

Influência do teor de cobre na atividade de catalisadores de Cu/H β e Cu/ γ -Al₂O₃+H β em hidredesoxigenação de acetona para produção de propeno

Aline C. M. Trindade^{1*}, Heveline Enzweiler²; Nina P. G Salau¹.

¹ Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Engenharia Química, Avenida Roraima, 1000, 97105-900, Santa Maria, RS, Brasil. *e-mail: alitrindade@gmail.com

² Universidade do Estado de Santa Catarina, Departamento de Engenharia de Alimentos e Engenharia Química, Rua Fernando de Noronha, km 573, 89870-000, Pinhalzinho, SC, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO - O presente estudo investigou a reação de hidredesoxigenação (HDO) de acetona sobre catalisadores à base de cobre (Cu/H β e Cu/ γ -Al₂O₃+H β) para produção de propeno. A zeólita H β e a γ -Al₂O₃ foram sintetizadas pelos métodos hidrotérmico e de precipitação, respectivamente. O teor de cobre suportado variou de 15 a 35%. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, FTIR e MEV. Foi avaliado o efeito do teor de cobre na conversão de acetona, na seletividade dos produtos da reação e no rendimento de propeno. Nos testes de HDO com Cu/H β , o propano foi o único produto formado, com baixa conversão de acetona. Houve um aumento drástico na conversão de acetona e na seletividade a propeno com o uso das misturas de Cu/ γ -Al₂O₃+H β . O catalisador 35%Cu/ γ -Al₂O₃+H β se destacou como o mais promissor para a obtenção de propeno nas condições experimentais avaliadas.

Palavras-chave: hidredesoxigenação, catalisadores bifuncionais, mistura de catalisadores, cobre, propeno.

ABSTRACT - This study investigated the hydrodeoxygenation reaction (HDO) of acetone over copper-based catalysts (Cu/H β and Cu/ γ -Al₂O₃+H β) for propylene production. The H β zeolite and γ -Al₂O₃ were synthesized by hydrothermal and precipitation methods, respectively. The supported copper content varied from 15 to 35 wt%. The catalysts were characterized by XRD, FTIR, and SEM. The effect of copper content on acetone conversion, product selectivity, and propylene yield was evaluated. In the HDO tests with Cu/H β , propane was the only product formed, with low acetone conversion. There was a drastic increase in acetone conversion and propylene selectivity with the use of Cu/ γ -Al₂O₃+H β mixtures. The 35%Cu/ γ -Al₂O₃+H β catalyst stood out as the most promising for obtaining propylene under the evaluated experimental conditions.

Keywords: hydrodeoxygenation, bifunctional catalysts, catalyst mixture, copper, propylene.

Introdução

A hidredesoxigenação de acetona envolve diferentes rotas reacionais que dependem do tipo de catalisador utilizado e das condições reacionais. Uma rota primária hidrogena a acetona a isopropanol em sítios metálicos, seguido de desidratação em sítios ácidos para propeno ou éter diisopropílico e hidrogenação a propano. Outra via produz metano e acetaldeído por descarboxilação, com o acetaldeído podendo formar etanol (via hidrogenação), eteno (via desidratação), etano (via hidrogenação do eteno) ou éter etil isopropílico. Uma terceira rota envolve a autocondensação aldólica da acetona, levando a produtos como diacetona álcool (que pode formar isobuteno e isobutano ou óxido de mesitila), metil isobutil cetona (e seu álcool correspondente), cetonas C9 e mesitileno, com

subsequentes reações de hidrogenação e desidratação gerando os alcenos e alcanos correspondentes (1-4).

O propeno é um importante composto químico utilizado como matéria-prima para a síntese de muitos produtos de alto valor agregado, dessa maneira sua demanda de mercado está em constante crescimento. Sua principal aplicação é na indústria de polímeros, especialmente na produção de polipropileno. Embora a maior parte do propeno seja atualmente derivada do petróleo, há um crescente interesse em explorar fontes renováveis para essa olefina dentro da academia e da indústria (5).

A hidredesoxigenação (HDO) de acetona tem ganhado destaque como uma rota alternativa promissora para a produção de propeno, principalmente devido ao potencial de se obter acetona a partir de fontes renováveis, como a fermentação de biomassa (6).

