

DESIDROGENAÇÃO CATALÍTICA OXIDATIVA DO ETANO UTILIZANDO  
CO<sub>2</sub>: UMA MINI REVISÃOLarissa Sores Lima<sup>1</sup><https://orcid.org/0009-0005-1252-6389>Maria Luiza Andrade da Silva<sup>2</sup><https://orcid.org/0000-0001-5986-3570>Maria do Carmo Rangel Santos Varela<sup>3</sup><https://orcid.org/0000-0002-2497-9837>**RESUMO**

Como consequência do efeito estufa, há uma preocupação crescente, em nível mundial, para diminuir a quantidade de dióxido de carbono atmosférico e um esforço contínuo da comunidade científica em ampliar o seu uso em diversas aplicações. Recentemente, o CO<sub>2</sub> tem sido utilizado como uma alternativa, sendo aplicado como um oxidante leve na reação de desidrogenação oxidativa do etano, possibilitando novas rotas de obtenção de eteno mais eficientes e econômicas que as vigentes. Dessa forma, a desidrogenação oxidativa do etano com dióxido de carbono se destaca como uma das alternativas mais promissoras, por ser um processo econômico e ecológico, consumindo um dos gases do efeito estufa. Analisar a literatura sobre a relevância da reação de desidrogenação oxidativa catalítica do etano como rota alternativa à produção de eteno. Trata-se de uma revisão bibliográfica que utilizou como fonte as bases de dados da ELSEVIER, SPRINGER e CAPES a partir dos descritores "ODHE", "Desidrogenação catalítica oxidativa com CO<sub>2</sub>" e "eteno". Por meio dos critérios de inclusão, foram analisados 50 artigos nos idiomas inglês e português publicados nos anos 2012 a 2023 e livro técnico. O CO<sub>2</sub> é uma alternativa promissora para a reação de desidrogenação oxidativa do etano com O<sub>2</sub>, a qual sofre com a desativação dos catalisadores devido à formação de coque e reduzindo a seletividade ao produto principal. A partir do uso do CO<sub>2</sub> como oxidante da reação temos como vantagem a produção de espécies ativas de oxigênio, reduzindo o coqueamento, e aumentando a seletividade. Entretanto, o grande desafio é o desenvolvimento de catalisadores que sejam ativos e seletivos ao eteno, despontando o óxido de níquel e óxido de cério como alternativas promissoras, possuindo elevada atividade catalítica e favorecendo o ciclo redox.

**Palavras-chave**

Etano, Eteno, Desidrogenação Oxidativa, Dióxido de carbono.

1 Departamento de Engenharia Química/Escola Politécnica/Universidade Federal da Bahia, Bahia, lari-soares95@hotmail.com.

2 Departamento de Físico-Química/Instituto de Química/Universidade Federal da Bahia, Bahia, marialas@ufba.br.

3 Instituto de Química/Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, maria.rangel@ufrgs.br.



# Oxidative catalytic dehydrogenation of ethane using CO<sub>2</sub>: a mini review

## ABSTRACT

As a consequence of the greenhouse effect, there is a growing concern worldwide to reduce the amount of atmospheric carbon dioxide and a continuous effort by the scientific community to expand its use in various applications. Recently, CO<sub>2</sub> has been used as an alternative, being applied as a light oxidant in the ethane oxidative dehydrogenation reaction, enabling new routes to obtain ethylene that are more efficient and economical than the current ones. Thus, the oxidative dehydrogenation of ethane with carbon dioxide stands out as one of the most promising alternatives, as it is an economical and ecological process, consuming one of the greenhouse gases. To analyze the literature on the relevance of the catalytic oxidative dehydrogenation reaction of ethane as an alternative route to ethylene production. This is a bibliographic review that used as source the databases of ELSEVIER, SPRINGER and CAPES from the descriptors "ODHE", "Oxidative catalytic dehydrogenation with CO<sub>2</sub>" and "ethene". Using the inclusion criteria, 50 articles in English and Portuguese published from 2012 to 2023 and a technical book were analyzed. CO<sub>2</sub> is a promising alternative for the oxidative dehydrogenation reaction of ethane with O<sub>2</sub>, which suffers from catalyst deactivation due to coke formation and reducing selectivity to the main product. From the use of CO<sub>2</sub> as an oxidant in the reaction, we have the advantage of producing active oxygen species, reducing coking and increasing selectivity. However, the great challenge is the development of catalysts that are active and selective to ethylene, with nickel oxide and cerium oxide emerging as promising alternatives, with high catalytic activity and favoring the redox cycle.

