

## O papel das vacâncias de oxigênio e do $Zn^{2+}$ na síntese de isobuteno a partir do etanol empregando $Zn_xZr_{1-x}O_{2y}$ como catalisador

Mariana G.S. Pinheiro<sup>1,2,3</sup>, Guilherme G. Gonzales<sup>2</sup>, Priscila da C. Zonetti<sup>2</sup>, Raquel C. Huaman<sup>3</sup>, Eugenio F. de Souza<sup>2</sup>, Luciano H. Chagas<sup>2</sup>, Odivaldo C. Alves<sup>4</sup>, Liane M. Rossi<sup>5</sup>, Luiz E.P. Borges<sup>1</sup>, Lucia G. Appel<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, 22451-900, Brasil.

<sup>2</sup>Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, RJ, 20081-312, Brasil.

<sup>3</sup>Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, RJ, 22.290-180, Brasil.

<sup>4</sup>Instituto Federal Fluminense, Niterói, RJ, 24020-141, Brasil.

<sup>5</sup>Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 05508-900, Brasil.

\*lucia.appel@int.gov.br

### Resumo/Abstract

RESUMO – Catalisadores a base de Zn e Zr com cinco diferentes concentrações de Zn foram preparados por impregnação a seco. Estes sólidos foram caracterizados por FRX, BET, TPSR-etanol, XPS, DRX, EPR e EDS/STEM e empregados na síntese do isobuteno a partir do etanol em uma etapa reacional. As diversas caracterizações utilizadas mostraram que a inserção do  $Zn^{2+}$  na rede  $m-ZrO_2$  (zircônia monoclinica) ocorre pela substituição  $Zr^{4+}$ , o que facilita a geração de vacâncias de oxigênio (Vo). Os resultados obtidos mostraram que as espécies  $Zn^{2+}$  e Vo têm papel central em todas as etapas reacionais deste sistema incluindo a etapa lenta do processo que é a condensação da acetona a isobuteno.

*Palavras-chave: isobuteno, etanol, vacâncias de oxigênio, zinco e zircônia*

ABSTRACT - Zn and Zr-based catalysts with five different Zn concentrations were prepared by dry impregnation. These solids were characterized by FRX, BET, ethanol-TPSR, XPS, DRX, EPR and EDS/STEM and employed in the one-step isobutene synthesis from ethanol. The characterizations techniques showed that  $Zn^{2+}$  replace  $Zr^{4+}$  in the  $m-ZrO_2$  lattice (monoclinic zirconia), promoting the generation of oxygen vacancies (Vo). It was verified that that  $Zn^{2+}$  and Vo play a very relevant role in all the reaction steps including the RLS (rate limiting step) which is the condensation of acetone to isobutene

*Keywords: isobutene, ethanol, oxygen vacancies, zinc and zirconia.*

### Introdução

O isobuteno é empregado na produção de polímeros, resinas, aditivos para gasolina e antioxidantes. Esta olefina é comumente obtida como um subproduto da produção de etileno, a partir do craqueamento catalítico da nafta. Recentemente, a nafta vem sendo substituída pelo gás de xisto e gás natural. Assim, o isobuteno e outros compostos  $C_4$  tendem a se tornar mais escassos. Este fato promove o interesse no desenvolvimento de novos processos de geração de isobuteno. Neste contexto cabe destacar que o isobuteno pode ser gerado a partir do etanol, matéria-prima renovável, em uma única etapa, utilizando catalisadores multifuncionais (1–5).

Em trabalho anterior (4), nosso grupo propôs o seguinte mecanismo para a síntese do isobuteno a partir do etanol (Figura 1): inicialmente, o acetaldeído é gerado a partir do etanol; a seguir, este aldeído é oxidado a espécies acetato, as quais se condensam gerando acetona; então, essa cetona sofre condensação aldólica e as espécies intermediárias geradas se decompõem formando isobuteno e acetaldeído.

Óxidos mistos do tipo  $Zn_xZr_{1-x}O_{2y}$  são catalisadores promissores para essa síntese. O comportamento químico destes catalisadores é associado pela literatura às propriedades ácidas e básicas deste catalisador (1, 2, 6).