Para realizar a hidroxidação de acetona de forma eficiente, diversas configurações catalíticas podem ser empregadas. Uma abordagem consiste no uso de um catalisador bifuncional, no qual o metal ativo para a hidrogenação é suportado sobre um material com propriedades ácidas. Outra alternativa envolve a utilização de misturas físicas de catalisadores, onde partículas do catalisador metálico coexistem com partículas do catalisador ácido. Uma terceira possibilidade é a utilização de dois leitos catalíticos distintos dispostos em série. No primeiro leito, o catalisador metálico promoveria a hidrogenação da acetona a isopropanol, e o efluente contendo o isopropanol seria então direcionado para o segundo leito que possui o catalisador ácido, onde ocorreria a desidratação para formar propeno ou éter diisopropílico. Cada uma dessas configurações apresenta suas próprias vantagens e desvantagens em termos de complexidade do sistema, otimização das condições reacionais para cada etapa e interação entre os sítios catalíticos. Este trabalho tem como objetivo avaliar a atividade de catalisadores à base de cobre na hidroxidação de acetona. Avaliou-se o efeito do teor de metal em catalisadores de cobre suportado em zeólita beta ($\text{Cu}/\text{H}\beta$) e em misturas de cobre suportado em gama-alumina com zeólita beta ($\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}\beta$).

Experimental

Síntese dos catalisadores à base de cobre

Foram preparados catalisadores bifuncionais de cobre suportado em zeólita beta ($\text{Cu}/\text{H}\beta$) com diferentes teores de cobre, bem como catalisadores constituídos por uma mistura física de cobre suportado em gama-alumina com zeólita beta ($\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}\beta$), também variando o teor de cobre suportado na alumina. A Tabela 1 lista os catalisadores sintetizados.

Tabela 1. Catalisadores à base de cobre sintetizados em laboratório.

Catalisadores de cobre suportado em zeólita beta	Misturas físicas de cobre suportado em gama-alumina com zeólita beta
15% $\text{Cu}/\text{H}\beta$	15% $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}\beta$
25% $\text{Cu}/\text{H}\beta$	25% $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}\beta$
35% $\text{Cu}/\text{H}\beta$	35% $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}\beta$

A zeólita Beta ($\text{Si}/\text{Al} = 50$) foi sintetizada pelo método hidrotérmico (7), utilizando sílica amorfa extraída das cinzas de casca de arroz, pseudoboemita e hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH, Sigma Aldrich, 35 %) como fonte de silício, fonte de alumínio e agente direcionador de estrutura. A extração de sílica das cinzas de casca de arroz é

um método sustentável e eficiente para obtenção de sílica a partir de um resíduo agrícola, que pode ser utilizado como precursor para a síntese de zeólitas. Inicialmente, as cascas de arroz foram lavadas com água deionizada para remover impurezas solúveis e partículas de poeira e secas em estufa a 100°C. As cascas de arroz limpas foram calcinadas a 500 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, por 6 horas para remover a matéria orgânica, resultando em cinzas ricas em sílica. As cinzas foram então moídas e tratadas com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH , 2M) para solubilizar a sílica. A sílica reagiu com a solução de NaOH , formando um silicato de sódio solúvel. A mistura resultante foi filtrada para separar a solução de silicato de sódio de impurezas sólidas. A solução foi acidificada pela adição lenta de ácido nítrico (HNO_3 , Vetec P.A. 65%). O pH da solução foi ajustado para cerca de 6 para garantir a precipitação completa da sílica. O gel de sílica precipitado foi lavado repetidamente com água deionizada e filtrado a vácuo para remover íons residuais. A sílica amorfa obtida (SiO_2) foi seca a 80 °C durante a noite, moída e peneirada para um tamanho de partícula $\leq 300 \mu\text{m}$.

A pseudoboemita foi sintetizada pelo método de precipitação (8). Inicialmente, 50 g de nitrato de alumínio nonahidratado ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Vetec, 99,9%) foram dissolvidos em 125 mL de água. Posteriormente, uma solução de hidróxido de sódio (NaOH , 2M) foi adicionada à solução de nitrato de alumínio sob vigorosa agitação até que o pH atingisse 9, levando à precipitação de pseudoboemita ($\text{AlO}(\text{OH})$). A solução foi agitada por 30 min, filtrada e lavada com água quente até atingir pH neutro, para remover íons residuais. A pseudoboemita obtida foi seca em estufa a 80°C durante a noite, seguida de moagem e peneiramento para um tamanho de partícula inferior a 300 μm .