## Keywords

Ethane, Ethene, Oxidative Dehydrogenation, Carbon Dioxide.

Submetido em: 31/08/2023 – Aprovado em: 15/09/2023 – Publicado em: 21/09/2023

---

## 1 INTRODUÇÃO

O eteno, também chamado de etileno, é um monômero insaturado abundantemente utilizado na indústria, o qual se apresenta na forma de gás em temperatura ambiente. Além disso, ocorre na natureza como hormônio de plantas, sendo produzido naturalmente por frutos, atuando nos seus processos de amadurecimento (SOLOMONS; FRYHLE, 2000). O etileno é uma molécula pequena, de fórmula  $C_2H_4$ , com dois átomos de carbono ligados por uma dupla ligação, a qual é responsável por tornar o etileno reativo e apto a formar polímeros. Em virtude da hibridização  $sp^2$  dos alcenos, os orbitais atômicos se aproximam em paralelo, tornando a ligação mais frágil e fácil de ser rompida, empregando uma menor quantidade de energia. Essa característica justifica uma série de propriedades reativas, tais como a capacidade de participar de reações de adição, de oxidação branda e de oxidação energética (NAJARI et al., 2021; ZHU et al., 2015).

Além disso, o eteno consiste em um dos principais insumos petroquímicos, sendo utilizado em diversos processos, como a produção de óxido de etileno, de etilbenzeno, de etilenoglicol, de estireno, de polietileno, dentre outros, destacando-se como um produto de elevado interesse industrial (YUSUF et al., 2018). A sua produção anual global vem aumentando gradualmente nos últimos 25 anos, com mais de 191,5 milhões de toneladas métricas em 2019. Em 2024, a previsão é que aumente para 283 milhões de toneladas métricas (STATISTA, 2021).

A produção comercial de etileno foi patenteada inicialmente pela Union Carbide em 1922, com a primeira planta comercial construída em Virgínia, nos Estados Unidos. Desde aquele momento, as plantas para a produção de olefinas vêm crescendo cada vez mais, buscando reduzir o consumo de energia, além da necessidade de implantação da sustentabilidade ambiental. Atualmente, a demanda por eteno continua crescendo, pois além de ser o principal produto da primeira geração da indústria petroquímica, é, também, o principal insumo para os produtos da segunda geração, apresentando demanda superior a 155 milhões de toneladas por ano (SADRAMELI, 2016; SAGAR et al., 2016).

No momento atual, a produção está concentrada na rota de craqueamento a vapor de derivados de hidrocarbonetos leves, principalmente etano e nafta. Complexos industriais de etileno operam em 57 países do mundo, com 215 instalações produtoras, localizadas nas quatro principais regiões: América do Norte, Nordeste da Ásia, Ásia Central e Europa Ocidental. Além disso, nota-se um maior crescimento apenas na América do Norte e Nordeste da Ásia. A principal motivação para esse crescimento nessas regiões é a demanda por processamento de produtos baseados em eteno na China, principalmente o polietileno, para embalagens de mercadorias (FAIRUZOV et al., 2021)

O maior desenvolvimento da produção de eteno, observado entre os anos de 2010-2020, ocorreu nos países da Ásia-Pacífico e no Oriente Médio, o qual se destaca devido à utilização de matérias-primas mais baratas, principalmente o gás de xisto, que tem o etano como segundo principal constituinte. A capacidade de pirólise do etano nessas regiões

aumentou 2,1 e 5,3 vezes, respectivamente. Nesse mesmo período, foi presenciado um aumento de 25% na capacidade de pirólise na América do Norte, proporcionado devido à revolução do gás natural nos Estados Unidos, em vista da sua elevada disponibilidade. Já o mercado europeu, entre 2010-2020, esteve estagnado em relação à produção de olefinas, devido à perda de competitividade dos produtos à base de nafta produzido pelas empresas regionais, que foram prejudicadas pela imposição de impostos mais altos e exigência de requisitos ambientais (FAIRUZOV et al., 2021; NAJARI et al., 2021).

