresce de terciário para primário, a contribuição do mecanismo do íon (E₁) decresce do álcool terciário para álcool primário. Logo a desidratação do etanol deve se processar predominantemente através do mecanismo E₂, onde a abstração do átomo hidrogênio do etanol deve ser a etapa determinante da velocidade.

A desidratação do etanol sobre vários catalisadores de óxidos metálicos foi estudada em temperaturas relativamente altas. A formação de éter dietílico a partir do etanol ocorre sobre catalisadores de óxidos metálicos ácidos em temperaturas inferiores a 270°C^{45, 108}. Com um acréscimo adicional na temperatura, a concentração percentual de éter dietílico nos produtos da desidratação do etanol sobre γ-Al₂O₃ decresce, depois de passar por um máximo a cerca de 260°C, como visto na figura 1. Está claro, os dados apresentados na figura 1 mostram que as quantidades equimolares de éter dietílico e água são formadas a tempe-

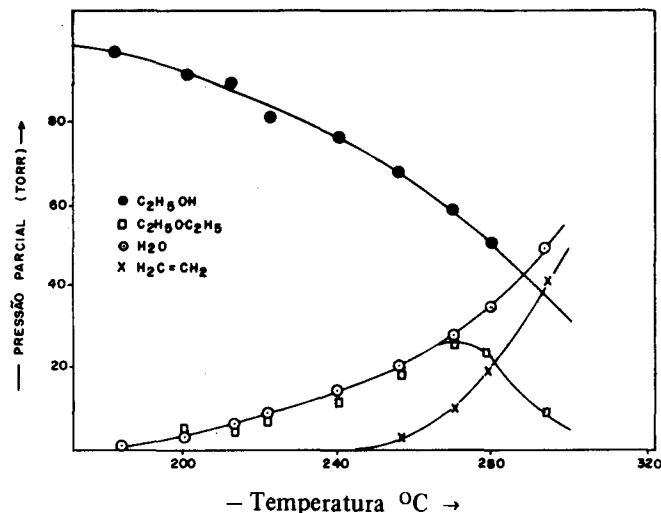
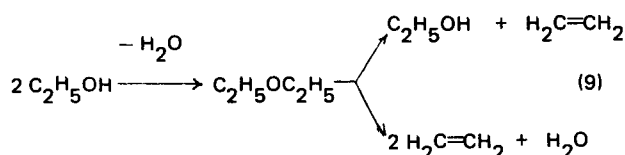
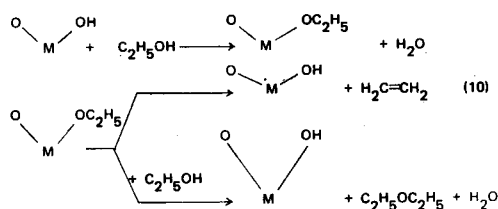


Fig. 1 - Distribuição de produtos na desidratação de etanol sobre V-Al₂O₃ como uma função da temperatura (Ref. 45)

raturas menores que 270°C. O etileno começa a aparecer entre os produtos da desidratação do etanol somente a temperaturas acima de 240°C. Com um acréscimo adicional na temperatura, a concentração percentual do etileno aumenta constantemente quando comparada à da água. A decomposição térmica do éter dietílico sobre $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ em temperaturas maiores que 240°C produz etileno, água e álcool etílico. Às temperaturas ligeiramente superiores a 240°C, quantidades equimolares de álcool etílico e água são formadas durante a decomposição térmica do éter dietílico. À temperatura de 280°C e acima, a concentração de etileno cresce mais rapidamente do que a da água, enquanto a concentração de álcool etílico nos produtos da decomposição do éter dietílico permanece baixa e constante. A comparação da distribuição dos produtos da desidratação do etanol sobre $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, como uma função da temperatura, com a composição percentual dos produtos da decomposição térmica do éter dietílico sobre $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ levou Knozinger e Kohne⁴⁵ à sugestão do seguinte esquema de reação para a desidratação catalítica de etanol a etileno e éter dietílico:



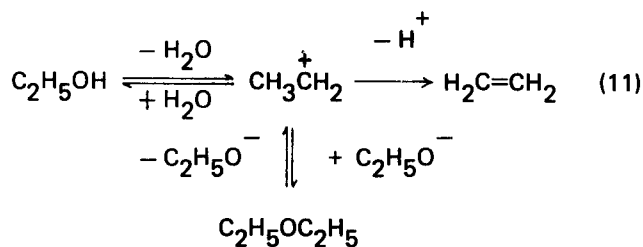
Ipatieff^{15, 26}, em seu pioneiro trabalho sobre a desidratação de etanol sobre óxidos metálicos incluindo a alumina, propôs o seguinte mecanismo de superfície para a conversão de etanol a etileno e éter dietílico.



A desidratação do etanol através do intermediário etóxido de superfície foi apoiada por diversos investigadores^{54, 109-113}. Os catalisadores que não mostram a presença do intermediário de alcoolato de etila de superfície não catalisam a desidratação bimolecular do etanol a éter dietílico. O ThO_2 não catalisa a formação de éter dietílico a partir do etanol, ao passo que acetaldeído e etileno são produzidos através das reações de desidrogenação e desidratação^{24, 56, 57}. Assim, a desidratação bimolecular de etanol sobre ThO_2 não ocorre devido a não se formar o intermediário de alcoolato de etila. Outrossim, encontrou-se que a estabilidade térmica do alcoolato de alumínio é maior para aqueles derivados cujos álcoois correspondentes preferem a formação do éter¹¹⁴. A seletividade da desidratação de etanol a etileno e éter dietílico depende da estabilidade térmica do intermediário etóxido de superfície.

Ross e Bunnett¹¹⁵ seguiram a desidratação do etanol sobre alumina contendo quantidades crescentes de sódio. A atividade total da desidratação decresceu e a seletividade em favor da formação de éter dietílico aumentou com o incremento do conteúdo de sódio na alumina. O aumento da seletividade para a formação de éter é explicada pela reação de duas moléculas de etanol, uma das quais é adsorvida sobre um sítio de íon sódio, a outra sendo retirada por forças débeis do tipo van der Waals. Ross e Bunnett¹¹⁵ presumiram uma troca dos prótons da hidroxila por íons sódio, acompanhada por decréscimo na atividade da desidratação. O etóxido de sódio formado sobre a superfície do catalisador pode ser responsável pelo aumento na seletividade para éter dietílico.

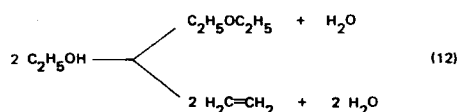
Alumina envenenada com piridina¹¹⁶ e sílica-alumina⁷⁸ diminuíram a seletividade para a formação do éter indicando desse modo a carência de íon alumínio incompleto coordenado ou de centros ácidos de Lewis para a formação bimolecular do éter. Este resultado está de acordo com o postulado da formação do éter realizar-se através do alcóxido metálico intermediário, desde que a formação do alcóxido de superfície ocorra necessariamente com a participação dos íons alumínio incompletamente coordenados. Por outro lado, Eucken e Wicke¹¹⁷⁻¹¹⁹ postularam a participação do grupo hidroxila ligado ao metal, que fornece seu próton ao grupo OH do etanol, facilitando a eliminação da água. O outro grupo oxigênio ligado ao metal recebe o próton $-\beta$ do etanol, regenerando em consequência os grupos hidroxila da superfície do metal. Um dos primeiros mecanismos sugeridos por muitos investigadores para a desidratação do etanol a etileno e éter dietílico foi o íon oxônio-carbônio como o intermediário comum^{17, 18, 120, 121}. O mecanismo proposto por Brey e Krieger¹⁸ envolve o equilíbrio entre o etanol reagente, o etileno e o éter através do íon carbônio:



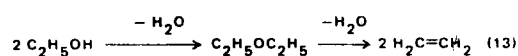
Esses autores presumiram que a remoção de um próton $-\beta$ do grupo metila determina a velocidade da desidratação do etanol sobre alumina. Esta observação contraria a afirmação de que o íon carbônio é o intermediário de reação, por ser a formação do íon carbônio a etapa determinante da velocidade de desidratação do etanol.