Para a síntese da zeólita beta, foram misturados 0,3102 g de cloreto de sódio (NaCl , Dinâmica, 99%), 14,812 g de água deionizada, 0,156 g de pseudoboemita e 13,9 g de TEOAH. Em seguida, 3,98 g de SiO_2 foram lentamente adicionados e o gel de síntese resultante foi agitado até homogeneização. A cristalização foi realizada a 140 °C por 48 h em autoclave de aço inoxidável com copo de teflon de 130 mL. A zeólita na forma sódica ($\text{Na}\beta$) foi recuperada pela adição de uma solução saturada quente de nitrato de sódio (NaNO_3 , Dinâmica, 99%), seguida de centrifugação a 4000 rpm por 10 min. O procedimento de centrifugação foi repetido, substituindo o sobrenadante por água deionizada e etanol para lavar o precipitado até atingir pH neutro. O precipitado foi removido dos tubos falcon e seco em estufa a 80 °C durante a noite. A $\text{Na}\beta$ foi calcinada a 560 °C, a 5 °C/min, por 8 h, para remover completamente o agente direcionador de estrutura.

A forma ácida da zeólita Beta ($\text{H}\beta$) foi obtida por troca iônica. A $\text{Na}\beta$ foi misturada a uma solução de nitrato de amônio 1 M (NH_4NO_3 , Dinâmica, 99%) sob agitação por 4 h a 90 °C. Um procedimento de centrifugação idêntico ao

utilizado após a síntese da Na β foi aplicado e a H β resultante foi seca a 80 °C durante a noite. A H β foi calcinada nas mesmas condições da Na β , para remover o íon amônio.

Os catalisadores bifuncionais de Cu/H β foram sintetizados por impregnação úmida. Nitrato de cobre trihidratado (Cu(NO₃)₂, Dinâmica, 99,5%) foi dissolvido em água deionizada e adicionado ao suporte. A mistura foi mantida sob agitação em um banho a 80 °C até a evaporação da água da solução. Os catalisadores foram secos em estufa a 80 °C durante a noite e calcinados em um forno do tipo mufla a 560°C, com taxa de aquecimento de 5 °C/min, por 8 horas. A massa de Cu(NO₃)₂ necessária em cada impregnação foi determinada pela Equação 1:

$$m_{\text{nitrato}} = \frac{\%_{\text{metal}} \times m_{\text{suporte}} \times MM_{\text{nitrato}}}{MM_{\text{metal}} \times (100 - \%_{\text{metal}})} \quad (1)$$

Onde m_{nitrato} é a massa de Cu(NO₃)₂ necessária, $\%_{\text{metal}}$ é o teor de cobre desejado, m_{suporte} é a massa de H β , MM_{nitrato} é a massa molar de Cu(NO₃)₂ e MM_{metal} é a massa molar de cobre. Os catalisadores bifuncionais foram identificados como 15% Cu/H β , 25% Cu/H β e 35% Cu/H β .

A gama-alumina (γ -Al₂O₃) foi sintetizada seguindo o procedimento de síntese da pseudoboemita, seguido de calcinação a 600 °C, 10 °C/min, por 6 h. O processo de calcinação transformou a pseudoboemita em γ -Al₂O₃. Como a atividade catalítica da γ -Al₂O₃ na desidratação de isopropanol é bastante baixa (9), o material é um suporte praticamente inerte. O cobre foi suportado em γ -Al₂O₃ via impregnação úmida, seguindo o mesmo procedimento de síntese dos catalisadores de Cu/H β , também com três teores de cobre: 15, 25 ou 35% em massa.

Após a síntese dos materiais de Cu/ γ -Al₂O₃, foram preparadas três misturas com zeólita beta, com razão mássica de Cu/ γ -Al₂O₃ para H β igual a 10:1, onde cada mistura foi identificada com o seu teor de cobre impregnado na γ -Al₂O₃: 15% Cu/ γ -Al₂O₃ + H β , 25% Cu/ γ -Al₂O₃ + H β e 35% Cu/ γ -Al₂O₃ + H β .

Caracterização dos catalisadores à base de cobre

Os dados de difração de raios X (DRX) foram coletados por um difratômetro de raios X Rigaku Miniflex com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$) operando a uma voltagem de 30 kV e uma corrente de 10 mA, a uma taxa de varredura de 0,06°/s com um passo de 0,03° em uma faixa de 2 θ de 5° a 80°. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para caracterizar a morfologia dos catalisadores, utilizando um microscópio eletrônico Jeol JSM 6360. Os grupos funcionais presentes na estrutura dos catalisadores foram identificados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando um espectrofotômetro Shimadzu IR PRESTIGE-21, operando na faixa de 4500 a 400 cm⁻¹ com varredura de 45 scans e

resolução de 2 cm⁻¹. As amostras dos catalisadores foram finamente e uniformemente dispersas em pastilhas de KBr para análise.