No entanto,  $Zn_xZr_{1-x}O_{2y}$  é um óxido misto no qual ocorre a troca dos íons  $Zr^{4+}$  por  $Zn^{2+}$ , que facilita a formação de vacâncias de oxigênio (Vo). Neste contexto, o objetivo deste trabalho é descrever o papel do  $Zn^{2+}$  e das Vo na síntese do isobuteno a partir do etanol.

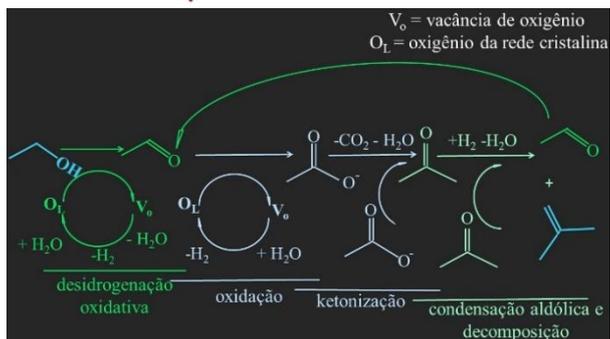


Figura 1. Mecanismo proposto para a síntese do isobuteno a partir do etanol.

## Experimental

### Síntese dos catalisadores

Cinco catalisadores contendo diferentes teores de Zn (1, 2, 4, 6 e 8 at.%) foram preparados por impregnação seca, empregando soluções aquosas de  $Zn(NO_3)_2$  e  $m-ZrO_2$ . Após a impregnação os catalisadores foram secos a 110°C durante a noite e depois calcinados a 400°C durante 4h e 550°C durante 6h, sob fluxo constante de ar sintético (50 mLmin<sup>-1</sup>). Os catalisadores foram nomeados de  $nZnZr$ , onde  $n$  indica o teor atômico de Zn.

### Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores foram caracterizados através das seguintes técnicas: FRX, BET, TPD -etanol, XPS, DRX, EPR e EDS/STEM.

### Testes catalíticos.

Os catalisadores foram avaliados em um micro reator (PFR) durante 18h nas seguintes condições: 450°C, 1 atm, 40 mLmin<sup>-1</sup>,  $C_2H_5OH:H_2O:N_2$  na proporção 1:8:91 mol% e 0,45 g<sub>EtoH</sub>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup> sendo estes valores relativos à temperatura da reação, pressão, vazão da mistura reagente, composição da mistura reagente e velocidade espacial. Foram também realizados testes variando a temperatura e a velocidade espacial. Cálculos de DFT foram também conduzidos utilizando o pacote Quantum Espresso.

## Resultados e Discussão

A Tabela 1 mostra os teores de Zn analisados via FRX. Além disso, esta tabela apresenta também as áreas específicas dos catalisadores. Estas diminuem em comparação com o suporte  $m-ZrO_2$ . Entretanto, não há variações significativas entre as amostras contendo Zn.

Tabela 1. Análise química (FRX) e área específica (S).

amostra	Zn at %	S / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
$m-ZrO_2$	-	63
1ZnZr	1,03	54
2ZnZr	2,04	55
4ZnZr	3,95	55
6ZnZr	5,77	59
7ZnZr	6,99	53

Os espectros de XPS Zn 2p<sub>3/2</sub> dos catalisadores mostraram valores das energias de ligação (BE) significativamente superiores ao do ZnO. Indicando a presença de espécies dispersas de Zn na superfície do catalisador. Além disso, observou-se que quando a razão atômica Zn/Zr aumenta, os valores de BE também aumentam. Isto, possivelmente, ocorre devido ao aumento do teor de Zn<sup>2+</sup> na rede da  $m-ZrO_2$  que provoca um aumento da eletrofilicidade da superfície do catalisador e, conseqüentemente, do valor de BE. Vale destacar que quanto maior a eletrofilicidade da superfície, mais fácil será a formação de Vo (7). Verificou-se, também, que no caso do catalisador 7ZnZr há uma inversão, isto é, ocorre uma diminuição da energia de ligação em comparação aos demais, sugerido a possibilidade da presença de uma segunda fase composta por Zn.