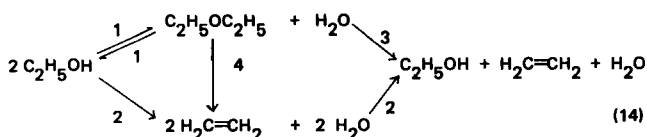
Fica evidente da discussão anterior que a formação do éter dietílico e etileno a partir do etanol pode seguir um dos esquemas de reação dados abaixo:

Esquema Paralelo¹²²⁻¹²⁵



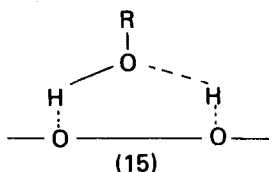
Esquema consecutivo¹²⁶⁻¹²⁸





Muitas das investigações anteriores sobre a desidratação do etanol se dedicaram a decidir a validade dos esquemas acima mencionados para a conversão catalítica do etanol em etileno e éter. O esquema simultâneo tem sido geralmente aceito. Um apoio adicional ao esquema simultâneo vem da análise cinética^{40, 41} e do estudo de traçador com ¹⁴C^{130, 131}. A etapa primária de formação de éter, 1/-1, é uma reação em equilíbrio enquanto que, para todas as outras etapas (2, 3, 4), o equilíbrio está bastante deslocado na direção da seta. A decomposição secundária do éter geralmente se dá pela etapa 3, como foi mostrado por Butt e outros⁴⁰, e Knozinger e Kohne⁴⁵. A reação 4, a decomposição de éter dietílico em etileno e água, ocorre em todas as temperaturas nas quais o etanol sofre desidratação¹³⁰. Contudo, ainda existem diferenças de opinião com respeito à estrutura quimisorvida da molécula do álcool durante a desidratação sobre catalisadores sólidos.

Pisman e colaboradores³⁹ propuseram um intermediário de reação unido por ligação de hidrogênio a um íon oxigênio superficial. Pines e Haag¹³², Krylov¹³³, e Jain e Pillai⁵⁴ postularam a adsorção da molécula de álcool através do oxigênio do grupo hidroxila sobre um íon metálico de superfície incompletamente coordenado. Knozinger e outros¹³⁴ detectaram, através do estudo da molécula de álcool quimisorvida na região do infravermelho, a presença de ligações O—H—O. Eles propuseram dois pontos de contato da molécula do álcool com os íons oxigênio superficiais através de átomos de hidrogênio, como mostra a estrutura 15:

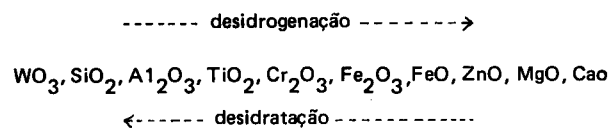


Após cuidadosas análises dos resultados obtidos por vários investigadores, propõe-se que a formação do éter ocorra através da interação do grupo alcoolato de superfície com a molécula de álcool adsorvida. A estrutura atual deste estado adsorvido da molécula do álcool não está totalmente esclarecida. O etileno pode ser formado através de uma ou mais das reações dadas pelas etapas 2, 3 e 4, conforme no esquema simultâneo (14). A conversão monomolecular de etanol a etileno, de acordo com a etapa 2, pode seguir o mecanismo E₂, sem a participação do alcóxido intermediário.

DESIDROGENAÇÃO DO ETANOL

A desidrogenação do etanol dá origem a acetaldeído, como mostra a reação 3. A produção comercial de acetaldeído a partir do etanol, no Brasil, tem sido admitida co-

mo um processo economicamente competitivo^{12, 13}. Relativamente poucos trabalhos têm sido feitos sobre o mecanismo de superfície da reação catalítica. Uma grande quantidade de trabalho de pesquisa têm sido realizada sobre a desidrogenação catalítica de 2-propanol a acetona e hidrogênio, que serve como um modelo de reação de desidrogenação. Óxidos metálicos ácidos como Al₂O₃ catalisam a desidratação do etanol a etileno e éter dietílico^{45, 54} enquanto óxidos básicos como NiO catalisam seletivamente a desidrogenação de etanol, produzindo acetaldeído²⁴. Óxidos metálicos anfóteros como Cr₂O₃ promovem tanto a desidratação, produzindo somente etileno, quanto a desidrogenação, formando acetaldeído⁵⁸⁻⁶⁰. Com o aumento da basicidade do catalisador, a seletividade para a desidrogenação de álcoois cresce correspondentemente²²⁻²⁵. A ligação metal-oxigênio nos óxidos básicos é geralmente iônica, a princípio, enquanto óxidos metálicos ácidos exibem ligação covalente. Eucken e Heuer¹³⁵ propuseram que a polaridade superficial existente entre os cátions e ânions, devido a grande diferença nas suas eletronegatividades, pode ser favorável à desidrogenação de álcoois. Szabo¹³⁶ também sugeriu que um caráter iônico acentuado da ligação metal-oxigênio é necessário para a desidrogenação de álcoois enquanto a reação de desidratação requer a ligação covalente em óxidos metálicos. Batta e outros¹³⁷ deram a seguinte sequência de atividade para a desidrogenação e desidratação de álcoois:



A dependência da atividade e da seletividade das reações catalíticas de álcoois com respeito à característica da ligação dos catalisadores ganha apoio adicional pelo fato de que sulfatos e fosfatos metálicos, nos quais a característica covalente da ligação predomina, mostram apreciáveis propriedades desidratadoras. A contribuição iônica nas ligações metal-oxigênio de ZnO, Fe₂O₃ e Cr₂O₃ é a mesma, (isto é, 59%), como se calcula a partir da fórmula de Pauling¹³⁸. É por essa razão que esses óxidos metálicos devam exibir o mesmo comportamento esperado de atividade e seletividade para as reações catalíticas de álcoois, mas ZnO é catalisador de desidrogenação enquanto Fe₂O₃ e Cr₂O₃ catalisam ambas as reações de desidratação e de desidrogenação de álcoois. Daí, foi sugerido que, em adição às características da ligação dos óxidos metálicos, propriedades eletrônicas do estado sólido e a estrutura topológica superficial dos catalisadores venham a ser levadas em conta para racionalizar o comportamento catalítico dos óxidos metálicos.