Testes de hidrodesoxigenação de acetona

Os testes catalíticos foram conduzidos em uma unidade reacional de leito fixo com fluxo contínuo, conectado a um cromatógrafo gasoso (Figura 1). A acetona era armazenada em um saturador com temperatura controlada a 30 °C e alimentada através do borbulhamento do gás de arraste, N₂, (Air Liquide, 99,999 %), que transportava a fração vaporizada de reagente. H₂ (White Martins, 5.0) também foi alimentado para reagir com a acetona. O reator de quartzo em forma de U com um diâmetro interno de 4 mm era aquecido em um forno (Sanchis) equipado com um termopar tipo K e controlador de temperatura (Novus, N1200). A vazão volumétrica dos gases foi mantida fixa com o uso de controladores de fluxo de massa (Mass-Flow® Controller MKS). As linhas de alimentação do reator e de saída de produtos foram aquecidas a 100 e 200 °C com controle de temperatura (Novus, N480D), a fim de evitar a condensação da acetona.

Inicialmente, 70 mg de catalisador foram reduzidos in situ sob vazão de H₂ de 35 mL/min a 300 °C durante 90 min, para a ativação dos sítios metálicos do catalisador. Após a redução, o reator foi mantido sob fluxo de N₂ de 20 mL/min para resfriamento. Quando a temperatura de 100 °C foi atingida, as vazões de N₂ e H₂ foram ajustadas para 10 mL/min e 65 mL/min, respectivamente, e a reação foi iniciada. A temperatura reacional variou na faixa de 100 – 180 °C, permanecendo 40 min em cada temperatura (tempo necessário para atingir o estado estacionário). Os reagentes e produtos orgânicos foram quantificados por um cromatógrafo a gás Shimadzu (GC-2014) equipado com coluna capilar HP-PLOT-Q (30 m x 0,32 mm x 20 μ m) (Agilent Technologies) e detector do tipo ionização em chama (FID).

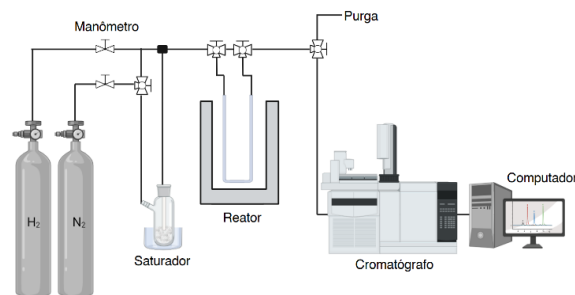


Figura 1. Unidade reacional utilizada nos testes catalíticos.

Resultados e Discussão

Caracterização dos catalisadores

A Figura 2(a) apresenta as estruturas dos catalisadores bifuncionais de cobre (Cu/H β) caracterizadas por DRX. Na amostra contendo 15% de cobre, observam-se os picos

característicos da H β , em 2θ de $7,8^\circ$, $13,6^\circ$, $14,5^\circ$, $21,5^\circ$ e $22,5^\circ$, indicando que a estrutura do suporte permaneceu inalterada após a impregnação do metal. Os picos associados à fase cristalina do óxido de cobre (CuO) também estão presentes, em 2θ de $32,4^\circ$, $35,4^\circ$, $38,6^\circ$, $48,7^\circ$, $52,9^\circ$, $58,4^\circ$, $66,3^\circ$, $72,0^\circ$ e $73,0^\circ$, cujas intensidades são relativamente baixas devido à menor concentração do metal. Ao aumentar o teor de cobre para 25% e 35%, nota-se um aumento significativo na intensidade dos picos correspondentes ao CuO, indicando uma maior presença da fase de óxido de cobre na amostra. A fase cristalina de CuO é atribuída à alta temperatura de calcinação, que facilita a oxidação das espécies de Cu e sua subsequente cristalização (10). Srivastava et al. (11) investigaram a influência da temperatura de calcinação (variando de 300 a 600 °C) nas propriedades físicas de nanocompósitos contendo fases de CuO. Seus resultados revelaram que, à medida que a temperatura de calcinação aumentava, a intensidade dos picos de difração correspondentes ao CuO aumentava, levando a uma fase mais cristalina. Os resultados obtidos por Amiri e Moghaddas (12), que investigaram os efeitos da calcinação a 300, 450 e 700 °C, também corroboram esses resultados, onde a fase cristalina de CuO apareceu a uma temperatura de calcinação de 700 °C. Além disso, a distribuição de Cu sobre a H β também pode influenciar, uma vez que catalisadores suportados geralmente requerem temperaturas de calcinação mais baixas para eliminar impurezas e obter uma estrutura cristalina bem definida em comparação com catalisadores mássicos (*bulk catalysts* em inglês). Isso se deve à presença do suporte, que ajuda a estabilizar as partículas metálicas. Ratnawulan et al. (13) estudaram os efeitos da temperatura de calcinação na composição de fase de amostras de óxido de cobre bulk. Eles prepararam amostras em várias temperaturas de calcinação (145 – 1000 °C) e analisaram por DRX. A uma temperatura de calcinação de 850 °C, os picos de DRX tornaram-se mais nítidos e intensos, indicando melhor cristalização da fase CuO. Em nosso estudo, a Cu/H β sintetizada exibiu a fase cristalina de CuO a uma temperatura de calcinação mais baixa (560 °C), demonstrando o efeito do suporte no processo de cristalização.