O crescimento do mercado de eteno é de 3% ao ano, com os Estados Unidos e a China como principais produtores. O consumo global de eteno foi de 4.140 milhões de toneladas métricas (MMT) em 2016, e espera-se que aumente para 4.200 MMT até 2020, com capacidade de produção de 185 MMT em 2019. O mercado chinês tem eficiência para crescer aproximadamente 8-10% anualmente, pelo menos nos próximos 5 anos, impulsionado pelo alto consumo de eteno, graças à produção de polietileno e etenoglicol para embalagens e indústrias de fibra e plástico (DAI et al., 2021).

O eteno é obtido comercialmente através de vias principais de produção, como craqueamento a vapor de hidrocarbonetos do petróleo, da nafta ou do etano, a desidrogenação catalítica oxidativa do etano e a desidratação do álcool etílico (etanol) (ELBADAWI et al., 2016; GARTNER; VAN VEEN; LERCHER, et al. 2013). Em decorrência do aumento recorrente do preço do petróleo bruto, e, particularmente, da disponibilidade de etano no gás de xisto, o interesse em processos alternativos para a produção de eteno avançou, tornando relevantes, por exemplo, o processo de desidratação do etanol, que permite a utilização de derivados da biomassa e a desidrogenação oxidativa de etano (ZHANG et al., 2018).

A definição da rota comercial que será utilizada depende de uma série de fatores, como a existência de reservas de gás natural, a relação entre o preço da nafta e do gás natural, os custos com equipamento, além da demanda por produtos associados a preços remuneradores (BIAN et al. 2018). Atualmente, as rotas mais utilizadas para produção do eteno são o craqueamento a vapor do etano ou da nafta, seguido da desidrogenação do etano. No entanto, a aplicação do craqueamento a vapor tem como obstáculo o elevado consumo de energia, pois trata-se de um processo endotérmico, conduzido em elevadas temperaturas.

Logo, o craqueamento a vapor da nafta ou etano compreende um dos processos que consome mais energia na indústria petroquímica (KARABA et al. 2020; YANG et al. 2017). Tendo em vista esse alto gasto energético, e, conseqüentemente, o custo elevado, a desidrogenação oxidativa do etano emerge como alternativa ao uso dessa rota principal. Assim, o desafio para os produtores mundiais de eteno é encontrar matérias-primas abundantes e com melhor custo-benefício, ou até mesmo produzir um sistema catalítico que combine alta atividade e seletividade ao eteno em escala industrial.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

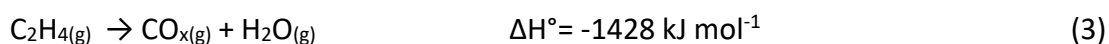
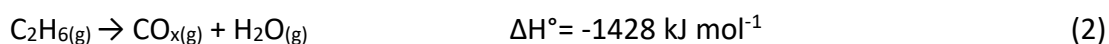
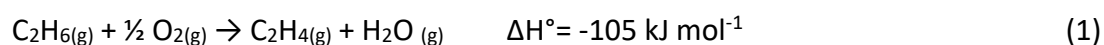
### 2.1 Desidrogenação oxidativa do etano com CO<sub>2</sub>

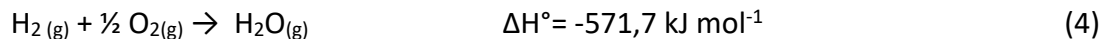
O processo de fabricação do eteno por meio da desidrogenação oxidativa (ODH) do etano é a segunda rota industrial mais utilizada, sendo empregada a fim de substituir o craqueamento a vapor, pois apresenta benefícios em relação às demais vias de obtenção, devido às características termodinâmicas e cinéticas favoráveis. A vantagem desse processo está intimamente ligada com a elevada conversão de etano, além da sua operação em temperaturas inferiores (400-600 °C), despertando um interesse superior nesse processo (MAFFIA; GAFFNEY; MASON, 2016; YUSUF *et al.* 2019).