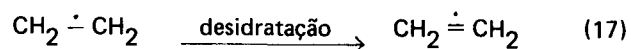
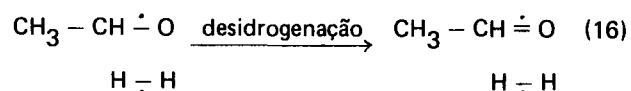
Óxidos metálicos podem ser classificados como semicondutores e isolantes. O espaço entre a banda de condução e a banda de valência é maior nos isolantes que nos semicondutores. Estes, por sua vez podem ser agrupados em semicondutores intrínsecos e extrínsecos. Em semicondutores intrínsecos, a condução dos elétrons ocorre da banda de condução cheia para a banda de valência vazia. Os óxidos metálicos estequiométricos são semicondutores intrínsecos. Em contraste, óxidos metálicos não estequio-

métricos desempenham o papel de semicondutores extrínsecos. Os semicondutores intrínsecos contendo impurezas podem ser também considerados semicondutores extrínsecos. Em óxidos metálicos classificados como semicondutores extrínsecos, os condutores de corrente podem ser elétrons ou cargas positivas. Óxidos metálicos que contêm metal em excesso são conhecidos como semicondutores do tipo-n, onde os elétrons são condutores de corrente. Similarmente, os óxidos metálicos com excesso de oxigênio em relação ao conteúdo estequiometricamente requerido são chamados semicondutores do tipo-p, onde as cargas positivas são os condutores de corrente. Garner e outros¹³⁹ descobriram que a desidrogenação de álcoois sobre óxidos semicondutores é uma reação receptora. Assim, supõe-se que os óxidos metálicos do tipo-n promovam a reação de desidrogenação catalítica.

Frolov e outros¹⁴⁰ demonstraram que a desidrogenação de etanol sobre semicondutor de germânio contendo impurezas é uma reação de doação de elétrons. A energia de ativação para a desidrogenação de etanol decresce com o aumento da condutividade do tipo-p. Outrossim, ZnO é semicondutor do tipo-n e NiO do tipo-p, e sabe-se que ambos catalisam a desidrogenação de etanol seletivamente. Entretanto, não está bastante esclarecida a influência do tipo de condutores de corrente sobre a reação de desidrogenação de álcoois.

A atividade e a seletividade da decomposição de álcoois, catalisados superficialmente, são vigorosamente afetadas pelo modo de preparação dos catalisadores¹⁴¹. Os catalisadores com pequenas áreas superficiais exibem maior seletividade para a desidrogenação e menor seletividade para a reação de desidratação, e vice-versa¹⁴¹. Vários pesquisadores presumem que a desidrogenação ocorre sobre a superfície plana enquanto a desidratação se processa no interior dos poros, fendas e canais^{32, 141}.

Balandin¹⁴² propôs uma teoria múltipla baseada na geometria superficial do catalisador. De acordo com Balandin, a desidratação e a desidrogenação se processam supostamente através de dois pontos de contato com o catalisador. A distância entre estes dois sítios ativos determina a seletividade de conversão catalítica de álcoois. Balandin atribuiu esses centros ativos a íons oxigênio e íons metálicos e propôs os seguintes esquemas de reação para a desidrogenação e a desidratação de etanol. Os sítios duplos são representados por pontos.



Durante a desidrogenação do etanol representada pela reação 16, o metileno e o grupo hidroxila são atraídos por um dos sítios e a molécula remanescente pelo outro. Então é observada a ruptura das ligações C-H, O-H e a formação da ligação H-H e da ligação dupla C=O. De maneira semelhante, a desidratação é explicada pela atração de um próton metílico e o grupo hidroxila por um dos

sítios, sendo o restante da molécula do álcool puxada em direção ao outro. A geometria dos sítios duplos para as duas reações pode ser diferente. Uma distância maior entre os íons oxigênio e os íons metálicos favorece a reação de desidrogenação de álcoois¹⁴³.

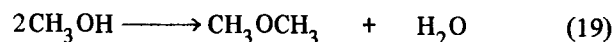
CONVERSÃO DE ETANOL EM HIDROCARBONETOS

Silicatos de alumínio cristalinos ou zeólitas^{86, 144} mostraram a formação seletiva de etileno que se tinha achado impossível de outro modo, usando catalisadores de alumínio ou sílica-alumina amorfos. A seletividade de 100% de etileno a partir do etanol pode ser causada por uma retardação da difusão do éter dietílico a partir da superfície ativa interna dessas zeólitas. A desidratação de etanol a etileno depende tanto do tamanho quanto do estado de oxidação do cátion nas zeólitas-cátion-substituídas. A desidratação catalítica de etanol sobre zeólitas-cátion-substituídas é inversamente relacionada ao tamanho bem como ao estado de valência do cátion. Portanto, a forma H da zeólita é o mais ativo catalisador da desidratação.

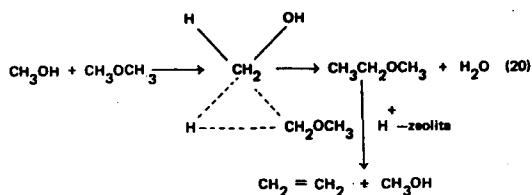
Até recentemente, não tinha havido relato algum sobre a conversão de álcoois primários em hidrocarbonetos maiores. O processo da Mobil pela primeira vez demonstrou a transformação catalítica de metanol em hidrocarbonetos da série da gasolina^{145, 146}. O processo usa as zeólitas cristalinas que são conhecidas comercialmente como catalisadores ZSM-5. A reação total da conversão de metanol em hidrocarbonetos pode ser representada pela equação simplificada:



Lee e outros³³, encontraram que o etanol pode também sofrer a transformação catalítica para uma mistura de hidrocarbonetos sobre zeólitas ZSM-5. Deruone e outros¹⁴⁷ investigaram a conversão de metanol e etanol a hidrocarbonetos sobre zeólitas sintéticas do tipo ZSM-5 com o objetivo de estudar o papel do hidrogênio-β no álcool reagente. Eles noticiaram que o mecanismo básico envolvido na conversão do metanol (ausência de hidrogênio-β) e etanol (presença de hidrogênio-β) é essencialmente o mesmo. A formação de etileno a partir do etanol pode ser causada pela desidratação unimolecular simples. A produção de etileno, que é um dos produtos da reação do metanol, pode seguir um mecanismo inteiramente diferente. Chang e Silvestri¹⁴⁸ sugeriram que a reação primária no caso do metanol produz éter dietílico como mostra a reação 19:

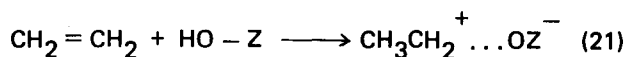


A interação entre metanol e éter dimetílico para produzir éter metil-etílico, que subsequentemente reage com os sítios ácidos de Brønsted sobre o catalisador, dá origem a etileno e álcool metílico, como mostrado abaixo:

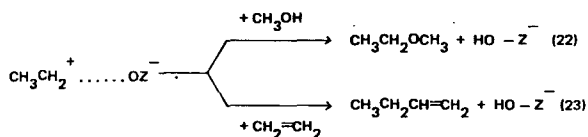


O éter metil-etílico formado na reação acima pode por sua vez interagir com metanol para produzir éter metil-propílico ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OCH}_3$), que reagindo com os sítios ácidos protônicos da zeólita pode produzir propileno e metanol através do mecanismo de reação similar ao descrito pela equação 20.

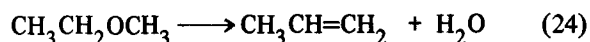
Em divergência a esta proposta, Deruone e outros¹⁴⁷ propuseram um mecanismo envolvendo íons carbônio para a conversão catalítica de metanol e etanol. De acordo com eles, o metanol é primeiro desidratado a éter dimetílico e etileno. O mecanismo da formação de etileno a partir do metanol não foi discutido. O etileno formado é muito reativo enquanto está sendo retido pela superfície do catalisador. Esse etileno reativo adsorvido interage com os sítios ácidos de Brønsted produzindo íons carbônio, como mostrado pela equação 21.



Z representa a estrutura da zeólita. Então, se processa a reação adicional através de duas rotas competitivas, produzindo éter metil-etílico e propileno, como segue:



O éter metil-etílico formado na reação 22 pode sofrer desidratação para dar propileno, de acordo com a reação 24.