A Figura 2(b) apresenta as estruturas das misturas de Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$ +H β com diferentes teores de cobre e razão mássica de Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$ para H β igual a 10:1. O comportamento observado nos difratogramas das misturas de Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$ +H β foi semelhante ao das amostras de Cu/H β . Aqui também se verificou que a intensidade dos picos correspondentes ao CuO aumentou progressivamente com o aumento do teor de cobre impregnado. A amostra de 15% Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$ exibiu picos de CuO de menor intensidade, enquanto as amostras com 25% e 35% de cobre apresentaram picos de CuO significativamente mais intensos, refletindo a maior concentração do óxido metálico no material.

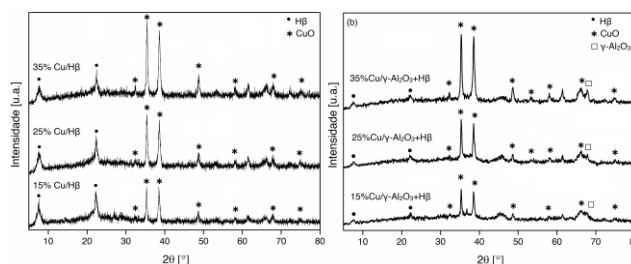


Figura 2. Difratogramas dos catalisadores à base de cobre.

A Figura 3(a) mostra os espectros de FTIR da H β pura e dos catalisadores de Cu/H β . No espectro da H β , a presença de bandas em torno de 3450 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} indica grupos hidroxila e água adsorvida. A banda em torno de 575 cm^{-1} é característica da zeólita beta, que possui uma estrutura com anéis de seis membros. As bandas em cerca de 800 e 1090 cm^{-1} representam as vibrações de estiramento simétrico das ligações T–O–T (T = Al ou Si). A banda que aparece em 1225 cm^{-1} está relacionada ao estiramento assimétrico de T–O–T. A banda em 460 cm^{-1} corresponde à vibração de flexão das ligações Si–O–Si. Após a impregnação de cobre na zeólita, houve o surgimento de bandas na região de $500 - 700\text{ cm}^{-1}$, que são associadas às ligações Cu–O (14)(15). Os espectros de FTIR das misturas de Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$ +H β com diferentes teores de cobre (Figura 3(b)) revelaram a presença das bandas características da zeólita H β e do óxido de cobre. As bandas associadas às ligações Al–O da alumina, em torno de 550 e 800 cm^{-1} (16), estão ausentes nos espectros das misturas. O desaparecimento das bandas da γ -Al $_2$ O $_3$ pode ser atribuído à sobreposição das bandas da H β e do CuO.

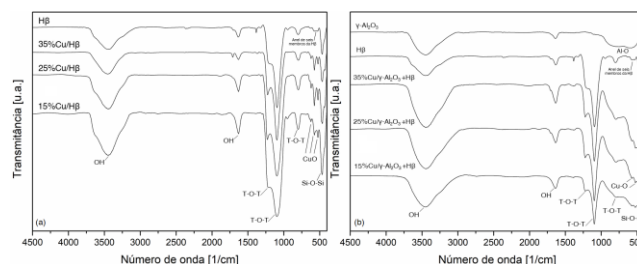


Figura 3. Espectros de FTIR dos catalisadores à base de cobre.