O caráter exotérmico da reação ODH, ligado aos requisitos de temperatura de operação mais baixos, propicia uma economia de mais de 30% de energia em comparação com o processo de craqueamento a vapor, o qual é o processo convencional adotado industrialmente. Além disso, a ODH, ao contrário do processo de craqueamento, apresenta um número reduzido de operações unitárias, que se dá pela alta seletividade ao etileno (98%), pela eliminação da formação de coque devido à presença de oxigênio e pela facilidade de remover o CO<sub>2</sub> gerado como produto através da tecnologia de membranas (BAROY; GAFFNEY; FUSHIMI, 2017; GAFFNEY; MASON, 2017).

No entanto, apesar das vantagens da aplicação da ODH do etano, ainda existem desafios que impedem o seu emprego em grande escala industrial, como a demanda de uma atmosfera inerte para controlar a inflamabilidade das misturas de parafinas e de oxigênio, a necessidade da retirada do calor da reação e o controle das reações de oxidação consecutivas que levam à formação de subprodutos indesejados (BAKARE *et al.* 2015; MARCONI *et al.* 2019; LUONGO *et al.*, 2022). Portanto, o oxigênio adicionado na reação exige medidas complementares de segurança, de forma que seja possível evitar a fuga térmica da reação e consequentes explosões. Além disso, existem outros obstáculos para a modernização do processo ODH nas indústrias petrolíferas, como os custos relacionados com a produção de oxigênio puro, a menor seletividade ao eteno em pressões elevadas e a concepção de um sistema catalítico eficaz juntamente com o desenvolvimento de uma tecnologia adequada (YUSUF *et al.* 2018).

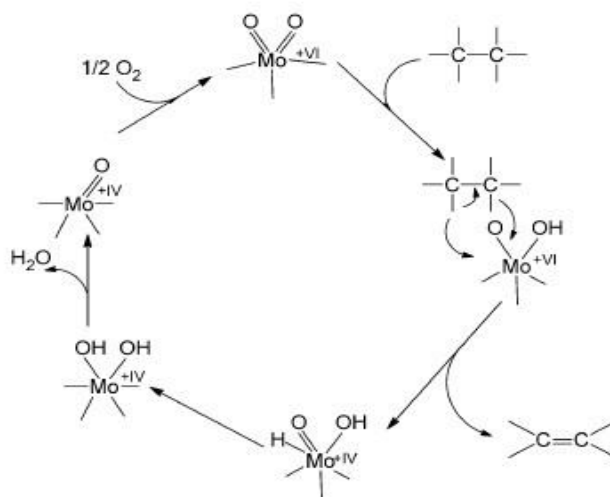
A ODH do etano utiliza como alimentação o etano e uma fonte de oxigênio. O oxigênio (O<sub>2</sub>) é adicionado convertendo o etano em eteno, a partir de uma oxidação total, formando como subprodutos o monóxido de carbono, o dióxido de carbono e até mesmo a água, visto que dois átomos de hidrogênio são retirados para que haja a formação da ligação dupla entre os carbonos, reagindo com o oxigênio adicionado (GARTNER; VAN VEEN; LERCHER, 2013). As reações envolvidas no processo estão representadas nas Equações de 1 à 4.





Nessa perspectiva, vale salientar que a reação de desidrogenação oxidativa catalítica do etano segue o mecanismo Mars-van-Krevelen. De acordo com esse mecanismo, o etano reage com uma espécie de óxido de metal e forma um par etoxi-hidroxi. Após a ativação do β-Hidrogênio, o eteno é formado e desorvido do catalisador, eliminando uma espécie de di-hidroxi. A água produzida na reação é eliminada das espécies di-hidroxi, reduzindo, assim, o óxido metálico (GÄRTNER; VAN VEEN; LERCHER, 2013). O mecanismo Mars-van-Krevelen está representado na Figura 1, que constitui um ciclo catalítico envolvendo a transferência de um par de elétrons, usando um catalisador baseado em óxido de molibdênio como exemplo.