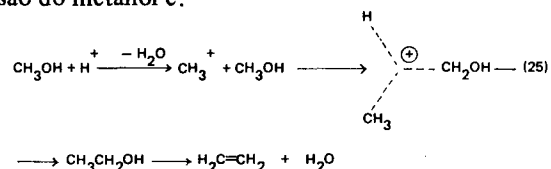


O propileno formado pelas reações 23 e 24 sofre rearranjo sobre a superfície do catalisador para formar íons carbônio mais estáveis ($\text{CH}_3\text{CH}^+\text{CH}_3$) que subsequentemente podem reagir com outras olefinas para produzir alcenos de cadeias normais ou ramificadas. Deruone e outros interpretaram seus dados para a conversão de etanol em hidrocarbonetos com base nas reações discutidas acima. Investigações recentes feitas por Deruone e colaboradores^{149, 150} sobre a conversão de etileno em olefinas maiores, parafinas e aromáticos, usando o método de RMN ^{13}C e termogravimetria, apoiam a importância do papel das espécies C_2 adsorvidas para a conversão catalítica de álcoois primários em hidrocarbonetos maiores. É sabido que a oligomerização de etileno ocorre a temperaturas tão baixas quanto -80°C . A quebra do polímero sobre ZSM-5 a 300°C leva à formação de alcenos. O vapor da quebra do polímero produz alcenos em adição aos

alcenos. A oligomerização do etileno sobre o catalisador em presença de água pré-adsorvida e a subsequente quebra na ausência de vapor de água a 320°C produz olefinas, parafinas e compostos aromáticos. Dos seus estudos, Deruone e colaboradores^{149, 150} concluíram que o íon de carbônio intermediário ativo formado durante a conversão catalítica de álcoois primários leva à quebra seletiva da forma para produzir uma mistura de hidrocarbonetos.

Chen e Reagen¹⁵¹ propuseram reações autocatalíticas entre álcool, éter e olefinas. Além disso, a reação de alquilação se processa primeiro com a interação de metanol com a zeólita formando um intermediário reativo tal como um íon carbônio, o qual ataca uma olefina produzindo alcenos e alcenos maiores.

Um estudo recente de Ono e outros¹⁵² quanto à conversão de metanol sobre heteropoliácidos contendo tungstênio produziu hidrocarbonetos de C_4 - C_5 . A distribuição do produto na conversão do metanol com heteropoliácidos contendo metais é muito similar àquela obtida na conversão de metanol sobre ZSM-5 à pressão atmosférica. Isto indica que o mecanismo de formação da ligação C-C pode ser essencialmente o mesmo em ambos os sistemas catalíticos. Sítios ácidos protônicos são essenciais para a conversão de álcoois em hidrocarbonetos. O mecanismo proposto por Ono e outros¹⁵² para a conversão do metanol é:



As ligações C-C iniciais são formadas pela reação do íon metil-carbônio com as ligações C-H do metanol ou éteres maiores. A decomposição do intermediário de superfície dá álcoois ou éteres maiores. A decomposição catalítica do álcool ou éter produz etileno. O mecanismo proposto por estes autores está de acordo com os mecanismos anteriormente sugeridos para sistemas superácidos^{153, 154}.

CATÁLISE SELETIVA DA FORMA MOLECULAR

É possível sintetizar os hidrocarbonetos desejados a partir de metanol e etanol usando zeólitas sintéticas tendo poros de dimensões apropriadas em suas estruturas cristalinas internas, sob condições catalíticas específicas. As moléculas que necessitam de maiores energias de ativação para difusão são automaticamente eliminadas do espectro de produtos. Desta forma, o tamanho e a forma dos hidrocarbonetos produzidos podem ser controlados através do uso das zeólitas. Por essa razão, zeólitas cristalinas que possuem poros de dimensões uniformes são chamadas de catalisadores seletivos da forma.

Catalisadores de óxidos metálicos ou de óxidos mistos em geral não exibem discriminação específica entre reagentes que têm a mesma fórmula molecular, diferindo nas suas estruturas moleculares, devido à distribuição ca-

sual do tamanho dos poros. Sobre catalisadores óxidos metálicos, a atividade e a seletividade são principalmente controladas pelas propriedades catalíticas intrínsecas dos sítios ativos. Por exemplo, fosfato de boro catalisa somente a desidratação de álcoois^{91, 155}. A atividade para a desidratação foi observada em todos os catalisadores que contenham diferentes proporções de boro e fósforo. Fosfato de cádmio catalisa ambas as reações de desidratação e desidrogenação dos álcoois, e a seletividade da desidrogenação aumenta com o aumento da quantidade de cádmio no catalisador²². A influência da porosidade dos catalisadores sobre a atividade e a seletividade das reações catalíticas não é muito pronunciada nos catalisadores de óxidos metálicos. Zeólitas naturais e sintéticas mostram notáveis especificidades estruturais para moléculas reagentes e produtos.

Frilette e colaboradores¹⁵⁶ demonstraram que n-butanol e isobutanol, ambos de mesma fórmula molecular (C₄H₉OH), apresentam diferentes comportamentos quando desidratados sobre zeólitas CaY e CaX. O n-Butanol sofre reação de desidratação sobre zeólita CaY enquanto isobutanol permanece inalterado. A zeólita CaX catalisa a desidratação de ambos os álcoois sem discriminação das diferenças estruturais, provavelmente devido à presença de poros de maior dimensão. Barrer¹⁵⁷ observou uma discriminação de estrutura molecular bem definida para as reações de hidrogenação de etileno e propileno sobre mordenitas de sódio e de platina.

Zeólitas naturais tais como crionita, mordenita, filipsita, chabasita e gmelinita têm sido testadas para a conversão catalítica de metanol e etanol em hidrocarbonetos. Estas zeólitas naturais, devido à seus canais retos e estreitos, somente permitem a passagem de moléculas lineares de pequeno tamanho¹⁵⁸. Por isso, foi necessário sintetizar zeólitas cristalinas com canais mais largos e que se interceptassem contendo sítios ativos adequados. A presença de centros ativos é tão importante quanto as dimensões dos poros do catalisador. A composição relativa de silício e alumínio e a concentração de cátions adicionais são importantes parâmetros que governam a atividade das zeólitas catalisadoras. A concentração de sítios protônicos nas zeólitas é diretamente relacionado à proporção de silício/alumínio. Quanto maior a densidade de sítios protônicos, mais alta será a atividade para a conversão de álcoois em hidrocarbonetos. Muitas zeólitas que ocorrem na natureza realmente possuem uma alta proporção de Si/Al, mas devido a seus canais retos e estreitos promovem uma difusão em fila simples e causam a desativação dos catalisadores^{158, 159}. Portanto, estão sendo feitas tentativas para sintetizar zeólitas com mais alto teor de silício e com canais de maiores dimensões que se interceptem. Durante as duas últimas décadas numerosas zeólitas sintéticas foram produzidas, o que abriu novos horizontes no campo de síntese orgânica. A zeólita denominada ZSM-5, demonstrou grande potencial de aplicação.