As Figuras 4 e 5 mostram as imagens de MEV de Cu/H β e Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$ +H β com diferentes teores de cobre. A H β pura exibiu partículas aproximadamente esféricas que estão uniformemente distribuídas. A impregnação de cobre resultou em uma dispersão das partículas de CuO na superfície do suporte. Com o aumento do teor de cobre para 25% e 35%, observou-se uma aglomeração dessas partículas. Nas imagens das misturas de Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$ +H β é possível observar as partículas de zeólita beta distribuídas pela superfície da Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$. As análises revelaram que as partículas de H β apresentam dimensões significativamente inferiores quando comparadas às partículas de Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$.

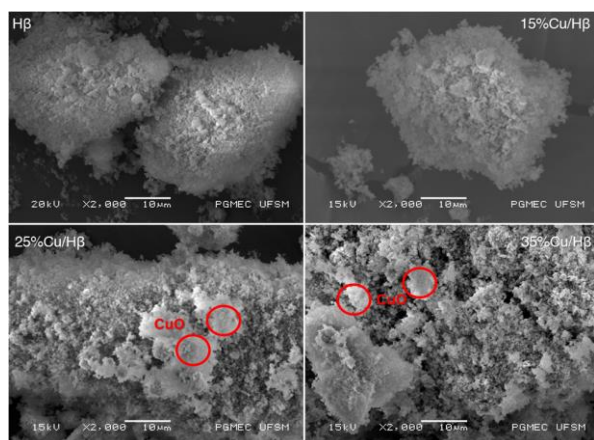


Figura 4. Imagens de MEV de Cu/H β (ampliação de 2000 x).

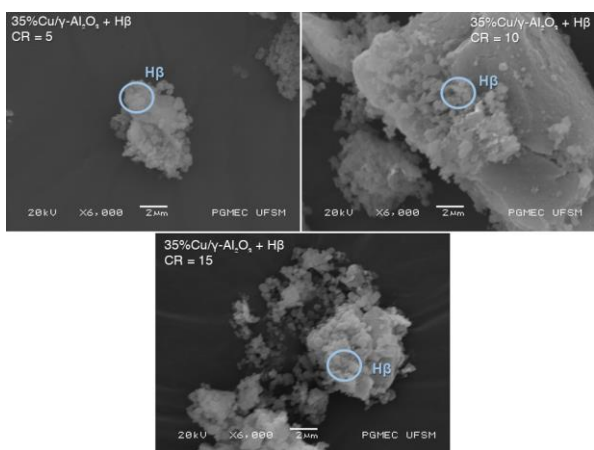


Figura 5. Imagens de MEV de Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$ +H β (ampliação de 6000 x).

Testes catalíticos

Inicialmente foi avaliada a atividade catalítica dos materiais de Cu/H β na HDO de acetona. As Figuras 6 e 7 apresentam a conversão de acetona e as seletividades de propeno, propano, isopropanol e éter diisopropílico em função da temperatura de reação. Utilizando 15% Cu/H β , a conversão de acetona foi nula em toda a faixa de temperatura investigada (100 °C a 180 °C). Isso sugere que, com um teor de cobre de 15%, o catalisador não apresenta atividade significativa para a reação de HDO da acetona nas condições testadas. Quando o teor de cobre é 25%, a conversão também foi extremamente baixa nas temperaturas iniciais (100 - 140 °C), em torno de 0,15%. À partir de 160 °C, houve um aumento abrupto na conversão de acetona, atingindo aproximadamente 1,5% e mantendo-se nesse valor até 180 °C. Nesse caso, o único produto formado em todas as temperaturas foi o propano, ou seja, sua seletividade foi 100%. Um resultado similar foi obtido com o uso de 35% Cu/H β . Esse catalisador apresentou uma conversão de aproximadamente 1,1% a 100 °C e aumentou gradualmente ao longo da temperatura, atingindo um máximo de 1,5% em 160 °C. Os resultados demonstram que o teor de cobre tem um efeito positivo na conversão de

acetona, devido ao aumento na quantidade de sítios metálicos, que são necessários para que ocorra a primeira etapa da reação (hidrogenação). A baixa conversão observada com esses catalisadores provavelmente resulta do bloqueio parcial dos sítios ácidos da H β , possivelmente causado pela deposição de partículas de cobre na entrada dos poros da zeólita.