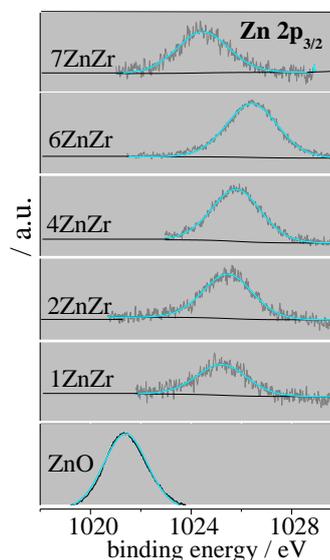


Figure 2. Espectros de Zn2p<sub>3/2</sub> dos catalisadores a base de Zn e Zr.

Os dados de DRX confirmaram que o  $Zn^{2+}$  substituiu o  $Zr^{4+}$  na rede da  $m-ZrO_2$ , alterando o volume da célula e o tamanho do cristalito. Acima de 6% at. de Zn há além da citada substituição a formação de uma segunda fase cristalina, o ZnO. Isso indica que há um limite para a substituição de  $Zn^{2+}$  na rede da  $m-ZrO_2$ , a partir do qual parece ocorrer a saturação da superfície do catalisador. Esses dados são corroborados pelos resultados obtidos pelo XPS.

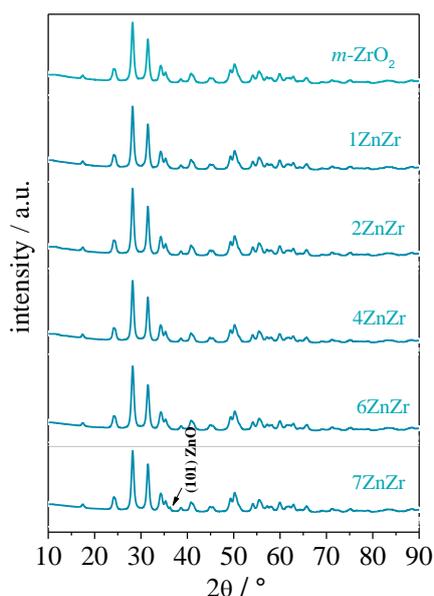


Figura 3. Difratogramas dos catalisadores de Zn e Zr.

As amostras de catalisador previamente reduzidas foram analisadas via EPR. Os sinais paramagnéticos confirmam a presença  $Vo$  geradas pela presença de  $Zn^{2+}$  na rede cristalina da  $m-ZrO_2$ .

A partir de imagens obtidas em EDS/STEM de  $m-ZrO_2$  e  $6ZnZr$  obteve-se informações que evidenciam a dispersão do Zn na superfície da  $m-ZrO_2$ . Foi possível também observar que o diâmetro médio das partículas da  $m-ZrO_2$  passa de 14,6 para 15,6 nm com a adição de Zn a  $ZrO_2$  ( $6ZnZr$ ).

Os resultados dos testes catalíticos mostraram que nas condições experimentais utilizadas todos os catalisadores atingiram a conversão total do etanol. Os dados da Figura 4 revelam que a seletividade para isobuteno aumenta com o aumento do teor de Zn até atingir um máximo, observado na performance do catalisador  $6ZnZr$ . Quando a  $m-ZrO_2$  é empregada como catalisador, o eteno é o principal produto. Vale destacar que, com base na estequiometria [eq.1] o valor máximo de seletividade para isobuteno é de 40%. Já a seletividade máxima observada nas condições experimentais empregadas é de 22% que equivale a 55% considerando a estequiometria. Foram também realizados ensaios em velocidades espaciais menores que a empregada

na Figura 2. Neste caso se atingiu seletividades equivalentes a 70%.