Muitos estudos catalíticos sobre ZSM-5 revelaram que parafinas monometil-substituídas podem passar através dos poros deste catalisador, além das parafinas normais. Conseqüentemente ela é usada para quebrar as parafinas ramificadas maiores em uma mistura de hidrocarbonetos

mais leves. Em um período relativamente curto, o ZSM-5 provou ser um catalisador versátil em processos comerciais tais como "selectoforming"^{160, 161}, "dewaxing"^{162, 163}, produção de etilbenzeno¹⁶⁴, desproporcionamento de tolueno¹⁶⁰ e conversão de álcoois em hidrocarbonetos^{33, 145, 147}. Estudos recentes indicaram que a zeólita ZSM-5 é também capaz de converter moléculas orgânicas contendo oxigênio, por exemplo, aldeídos, cetonas, ácidos carboxílicos, éteres em uma mistura de hidrocarbonetos¹⁶⁵. O diagrama linear de ZSM-5 é mostrado na figura 2. Os canais são formados por anéis nonagonais, contendo 10 átomos de oxigênio, com dimensões de aproximadamente 5,4 X 5,6 Angstroms¹⁶⁶. A composição¹⁶⁷ de uma unidade de esqueleto do catalisador ZSM-5 é de Al_{1-x}Si_{96-x}O₁₉₂ com o volume da célula unitária igual 5306 Å³.

O PAPEL DA DIFUSÃO NA CATÁLISE SELETIVA DA FORMA MOLECULAR

Difusão e transferência de massa são importantes fenômenos em reações catalisadas heterogeneamente¹⁶⁸. Estudos cinéticos das reações catalíticas em reatores de laboratório são geralmente executados sob condições predefinidas, onde há efeitos mínimos de difusão e transferência de massa. Estes efeitos são inevitáveis quando os catalisadores são usados em escala industrial. Em reações heterogêneas, deve-se considerar a difusão intracristalina e a difusão intercristalina. Em conversão catalítica sobre catalisadores de zeólitas, a difusão intracristalina tem influência pronunciada sobre a atividade e a seletividade das reações. Certas moléculas são capazes de penetrar nos canais das zeólitas cujos poros são de dimensões iguais ou maiores que o tamanho molecular. Moléculas muito grandes encontram problemas de transferência de massa quando as dimensões dos poros dos canais do catalisador são realmente bem menores se comparadas com o tamanho das moléculas. Aquelas moléculas menores do que as dimensões dos canais do esqueleto do cata-

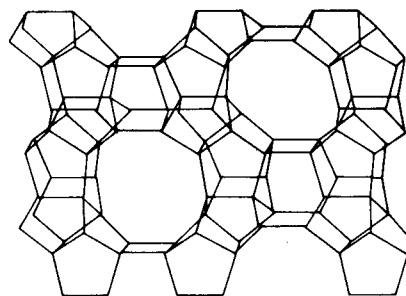


Fig. 2— Esboço da estrutura interna do catalisador ZSM-5, (Ref. 166)

lisador são chamadas moléculas pró-seletivas, enquanto moléculas maiores são chamadas anti-seletivas. Assim, a discriminação seletiva da forma ocorre para as espécies anti-seletivas, promovendo desta forma as reações de moléculas pró-seletivas. Em outras palavras, as moléculas pró-seletivas experimentam efeitos mínimos de difusão se comparadas às espécies anti-seletivas e consequentemente sofrem as reações catalíticas. As moléculas anti-seletivas permanecem sem reagir sob as mesmas condições catalíticas. É portanto essencial estudar a difusividade e a energia de ativação da difusão dos reagentes e produtos.

Certas zeólitas são capazes de proporcionar 100% de seletividade para a formação de etileno a partir do etanol em uma larga faixa de temperatura^{86, 144}. A maior energia de ativação da difusão observada para éter dietílico pode ser a razão da ausência destas espécies nos produtos da reação⁸². Bryant e Kranich⁸⁰ estudaram a desidratação de etanol a etileno e éter dietílico sobre diversas famílias de peneiras moleculares com poros de dimensões variáveis. As dimensões dos poros das peneiras moleculares (PM) estão na ordem crescente: PM-tipo X < PM-tipo Z < PM-tipo A. A seletividade observada para a formação de éter dietílico é máxima sobre aquelas com poros de maiores dimensões e mínima sobre as de poros com menores dimensões. Os efeitos pronunciados da difusão são observados em zeólitas para as menores diferenças estruturais das moléculas. Riekert¹⁶⁹ relatou que a difusividade de 1-buteno é vários milhares de vezes maior que a dos 2-butenos. Chen e Weisz¹⁷⁰ observaram que a difusividade do trans-2-buteno é cerca de 200 vezes maior que a do cis-2-buteno em zeólita CaA.

Sob condições catalíticas, certas moléculas assumem configurações dinâmicas inteiramente diferentes. Weisz e colaboradores¹⁷¹ estudaram a conversão catalítica do triglicerídeo (C₅₇H₁₀₄O₆) sobre zeólita ZSM-5. O espectro de hidrocarbonetos produzidos a partir de triglicerídeo é substancialmente o mesmo que no caso da conversão do metanol sobre o mesmo catalisador. Weisz e colaboradores explicaram a similaridade nas distribuições dos produtos destas reações através da estrutura dinâmica da molécula do triglicerídeo. Na figura 3 é feita uma comparação da estrutura molecular convencional do triglicerídeo

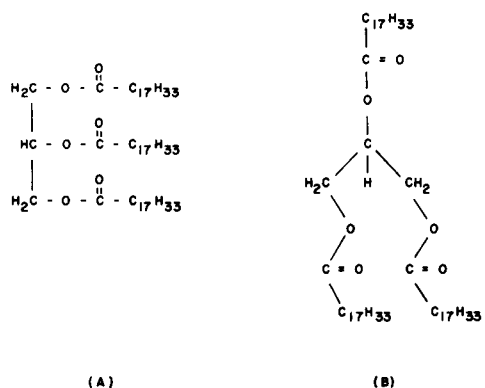


Fig. 3— (A) Estrutura molecular convencional do triglicerídeo
(B) Configuração molecular dinâmica do triglicerídeo (Ref. 171)

(A) com sua estrutura molecular dinâmica da reação (B). A estrutura molecular dinâmica do triglicerídeo apresenta menor seção transversal e é capaz de penetrar em canais relativamente menores do catalisador. Para os hidrocarbonetos lineares, a difusividade decresce com o aumento do comprimento da cadeia¹⁷². Da mesma forma, dependendo das posições, tamanhos e números de substituintes no anel benzênico, encontrou-se que a energia de ativação aumenta com o aumento correspondente do tamanho da molécula¹⁷²

CONCLUSÃO

O álcool etílico é uma molécula orgânica simples da qual numerosos produtos químicos úteis podem ser obtidos. Um recente levantamento⁹ patrocinado pelo CNPq e outras publicações^{12, 13} fornece aplicações potenciais do etanol como matéria prima para a obtenção de uma variedade de compostos químicos¹⁷³.

A compreensão do mecanismo de reação é essencial para selecionar e formular o catalisador adequado para certa transformação química desejada. A possível conversão catalítica do etanol necessita de um conjunto de requisitos catalíticos. Os mecanismos de conversão do etanol em vários produtos primários tais como etileno, acetaldeído, éter dietílico e hidrocarbonetos desempenham papel importante na preparação dos catalisadores industriais para os processos químicos usando álcool etílico como a matéria prima.

Vários países deficientes em petróleo estão tentando sintetizar hidrocarbonetos usando matérias-primas renováveis¹⁷⁴. Fábricas de combustíveis sintéticos estão em operação na África do Sul, produzindo uma mistura de hidrocarbonetos através da reação de Fischer-Tropsch. É esperado que ao final da década, mais da metade dos combustíveis líquidos de que o país necessita sejam fornecidos por hidrocarbonetos sintéticos. O governo da Nova Zelândia assinou um acordo com a 'Mobil New Zeland Limited' para a conversão de gás natural em combustível de motores usando a tecnologia MTG (methanol to gasoline). Cerca de um terço dos requisitos nacionais de combustíveis líquidos esperam ser atendidos pela realização deste processo em escala industrial. Vários outros países têm optado pela síntese de etanol, etileno e hidrocarbonetos líquidos a partir do metanol, óleos vegetais e gás de síntese (CO₂ + H₂) através das reações catalíticas¹⁷⁵.