**Figura 1. Ciclo redox do óxido de molibdênio envolvendo o mecanismo de Mars Van Krevelen.**



Fonte: GÄRTNER; VEEN; LERCHER, 2013.

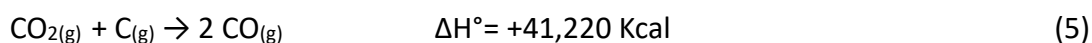
Portanto, a utilização de um agente oxidante moderado para a reação de desidrogenação catalítica oxidativa do etano é de extrema importância para que ocorra uma redução da oxidação total das olefinas e para que não haja deposição de coque na superfície do catalisador, causando assim a sua desativação. Por esse motivo, foi proposta a utilização do dióxido de carbono como oxidante desta reação, destacando-se como uma alternativa promissora, tendo em vista a abundância deste gás e a disponibilização de uma rota mais rentável economicamente (MYINT *et al.* 2016; YAO *et al.* 2018; CHEN *et al.*, 2023).

## 2.2 Uso do CO<sub>2</sub> como oxidante leve na ODH do etano

A reação de desidrogenação oxidativa do etano na presença de CO<sub>2</sub> (ODHE- CO<sub>2</sub>) apresenta algumas vantagens em relação à desidrogenação na presença de O<sub>2</sub>. À proporção que o dióxido de carbono é um oxidante mais leve do que o oxigênio, possui propriedade redox e atua como agente de transferência de oxigênio, ele evita a queima de hidrocarbonetos

relevantes, aumentando a seletividade ao envenenar o sítio não ativo do catalisador (GAO *et al.* 2018). O dióxido de carbono tem diversas vantagens sobre outros oxidantes, como o ar seco, o oxigênio (O<sub>2</sub>), o monóxido de nitrogênio (N<sub>2</sub>O), e o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>). Ademais, ele é menos perigoso que o SO<sub>2</sub> e o N<sub>2</sub>O e não sofre perda de calor latente, visto que o CO<sub>2</sub> permanece gasoso durante toda a reação, além de possuir capacidade calorífica maior que dos demais oxidantes (ANSARI; PARK, 2012).

Além disso, é responsável pela formação de subprodutos, na medida em que possui alta capacidade térmica quando comparado com outros gases, fornecendo calor para a reação e minimizando a formação de coque a partir do aumento da estabilidade do catalisador, através da reação reversa de Boudouard, descrita na Equação 5 (MUKHERJEE; PARK; REDDY, 2016).

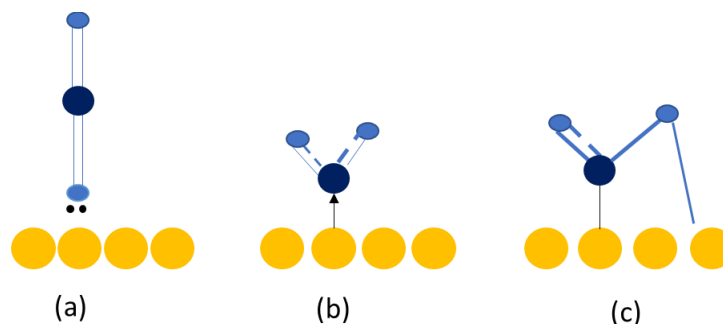


Ademais, o uso do dióxido de carbono apresenta vantagens ambientais, pois consiste num gás que contribui para o efeito estufa e que está sendo utilizado para promover novas rotas mais eficientes de produtos químicos já existentes. Sendo assim, a desidrogenação oxidativa do etano com CO<sub>2</sub> está compatível com a necessidade contemporânea de desenvolvimento sustentável, evitando e limitando a emissão de gases poluentes na atmosfera e causadores do efeito estufa (KHAN *et al.* 2017).