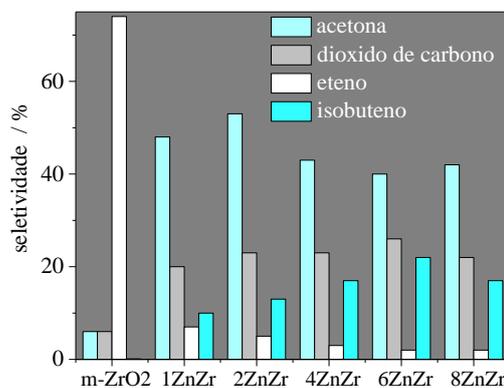
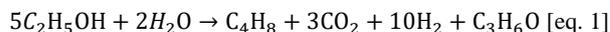


Figura 4. Comportamento catalítico dos catalisadores a base de Zn e Zr e  $ZrO_2$  nas seguintes condições:  $450^\circ C$ ,  $40 mL \cdot min^{-1}$ ,  $100 mg$  e  $N_2:H_2O:C_2H_5OH = 91:8:1$  mol% se referem a temperatura da reação, vazão da mistura reagente, massa de catalisador e composição da mistura, respectivamente.

Comparando os perfis de TPD-etanol da  $m-ZrO_2$  e  $6ZnZr$  (Figure 5 a e b) verifica-se que o isobuteno só é observado no caso do óxido misto, mostrando que a presença de Zn é fundamental para geração desta olefina. Já o eteno é sintetizado por ambos os catalisadores, sendo o sinal da  $m-ZrO_2$  muito mais intenso. Os perfis mostram que o acetaldeído e água são gerados em baixas temperaturas para ambos os catalisadores, sendo este sinal mais intenso no caso do catalisador com Zn. A formação de água associada ao acetaldeído sugere a reação de oxidação desidrogenativa. De fato, a presença de  $Vo$ , que se comporta como sítio básico forte, promove as abstrações de H quando da formação do etóxido e do acetaldeído. Nesta reação ocorre a geração de  $H_2O$  com formação  $Vo$  (mecanismo de Mars Van Krevelen, MVK). A abstração do oxigênio pela formação de  $H_2O$  é facilitada pela presença de  $Zn^{2+}$ , devido a eletrofilicidade da superfície do óxido misto.

O espectro do isobuteno no TPD-etanol (Figura 5b) mostra que a geração desta olefina e dos subprodutos acetaldeído,  $CO_2$  e  $H_2$  ocorre na temperatura mais alta ( $410^\circ C$ ) do experimento, sugerindo que a própria formação desta olefina é a etapa limitante desta síntese.

Vale destacar que a segunda etapa do mecanismo relativo à formação do isobuteno é relacionada à oxidação do acetaldeído a acetato (vide Figura 1). Esta é uma reação redox onde o acetaldeído extrai um O do catalisador (mecanismo MVK) formando espécies acetato. A presença de  $Zn^{2+}$  e  $Vo$  na rede da  $m-ZrO_2$  facilita a abstração do oxigênio da rede cristalina da  $m-ZrO_2$ . A seguir as espécies acetato se condensam formando acetona (Figura 1). Essa

condensação é promovida por sítios básicos fortes. Assim, as Vo devem ter papel relevante nesta etapa também. Publicações anteriores do grupo descrevem a geração de acetona e o papel das vacâncias (8, 9).

etonas as Vo têm papel central na abstração do próton de uma destas espécies (etapa lenta da condensação).

## Conclusões

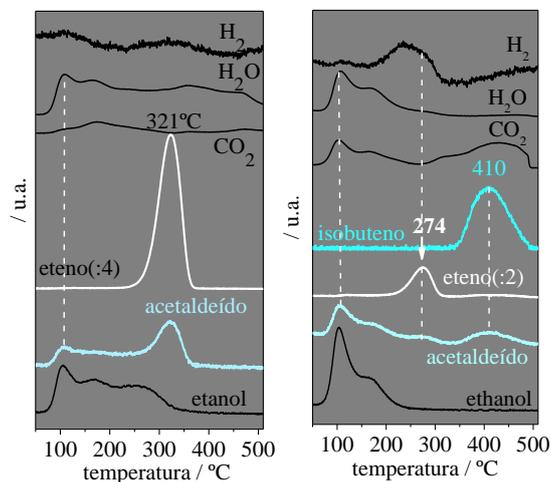
A inserção de  $Zn^{2+}$  na rede da  $m-ZrO_2$  facilita a geração de vacâncias de oxigênio, que promovem propriedades redox e também atuam como sítios básicos fortes. Estas características são relevantes em todas as etapas da síntese do isobuteno a partir do etanol, inclusive na etapa lenta do sistema reacional, ou seja, a geração de isobuteno.