É importante para o Brasil encorajar os pesquisadores a estudar os aspectos fundamentais e aplicados das conversões catalíticas do etanol, no sentido de desenvolver nossa própria tecnologia que pode ser aplicada à produção em larga escala de compostos químicos úteis partindo do etanol.

Agradecimentos

O autor agradece ao CNPq e à FINEP pelo auxílio financeiro concedido.

Referências Bibliográficas

1. Encyclopaedia Britannica, Edição – XV, fol. 14, p. 165 (1980).
2. A. S. Fassy, Atualidades do CNP, nº 79, p. 16 (1982)
3. R.R. Bahia, Atualidades do CNP, nº 73, p. 4 (1981)
4. A.A. Souza – Editor, Atualidades do CNP, nº 67, p. 39 (1979)
5. A.A. Souza – Editor, Atualidades do CNP, nº 70, p. 17 (1980)
6. J.W.B. Vial, Atualidades do CNP, nº 57, p. 76 (1977)
7. J.E. Paula, Atualidades do CNP, nº 72, p. 31 (1980)
8. M.S. Filho, Atualidades do CNP, nº 71, p. 69 (1980)
9. F.A. Adolfo Wanderley – Coordenador, “Avaliação Tecnológica do álcool etílico”, Patrocinado pelo CNPq, Brasília, 1978.
10. A.S. Fassy, Atualidades do CNP, nº 72, p. 77 (1980)
11. Ministério das Minas e Energia, “Programa Nacional do álcool”, Atualidades do CNP, nº 46, p. 8 (1976)
12. Chem. & Eng. News, 9 de novembro, p. 17 (1981)
13. E. Raldenes – Coordenador, “Álcoolquímica” do CNP, Brasília, 1980.
14. N. Bondt, J.R. Dieman, P. van Troostwijk e A. Lauwerenburgh, Ann. Chim. et Phys., **21**, 48 (1797).
15. V.N. Ipatieff, Ber. d. d. Chem. Ges., **37**, 2986 (1904).
16. P. Sabatier e A. Mailhe, Ann. Chim. et Phys. **20**, 289 (1910)
17. F.C. Whitmore, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 3274 (1932)
18. W.S. Brey e K.A. Krieger, J. Amer. Chem. Soc., **71**, 3637 (1949)
19. P. Andreu, M. Rosa-Brusin, C. Sanchez e H. Noller, Z. Naturforschung, **22**, 810 (1967)
20. A. Tada, M. Yoshida e M. Hirai, Nippon Kagaku Kaishi, 1379 (1973).
21. S.S. Jewur e J.B. Moffat, J. Chem. Soc.; Chem. Commun., 801 (1978).
22. J.B. Moffat e S.S. Jewur, J. Chem. Soc.; Faraday Trans. I, **76**, 746 (1980)
23. H. Knozinger, “The chemistry of the hydroxyl group”, part 2, S. Patai – Editor, p. 641, Interscience Publishers, New York, 1971.
24. O.V. Krylov, E.A. Fokina, Proc. IV Inter. Cong. Catal., trabalho nº 64, p. 229, Moscow, 1968.
25. O.V. Krylov, “Catalysis by nonmetals”, p. 115, Academic Press, New York, 1970.
26. V.N. Ipatieff, “Catalytic reactions at high pressures and temperatures”, p. 60, MacMillan, New York, 1936.
27. A. Maccoll, “The chemistry of alkenes”, S. Patai – Editor, p. 203, Interscience Publishers, London, 1964.
28. M.E. Winfield, “Catalysis”, P.H. Emmett – Editor, vol. 7, p. 93, Reinhold Publishing Corp., New York, 1960.
29. H. Noller e W. Cladnig, Catal. Rev. – Sci. Eng., **13**, 149 (1976).
30. W.H. Saunders, “The chemistry of alkenes”, S. Patai – Editor, p. 149, Interscience Publishers, London, 1964.
31. W. H. Saunders e A. F. Cockerill, “Mechanisms of elimination reactions”, p. 221, John Wiley & Sons, New York, 1973.
32. H. Pines e J. Manassen, Adv. Catal., **16**, 49 (1966).
33. W. Lee, N. Y. Chen e R. H. Perry, o trabalho apresentado durante Congresso de Petróleo do Brasil, no Rio de Janeiro em novembro de 1978.
34. M. J. Augusto, P.H.A. Coutinho e J.A.R. Cabral; Patente Brasileira pedido PI 76 05, 494, 1978; (C.A. 89: 25067c).
35. M.R. Masaev, S.N. Klychkova e S.D. Mekhtiev, Dokl. Akad. Nauk. Azerb. SSSR, **20**, 27 (1964).
36. L. Kh. Freidlin, V.Z. Sharf e Z.T. Tukhtamuradov, Izv. Akad. Nauk. ser. Khim., 531 (1965).
37. J.J. Pisman, V.V. Kasyanov e M.A. Dalin, Kinetica i Katiliz, **6**, 741 (1965).
38. M.R. Masaev, Sh. V. Veliev, A.S. Kosykhin e S.D. Mekhtiev, Azerb. Khim. Zh., 29 (1963).
39. J.J. Pisman, M.A. Dalin, V.V. Kasyanov e G.V. Vasilkovskaya, Azerb. Khim. Zh., 77 (1963).
40. J.B. Butt, H. Bliss e C.A. Walker, Amer. Inst. Chem. Eng. J., **8**, 42 (1961).
41. H.J. Solomon, H. Bliss e J.B. Butt, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **6**, 325 (1967).
42. V.E. Vasserberg, J.R. Davydova e T.V. Georgievskaya, Kinetica i Kataliz, **2**, 773 (1961).
43. J.J. Pisman, V.V. Kasyanov, J.J. Ninalalov e M.A. Dalin, Azerb. Khim. Zh., 77 (1966).
44. Y. Murakami e T. Hattori, Kogyo Kagaku Zasshi, **70**, 2029 (1967).
45. H. Knozinger e R. Kohne, J. Catal., **5**, 264 (1966).
46. H. Knozinger e E. Ress, Z. Phys. Chem. (Frankfurt), **54**, 136 (1967).
47. H. Knozinger e H. Buhl, ber. Bunsenger. Phys. Chem., **71**, 73 (1967).
48. D. Kállo e H. Knozinger, Chem. Eng. Tech., **39**, 676 (1967).
49. W.H. Wade, S. Teranishi e J.L. Durham, J. Colloid Interface Sci., **21**, 349 (1965).
50. H. Arai, J.I. Take, Y. Saito e Y. Yoneda, J. Catal., **9**, 146 (1967).
51. H. Arai, Y. Saito e Y. Yoneda, J. Catal., **10**, 128 (1968).
52. J.H. De Boer, R.B. Fahim, B.G. Linsen, W.J. Visseren e J. Vleeschauwer, J. Catal., **7**, 163 (1967)
53. L. De Mourges, F. Peyron, Y. Trambouse e M. Prettre, J. Catal., **7**, 117 (1966).
54. J.R. Jain e C.N. Pillai, J. Catal., **9**, 322 (1967).
55. J.E. Stauffer e W. L. Kranich, Ind. Chem. Fundamentals, **1**, 107 (1962).
56. W.S. Brey, B.H. Davis, P.G. Schmidt e C.G. Moreland, J. Catal., **3**, 303 (1964).
57. J.C. Balaceanu e J.C. Jungers, Bull. Soc. Chim. Belges, **60**, 476 (1951).
58. M.C. Upreti, J.C. Kuriacose e M.V.C. Sastri, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim., **11**, 651 e 699 (1963).
59. L.Kh. Freidlin, V.Z. Sharf e V.S. Abdumavlyanova, Neftekhimiya, **7**, 603 (1967).
60. J.C. Kuriacose e M.V.C. Sastri, Proc. III Inter. Cong. Catal., Amsterdam, p. 507, 1965.