Apesar das várias vantagens, a utilização de CO<sub>2</sub> em processos de oxidação enfrentam dificuldades em relação à inércia dessa molécula. A parte mais desafiadora no que se refere à sua utilização é a ativação da molécula de CO<sub>2</sub>, de forma que a energia de Gibbs de formação é de 394.4 kJ.mol<sup>-1</sup>, consideravelmente alta (NUMAN *et al.*, 2021).

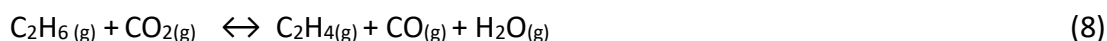
No mecanismo da catálise heterogênea, a ativação requer a fixação da molécula de CO<sub>2</sub> nos sítios cataliticamente ativos, de forma que pode se ligar a um forte sítio ácido de Lewis na superfície do catalisador através do seu par de elétrons no sítio de oxigênio (Figura 2 a), ou aceitando elétrons através de seu átomo de C ou uma das ligações C-O para formar complexos unitários (Figura 2b) ou bidentados (Figura 2c). Esses últimos complexos são espécies de CO<sub>2</sub> ativadas com as ligações C-O sendo ativadas e sendo convertidas cataliticamente. Dessa forma, a ativação do CO<sub>2</sub> pode ocorrer via transferência de elétrons de uma superfície para o CO<sub>2</sub>, levando à formação do cátion CO<sub>2</sub><sup>+</sup> (MUKHERJEE; PARK; REDDY, 2016; NAJARI *et al.*, 2021).

**Figura 2. Ativação do CO<sub>2</sub> na superfície do catalisador ( ● - metal; ● - carbono; ● - oxigênio).**



Fonte: Adaptado de Najari *et al.* (2021).

A ODH-CO<sub>2</sub> do etano ocorre por meio de um mecanismo do tipo Mars-van-Krevelen, no qual o catalisador desidrata primeiro o etano em eteno e hidrogênio, e então o hidrogênio reduz o CO<sub>2</sub> para CO, através da reação de deslocamento do dióxido de carbono com vapor d'água (WGRS – *Water-Gas Shift Reaction*), produzindo água como um subproduto. As reações estão descritas nas Equações 6, 7 e 8 (POROSOFF *et al.*, 2015).



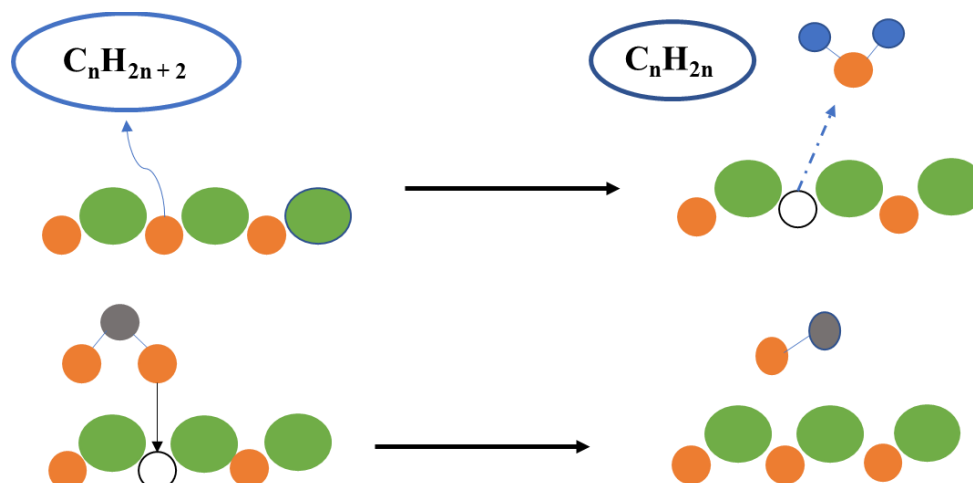
De acordo com o mecanismo de Mars-van-Krevelen, há uma participação direta dos sítios ativos contendo oxigênio [O] da superfície do óxido metálico na desidrogenação do alcano, seguida da re-oxidação pela fase gasosa, nesse caso o CO<sub>2</sub>, de acordo com as Equações 9 e 10. Isso acontece porque a presença de sítios ácidos próximos ao centro redox favorece uma rápida dessorção dos intermediários de olefinas do catalisador, levando a uma elevada seletividade ao eteno.



onde [ ] s é uma vacância de oxigênio na superfície do óxido de metal (BUGROVA *et al.*, 2019). A Figura 3 apresenta um diagrama esquemático da reação de desidrogenação oxidativa com CO<sub>2</sub>.