## Agradecimentos

Agradecemos o apoio do RCGI – Research Centre for Greenhouse Gas Innovation, localizado na Universidade de São Paulo (USP) e financiado pela FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (2014/50279-4 e 2020/15230-5) e Shell Brasil, e a importância estratégica do apoio dado pela ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) através do incentivo regulatório de P&D. Os autores agradecem a equipe técnica do Lacat e a NORPRO Saint Gobain pelo  $m-ZrO_2$ .

## Referências

1. J. Sun, K. Zhu, F. Gao, C. Wang, J. Liu, C.H.F. Peden, Y. Wang *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11096–11099.
2. J. Sun, R.A.L. Baylon, C. Liu, D. Mei, K.J. Martin, P. Venkatasubramanian, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 507–517.
3. F. Liu, Y. Men, J. Wang, X. Huang, Y. Wang, W. An, *ChemCatChem.* **2017**, *9*, 1758–1764.
4. P.C. Zonetti, V.L. Bridi, G.G. Gonzalez, C.R. Moreira, O.C. Alves, R.R. de Avillez, L.G. Appel, *ChemCatChem.* **2019**, *11*, 4011–4020.
5. B.J.S. Bronsato, P.C. Zonetti, C.R. Moreira, C.D. Mendoza, M.E.H.M da Costa, O.C. Alves, R.R. de Avillez, L.G. Appel, *Catal. Today.* **2021**, *381*, 224–233.
6. C. Smith, V.L. Dagle, M. Flake, K.K. Ramasamy, L. Kovarik, M. Bowden, T. Onfroy, R.A. Dagle, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 2325–2336.
7. Eric W. McFarland and Horia Metiu *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 4391–4427.
8. A. F. F. de Lima, P.C. Zonetti, C.P. Rodrigues, L.G. Appel, *Catal. Today.* **2017**, *279*, 252–259.
9. L. del R. Silva-Calpa, P.C. Zonetti, D.C. de Oliveira, R.R. de Avillez, L.G. Appel, *Catal. Today.* **2016**, *289*, 264–272.
10. E. F. de Souza, L. G. Appel, *Appl. Surf. Sci.* **2021**, 553.



**Figure 5 a e b.** espectros de TPD-etanol (a)  $m-ZrO_2$  (esquerda) e (b)  $6ZnZr$  (direita).

Foi verificado que a taxa de formação de acetaldeído aumenta linearmente com a concentração de  $Zn^{2+}$  na superfície do catalisador (XPS). Isso indica que a síntese desse aldeído é influenciada diretamente por  $Zn^{2+}$  e por Vo. Na realidade, como já citado, a abstração do próton do etóxido para formação do acetaldeído (etapa lenta na formação do aldeído) deve ser promovida por Vo que tem propriedades semelhantes à de uma base forte conforme já citado.

Uma segunda correlação linear foi observada entre o rendimento de isobuteno e a razão Zn/Zr obtida por XPS. Este resultado mostra que Vo e o  $Zn^{2+}$  desempenham um papel fundamental em toda a síntese do isobuteno a partir do etanol incluindo a etapa lenta do processo (Figura 5b).

Foi verificado que o catalisador  $7ZnZr$  não segue o mesmo comportamento dos demais nas duas correlações lineares aqui descritas. Isso ocorre porque esse sólido possui duas fases cristalinas, o óxido misto contendo Zn na rede da  $m-ZrO_2$  e ZnO, como mostram os dados de DRX e XPS.

Cálculos DFT confirmam que a substituição isomórfica de um íon  $Zr^{4+}$  da rede da  $m-ZrO_2$  por  $Zn^{2+}$  resulta na formação espontânea de uma vacância de oxigênio de modo a compensar a carga extra e relaxar a estrutura cristalina. Os cálculos também indicam, como consequência, que a formação de uma vacância extra é facilitada pela presença do Zn, que é um comportamento análogo ao observado anteriormente na dopagem com  $Ca^{2+}$  (10). Os resultados de DFT mostraram também que na condensação aldólica das