61. A.A. Tolstopyatova, A.A. Balandin e V. Stshizhevskii, *Kin. Katal.*, **1**, 558 (1961).
62. A.A. Tolstopyatova, W. Strzyzewski e A.A. Balandin, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. II Khim.*, **18**, 52 (1963).
63. V.A. Naumov, A.A. Balandin, e A.A. Tolstopyatova, *Z. Fiz. Khim.* **41**, 2629 (1967).
64. A.D. Makarov, Yu. S. Tarasevich e Yu. M. Shchekochikhin, *Metody Issled. Katal. Reakts., Akad. Nauk. SSSR., Sib. Otd., Inst. Katal.*, **1**, 34 (1964).
65. M.K. Krasilnikov, K.V. Topchieva, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. II Khim.*, **21**, 3 (1966).
66. A.A. Balandin, N.P. Sakolova, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Otd. Khim. Nauk.*, 398 (1960).
67. I. Carrisoza e G. Manuera, *J. Catal.*, **49**, 174 (1977).
68. D.J. Wheeler, P.W. Daebly e C. Kembal, *J. Chem. Soc.*; 332 (1960)
69. P. Jackson e G.D. Parafitt, *J. Chem. Soc.; Faraday Trans. I*, **68**, 1443 (1972).
70. I. Carisoza, G. Manuera, *J. Catal.*, **49**, 189 (1977).
71. A.A. Tolstopyatova, A.A. Balandin e V.A. Naumov, *Kin. Katal.*, **8**, 1265 (1967).
72. A.A. Tolstopyatova, Chi Tsuan Yu e L.S.Gorshkova, *Kin. Katal.*, **6**, 466 (1965).
73. I.R. Konenko, A.A. Tolstopyatova, e A.A. Balandin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR.*, 1899 (1963).
74. J.R. Kittrell e R. Mizaki, *Amer. Inst. Chem. Eng. J.*, **13**, 389 (1967)
75. J.M. Kolesnikov e G.M. Panchenkov, *Kin. Katal.*, **7**, 896 (1966).
76. D.N. Miller e R.S. Kirk, *Amer. Inst. Chem. Enge. J.*, **8**, 183 (1962).
77. J.H. De Boer e W.J. Visseren, *Catal. Rev.*, **5**, 55 (1971).
78. L. De Mourges, D. Barthomeuf, F. Figueras, M.Perrin, Y. Trambouze e M. Pettre, *Proc. IV Inter. Cong. Catal., Moscow, trabalho 61*, p. 187, 1968.
79. T.N. Filatova, A.A. Tolstopyatova e A.A. Balandin, *Zh. Fiz. Khim.*, **41**, 441 (1967).
80. D.E. Bryant e W.L. Kranich, *J. Catal.*, **8**, 8 (1967).
81. M. Rálek e O. Grubner, *Proc. III Inter. Cong. Catal., Amsterdam*, p. 1302, 1964.
82. M. Rálek, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **30**, 3411 (1965).
83. P.B.Weisz, *Erdol Kohle*, **18**, 525 (1965).
84. P.B.Weisz, e V.J. Frillette, *J. Phys. Chem.*, **64**, 382 (1960).
85. P.B. Weisz, V.J. Frillette, R.W. Matman e E.B. Mower, *J. Catal.* **1**, 307 (1962).
86. Kh. Minachev, V.J. Garanin e Ya.F. Isakov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Khim.*, 1722 (1964).
87. L.V. Panchevich-Koljada e N.F. Ermolenko, *Z. Fiz. Khim.*, **40**, 2383 (1966).
88. B. Gourisetti, J. Cosyns e P. Leprince, *Bull. Soc. Chim. (França)*, 1078 e 1085 (1966).
89. B. Gourisetti, J. Cosyns e P. Leprince, *Compt. Rend.*, **258**, 4547 (1964).
90. L. Kh. Freidlin e V.Z. Sharf, *Izv. Akad. Nauk. SSSR., Otd. Khim. Nauk.*, 2042 (1959).
91. J.B. Moffat e A.S. Riggs, *J. Catal.*, **28**, 157 (1973).
92. A. Alberola, M.S. Esteban e J.M. Marinas, *An R. Soc. Esp. Fis. Quim., Ser. B*, **68**, 1295 (1972).
93. V.Z. Sharf, A.S. Nekrasov, L.P. Nemkova e L.Kh. Freidlin, *Izv. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Khim.*, **46** (1967).
94. T.V. Antipina e N.D. Vershinina, *Kin. Katal.*, **7**, 559 (1966).
95. R.L. Kabel e L.N. Johanson, *Amer. Inst. Chem. Eng. J.*, **8**, 621 (1962).
96. J.R. Kittrell, R. Mezaki e C.C. Watson, *Ind. Eng. Chem.*, **57**, 18 (1965).
97. J.R. Kittrell e R. Mezaki, *Ind. Eng. Chem.*, **59**, 28 (1967).
98. B.C. Gates, *Dissertation Abstr.*, **27**, 4373-B (1967).
99. B.C. Gates e L.N. Johanson, *J. Catal.*, **14**, 69 (1969).
100. A. Tsuruizumi, *Nippon Kagaku Zasshi*, **82**, 545 (1961).
101. H.J. Becher e L. Maroshi, *Anorg. Allg. Chem.*, **352**, 206 (1967).
102. A.A. Balandin, A.A. Tolstopyatova e V.A. Naumov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR., Otd Khim. Nauk.*, 1150 (1962).
103. S. Landa, O. Weisser e J. Mostecký, *Chem. Listy*, **52**, 60 (1958).
104. C.N. Pillai e H. Pines, *J. Amer. Chem. Soc.*, **83**, 3274 (1963).
105. J. Herling e H. Pines, *Chem. Ind. (London)*, 984 (1963).
106. H. Dohse, *Z. Phys. Chem., Bodenstern, Festband*, 533 (1931).
107. D. Bethell e V. Gold, "Carbonium ions - An introduction", Academic Press, New York, 1967.
108. H.Knozinger, H.Buhl e E. Ross, *J. Catal.*, **12**, 121 (1968).
109. P. Sabatier e E.E. Reid. "Catalysis in organic chemistry..", Van Nostrand, Princeton. New Jersey, 1922.
110. R.B. Greenler, *J. Chem. Phys.*, **37**, 2094 (1962).
111. A.A. Babushkin e A.V. Uvarov. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR.*, **110**, 581 (1956).
112. D. Triebmann e A. Simon, *Ber. Bunsenger. Phys. Chem.*, **70**, 526 (1966).
113. R. Okagel, *J. Phys. Chem.*, **71**, 844 (1967).
114. D.C. Bradley, *Progra. Inorg. Chem.*, Vol. 2, p. 303 (1960).
115. R.A. Ross e D.E.R. Bennett, *J. Catal.*, **8**, 289 (1967).
116. H.Knozinger. *Angew. Chem.*, **80**, 778 (1968).
117. A.Eucken e E. Wicke, *Naturwissenshafter*, **32**, 161 (1944).
118. A.Eucken, *Naturwissenschaften*, **34**, 374 (1947).
119. E.Wicke, *Z. Elektrochem. Angew. Physik. Chem.*, **52**, 86 (1948).
120. J.G.M. Bremmer, *Research*, **1**, 281 (1948).
121. A.L.Henne e A.H.Matszrak, *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1649 (1944).
122. H.Adkins e B.N. Nissen, *J. Amer. Chem., Soc.*, **46**, 130 (1924).
123. H. Adkins e P.P. Perkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, **47**, 1163,(1925).
124. H. Adkins e F. Bishoff, *J. Amer. Chem.. Soc.*, **47**, 810 (1925)
125. L.Kh. Freidlin e A.M. Levit, *Izv. Akad. Nauk. SSSR., Otd. Khim. Nauk.*, **1**, 163 (1952)