**Figura 3. Esquema da reação de desidrogenação oxidativa dos alcanos para produzir alcenos ( ● - metal; ● - oxigênio; ● - carbono; ● - hidrogênio).**





Fonte: Adaptado de Mukherjee *et al* (2016).

Dessa maneira, a ODH-CO<sub>2</sub> possibilita uma maior conversão de alcano com elevada seletividade em relação à olefina, comparado com a reação não oxidativa, seguindo as mesmas condições de operação. A velocidade de reação, por sua vez, depende da concentração de sítios de oxigênio, a qual é afetada pela taxa de re-oxidação da superfície do óxido e está ligado à capacidade da superfície de ativar o CO<sub>2</sub> (LIU *et al.* 2021; RAHMANI; HAGHIGHI; AMINI, 2015). Contudo, o sucesso da aplicação da desidrogenação oxidativa do etano em nível industrial depende do desenvolvimento de um sistema catalítico com alta seletividade e rendimento ao eteno. Nessa perspectiva, diversas combinações de óxidos metálicos e cloretos metálicos foram testados para a ODH do etano, como o NiO, o VO<sub>x</sub>, o MoO<sub>x</sub>, o NbO<sub>x</sub>, o TiO<sub>2</sub>, o Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que são oxidados com facilidade, a fim de reduzir a ocorrência das reações paralelas, de forma que o rendimento da reação seja superior ao dos processos convencionais aplicados atualmente na indústria (BAROI; GAFFNEY; FUSHIMI, 2018; KHAN *et al.* 2017; NUMAN *et al.* 2021; YAN *et al.* 2018; YAO *et al.* 2019).

### 2.3 Catalisadores empregados na desidrogenação oxidativa do etano em presença de CO<sub>2</sub>

Diversos sistemas catalíticos têm sido estudados e propostos para a reação de desidrogenação catalítica oxidativa do etano com CO<sub>2</sub>, tais como óxidos metálicos de transição, óxidos de vanádio, óxidos de molibdênio, óxidos mistos, sistemas baseados em níquel e cobalto, óxidos de metais de terras raras, óxidos alcalinos suportados, ou ainda cloretos alcalinos suportados (GÄRTNER; VAN VEEN; LERCHER, 2013; SHI *et al.* 2017; VEDRINE; FECHETE, 2016; YUSUF *et al.* 2017). Dentre eles, os catalisadores à base de vanádio e de molibdênio são os mais estudados para aplicação na ODHE, devido à sua dupla natureza catalítica. Os cátions de vanádio podem mudar seu estado de oxidação entre +3, +4 e +5, e, devido à sua propriedade redox superior aos demais óxidos e a sua capacidade de estocagem de oxigênio, são capazes de fornecer oxigênio e captar hidrogênio a partir de alcanos (QIAO, 2014). Entretanto, sua

baixa atividade catalítica foi relatada por Sun *et al* (2013). Como solução para essa baixa atividade, o VO<sub>x</sub> é utilizado em conjunto com uma diversidade de suportes que são impregnados à sua superfície, como o SiO<sub>2</sub>, e o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (BENOMAR *et al.* 2018).

Al-GHAMDI *et al.* (2013) sintetizaram um catalisador VO<sub>x</sub>/αAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que produziu uma conversão de etano de 6,5 à 27,6% e uma seletividade ao eteno de 57,6 à 84,5% quando operado entre 550 °C e 600 °C, apresentando-se bastante promissor. Logo, para otimizar os catalisadores baseados em vanádio, alguns parâmetros podem ser alterados, como o suporte, a dispersão dos centros de vanadatos e a adição de dopantes ou de romotores (KHAN *et al.* 2017).