Com base nos resultados dos testes catalíticos com H β , surgiu uma alternativa para aumentar a conversão de acetona e a seletividade a propeno: o uso de misturas de Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$ com H β . Nesse contexto, a γ -Al $_2$ O $_3$ tem atividade catalítica desprezível, sendo utilizada apenas como suporte para os sítios metálicos, impedindo o bloqueio dos sítios ácidos da H β . Utilizando 15% de cobre na mistura, a conversão de acetona foi nula nas três primeiras temperaturas e aumentou a partir de 160 °C, atingindo 45,8% em 180 °C. Ao contrário dos catalisadores de Cu/H β , atingiu-se uma seletividade a propeno de 100 % em 140 °C, diminuindo para 97,8% em 180 °C. Além disso, poucas quantidades de isopropanol e éter diisopropílico foram detectadas. Utilizando 25% Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$ +H β , a conversão de acetona aumentou drasticamente, atingindo 92,8% em 180 °C. O propeno foi o principal produto obtido, no entanto sua seletividade diminuiu gradativamente até atingir uma seletividade de 65,2%, pois parte dele foi convertido a propano com o aumento da temperatura. Por fim, com 35% Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$ +H β atingiu-se 100% de conversão e seletividade a propeno de 63,6%. Em termos de rendimento de propeno, os maiores valores ao longo da temperatura foram obtidos com 35%Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$ +H β , conforme exibido na Figura 8. A utilização de misturas de Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$ com H β mostrou-se uma estratégia promissora para a HDO de acetona, permitindo alcançar altas conversões e modular a seletividade dos produtos através do controle do teor de cobre suportado. A acidez da zeólita desempenha um papel importante na produção de propeno. Os resultados dos testes de HDO de acetona permitem concluir que 35%Cu/ γ -Al $_2$ O $_3$ +H β é o mais adequado para a produção de propeno.

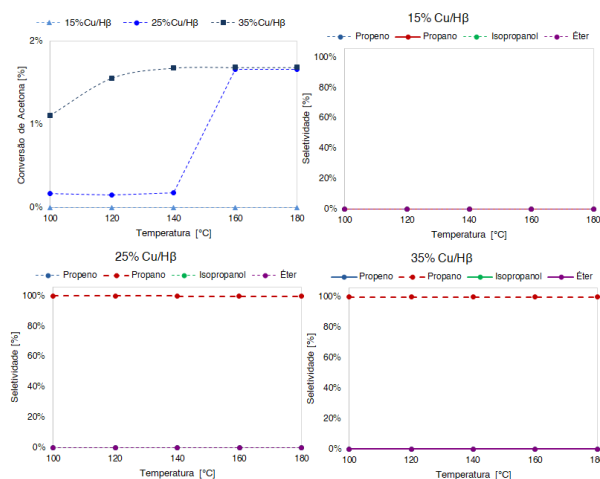


Figura 6. Testes catalíticos empregando Cu/H β .

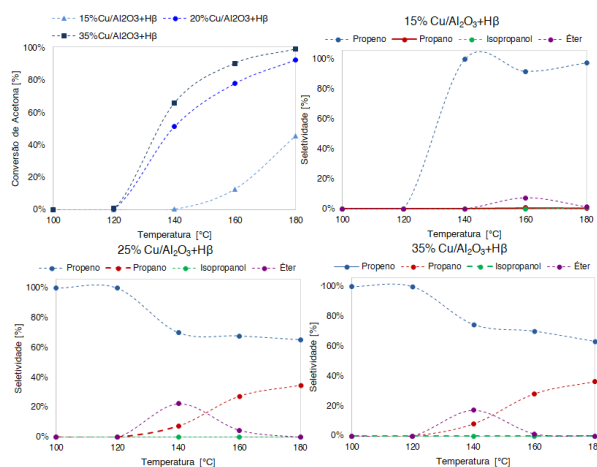


Figura 7. Testes catalíticos empregando Cu/γ-Al₂O₃+Hβ.

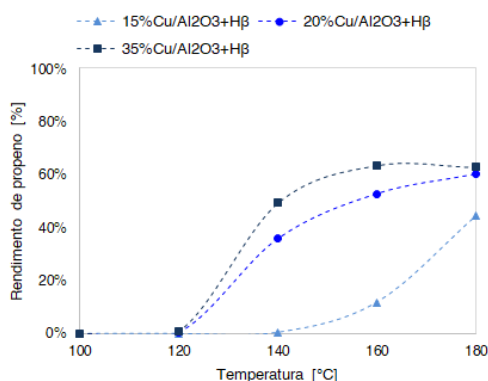


Figura 8. Rendimento de propeno nos testes com Cu/γ-Al₂O₃+Hβ.