126. R.N. Pease e C.C. Youg, J. Amer. Chem. Soc., **46**, 390 (1924)
127. A.M. Alvarado, J. Amer. Che. Soc., **50**, 790 (1928).
128. K. Kearby e S. Swann, Ind. Eng. Chem., **32**, 1607 (1940)
129. Y. Soma, T. Onishi e K. Tamaru, J. Chem. Soc.: Faraday Trans., **65**, 2215 (1969)
130. G.V. Isagulyants, A.A. Balandin, E.I. Popov e Yu.I. Derbentsev, **38**, 20 (1964).
131. G.V. Isagulyants e A.A. Balandin, "Radioisotopes in the physical sciences and industry", Inter Atomic Energy Agency, Vienna, p. 245, 1962.
132. H. Pines e W. O. Haag, J. Amer. Chem. Soc., **83**, 2847 (1961)
133. O. V. Krylov, Z. Fiz. Khim., **39**, 2656 (1965).
134. H. Knozinger, H. Röss e H. Buhl, Naturwissenschaften, **54**, 516 (1967).
135. A. Eucken e K. Heuer, Z. Physik. Chem. (Leipzig), **196**, 40, (1950).
136. Z.G. Szábo, J. Catal., **6**, 458 (1966)
137. I. Batta, S. Borcsok, F. Solymosi e Z. G. Szábo, Proc. III Inter. Cong. Catal., Amsterdam, p. 1340, 1964.
138. L. Pauling, "The nature of the chemical bond", III edição, Cornell University Press, Ithaca, 1960.
139. W. E. Garner, D. A. Dowden e J.F. Garica de 1ª Banda, An. R. Soc. Esp. Fis. Quím., **50B**, 35 (1954).
140. V.M. Frolov, O. V. Krylov e S. Z. Roginskii, Dokl. Akad. Nauk. SSSR., III, 623 (1956).
141. G.M. Schwab e E. Schwab, Angallidis, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1806 (1949).
142. A. A. Balandin, Adv. Catal., **10**, 96 (1958).
143. A. M. Rubinstien e S. G. Kurikov, Izv. Akad. Nauk. SSSR. OKHN., 587 (1956).
144. A. H. Keough, U. S. Patent, 3, 244,766 (1966); Chem. Abstr., **64**, 19409h (1966)
145. S. L. Meisel, J. P. McCullough, C. H. Lechthaler e P. B. Weisz, Chemtech., **6**, 86 (1976).
146. S. L. Meisel, J. P. McCullough, C.H. Lechthaler e P. B. Weisz, trabalho apresentado durante 174º Reunião Nacional do Amer. Chem. Soc., Chicago, Illinois, em agosto.
147. E. G. Deruone, P. Dejaifve, J. B. Nagy, J.H.C-Van Hoof, B.P. Speckman, C. Naccache e J.C. Vedrine, J. Catal., **53**, 40 (1978).
148. C.D. Chang e A. J. Silvestri, J. Catal., **47**, 249 (1977).
149. J. C. Vedrine, P. Dejaifve, C. Naccache e E. G. Deruone, Preprint, Proc. VII Inter. Cong. Catal., Tokyo, Japan, trabalho - A 51, 1980.
150. E.G. Deruone, J. B. Nagy, J.P. Gilson e Z. Gabelcia, Preprint, Proc. VII Inter. Cong. Catal., Tokyo, trabalho - C 11, 1980.
151. N. Y. Chen e W. J. Reagen, J. Catal., **59**, 123 (1979).
152. Y. Ono, T. Mori e K. Teli, Preprint, Proc. VII Inter. Cong. Catal., Tokyo, Japan, trabalho - C 12, 1980.
153. G. A. Olah, G. Klopman e R. H. Schlosberg, J. Amer. Chem. Soc., **91**, 3261 (1969)
154. G. A. Olah, J. R. DeMember e J. Shen, J. Amer. Chem. Soc., **95**, 4952 (1973).
155. S. S. Jewur e J. B. Moffat, J. Catal., **57**, 167 (1979)
156. V. J. Frilette, P. B. Weisz e R. L. Golden, J. Catal., **1**, 301 (1962)
157. R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc., **40**, 555 (1944).
158. P. B. Weisz, Preprint, Proc. VII Inter. Cong. Catal., Tokyo, Japan, palestra convidada, trabalho - p. 1, 1980.
159. L. Riekert, Adv. Catal., vol. 21, 1970.
160. N. Y. Chen e W. E. Garwood, J. Catal., **52**, 453 (1978).
161. N. Y. Chen, J. Maziuk, A. B. Schwartz e P. B. Weisz, Oil and Gas J., **66(47)**, 154 (1968).
162. H. R. Ireland, C. Redini, A. S. Raff e L. Fava, Hydrocarbon Proc., **58(5)**, 119 (1979).
163. N. Y. Chen., R. L. Gorrington, H. R. Ireland e T. R. Stein, Oil and Gas J., **75(23)**, 165 (1977).
164. W. O. Haag e F. G. Dwyer, trabalho apresentado durante Reunião Anual do Amer. Inst. Chem. Eng., Boston, 1979.
165. C. Morgan, J. P. Warner e S. Yurchak, Preprint, Divisão do petróleo do Amer. Che. Soc., Houston, 23 de março, p. 59, 1980.
166. G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson e W. M. Meier, Nature, **272**, 437 (1978).
167. W. J. Mortier, "Compilation of extra framework sites in zeolites", p. 53, Butterworth Scientific Limited, Surrey, England, 1982.
168. J. J. Carberry, "Chemical and catalytic reaction engineering", p. 457, McGraw-Hill, 1976.
169. L. Riekert, J. Amer. Inst. Chem. Eng., **17**, 446 1971.
170. N. Y. Chen e P. B. Weisz, Eng. Prog. Symp. Ser., **63(73)**, 86 (1967).
171. P. B. Weisz, W. O. Haag e P. G. Rodewald, Science, **206**, 57 (1979).
172. R.L. Gorrington, J. Catal., **31**, 13 (1973).
173. M. L. Santos e P. H. A. Coutinho, Boletim Técnico da Petrobrás, **23 (2)**, 129 (1980).
174. Chem. & Eng. News, 1º de março p. 28 e 29 de março p. 28, 1982.

ARTIGO

HIDROCARBONETOS SATURADOS COMO INDICADORES GEOQUÍMICOS MOLECULARES

Francisco R. de Aquino Neto

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Recebido em 22/06/1983

1 - INTRODUÇÃO

Hidrocarbonetos saturados constituem, sem sombra de dúvida, a classe de compostos orgânicos mais empregada como *indicador geoquímico molecular**

Sua diversidade e reatividade, permite correlacionar certos aspectos de seu comportamento na geosfera, com

* Este termo subentende que certas moléculas ou seus conjuntos, podem fornecer informações sobre processos geoquímicos em ação nos sedimentos com matéria orgânica.