Conclusões

Estudou-se a atividade catalítica de catalisadores bifuncionais de cobre e misturas de cobre suportado em gama alumina com zeólita beta na hidrodesoxigenação de acetona para produção de propeno. Foi investigado o efeito do teor de metal na conversão de acetona, seletividades dos produtos e rendimento de propeno. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, FTIR e MEV. As atividades catalíticas foram avaliadas em experimentos conduzidos em uma unidade de reação de leito fixo em fluxo contínuo, variando a temperatura entre 100°C e 180°C. Os difratogramas de raios X mostraram o aumento na intensidade dos picos de CuO com o aumento do teor de metal. Os grupos funcionais característicos dos catalisadores foram identificados nos espectros de FTIR. As imagens de MEV indicaram uma tendência de aglomeração das partículas de cobre com o aumento do teor suportado. Nas reações de HDO com 25%Cu/Hβ e 35%Cu/Hβ, a conversão de acetona foi em torno de 1,5%, com seletividade a propano de 100%. A baixa conversão sugere um possível bloqueio dos sítios ácidos da zeólita Hβ pelas partículas de cobre. A utilização das misturas de Cu/γ-Al₂O₃+Hβ se mostrou vantajosa para otimizar a dispersão do cobre e a interação entre os sítios metálicos e ácidos,

influenciando assim a atividade e a seletividade da reação de hidrodesoxigenação da acetona. O aumento do teor de cobre de 15% para 25% e 35% levou a um aumento significativo na conversão e na seletividade dos produtos. Assim, a mistura de Cu/γ-Al₂O₃ com Hβ equilibrou as propriedades metálicas do cobre com a acidez da zeólita, beneficiando a produção de propeno. O catalisador 35%Cu/γ-Al₂O₃+Hβ se destacou como o mais adequado para a produção de propeno nas condições avaliadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa ao primeiro autor e ao Lab3D+ do Curso de Engenharia Mecânica da UFSM pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Referências

1. D. S. Leite, G. B. Strapasson, D. Zanchet, *Mol. Catal.* **2022**, 530, 112623.
2. W. Zhang, Y. Zhang, L. Zhao, W. Wei, *Energy & Fuels* **2010**, 24, 2052.
3. H. Li, M. J. Hurlock, B. Sudduth, J. Li, J. Sun, Q. Zhang, Y. Wang, *J. Catal.* **2022**, 410, 236.
4. J. Quesada, L. Faba, E. Díaz, S. Ordóñez, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, 10, 1356.
5. S. Dutta, *Energy & Fuels* **2023**, 37, 2648.
6. W. Xia, C. Ma, Y. Huang, S. Li, X. Wang, K. Chen, D. Liu, *Nanomaterials* **2022**, 12, 2746.
7. H. Enzweiler, E. B. Coutinho, M. Schwaab, *Rev. Eletrônica em Gestão, Educ. e Tecnol. Ambient.* **2014**, 17, 3284.
8. Y. Mo, C. Li, H. Li, L. A. Estudillo-Wong, L. Wu, Y. Wang, H. Yu, D. Li, Y. Feng, *Chem. Eng. Sci.* **2024**, 287, 119705.
9. A. C. M. Trindade, H. Enzweiler, N. P. G. Salau, *Chem. Eng. Technol.* **2022**, 45, 2170.
10. N. Tippayawong, T. Onsree, T. Williams, K. McCullough, B. MacQueen, J. Lauterbach, *Biomass Convers. Biorefinery* **2021**, 11, 1847.
11. M. Srivastava, A. K. Ojha, S. Chaubey, P. K. Sharma, A. C. Pandey, *J. Alloys Compd.* **2010**, 494, 275.
12. T. Yousefi Amiri, J. Moghaddas, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, 40, 1472.
13. Ratnawulan, A. Fauzi, S. H. AE, in *AIP Conf. Proc.*, **2017**, p. 060009.
14. B. O. Yusuf, S. A. Oladepo, S. A. Ganiyu, *ACS Omega* **2023**, 8, 23720.
15. V. Sudha, G. Murugadoss, R. Thangamuthu, *Sci. Rep.* **2021**, 11, 1.
16. L. J. Visioli, F. de Castilhos, C. da Silva, *J. Supercrit. Fluids* **2019**, 150, 65.