Por outro lado, os óxidos de molibdênio são ativos para a reação de desidrogenação do etano, no entanto, o seu caráter catalítico ainda não foi definido, assim como os catalisadores baseados em vanádio. Os óxidos de molibdênio apresentam sítios ativos em um grupo de molibdenil, os quais ativam a primeira ligação C-H, provocando uma quebra homolítica através de um único elétron, definindo que sua atividade catalítica depende da concentração de ligações Mo=O. Entretanto, demonstrou-se que os átomos de oxigênio entre o suporte e as espécies de molibdênio também são responsáveis pela atividade catalítica (KONG *et al.* 2016). Em decorrência do MoO<sub>3</sub> puro ser inativo para a oxidação de alcanos leves, torna-se de extrema importância a adição de um suporte para aprimorar a atividade catalítica, a qual está relacionada a diversos fatores, como a superfície do catalisador, as propriedades dos suportes, o teor de Mo, inclusive os métodos de síntese dos catalisadores (BAKARE *et al.* 2015).

Os sistemas de catalisadores mais utilizados para ODHE são baseados em metais de transição e óxidos, como o Mo e o V, uma vez que esses catalisadores apresentam boa seletividade para o eteno, em comparação aos catalisadores mais promissores relatados atualmente, que são sistemas baseados em óxidos. Solsona e colaboradores (2012), por exemplo, desenvolveram o catalisador MoVTenbO, obtendo um rendimento de 75% em eteno e seletividade ao eteno acima de 80%, em uma faixa de temperatura de reação de 340-400 °C. Bakare *et al.* (2015) sintetizaram catalisadores baseados em óxidos de vanádio, de molibdênio e de alumina (VO<sub>x</sub>-MoO<sub>x</sub>/γAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), que foram caracterizados e avaliados em um reator fluidizado para a reação de desidrogenação oxidativa do etano, apresentando uma conversão de 7,5-24% e seletividade de 59,3-68,2% na faixa de temperatura entre 500-650°C. Em contrapartida, o óxido de cobalto é uma alternativa promissora para a reação de desidrogenação oxidativa do etano (ODHE) devido a sua elevada atividade, alcançada em virtude da redutibilidade e da interação CoO<sub>x</sub>-suporte. Outra vantagem do seu uso é o fato de não apresentar deposição de coque, como o óxido de cromo, que é um dos catalisadores cotados para os estudos da ODHE (LIANG *et al.* 2019)

Além disso, Koirala e colaboradores (2018) sintetizaram catalisadores baseados em CoO<sub>x</sub> / SiO<sub>2</sub>, designados de acordo com o seu percentual em massa molar de cobalto, no qual a quantidade ideal de locais ativos de CO<sub>2</sub> foi atingida no catalisador com 0,75% de cobalto. Esse catalisador apresentou um maior rendimento de eteno, de aproximadamente 39%, com 85% de seletividade e 46% de conversão.

De acordo com a literatura, sistemas catalíticos baseados em óxido de cromo possuem elevada atividade catalítica para reações de desidrogenação do etano, as quais são fortemente influenciadas pelos suportes utilizados (AL-AWADI *et al.* 2019; RAHMANI; HAGHIGHI; AMINI, 2015). Além disso, suas propriedades catalíticas são controladas pela redutibilidade de superfície do cromo e propriedades ácido-base, visto que tais características interferem na dispersão das espécies de Cr como fase ativa. Tal dispersão é de suma importância para que o catalisador seja seletivo ao produto desejado, pois quanto maior a dispersão, maior será a redutibilidade e o teor de espécies de Cr de alta valência na superfície do catalisador (ASGHARI; HAGHIGHI; RAHMANI, 2016; CHENG *et al.* 2015).

Boukhlof e colaboradores (2017) sintetizaram catalisadores à base de molibdato de níquel e cobalto por meio do método de co-precipitação para a reação de desidrogenação oxidativa do etano. Mediante os resultados, notou-se que a adição de níquel ou cobalto aos  $\text{MMoO}_4$  ( $M = \frac{1}{4} \text{Ni}$  ou  $\text{Co}$ ) ocasionou uma elevada dispersão de aditivos na matriz do molibdênio. Comparado ao  $\text{MMoO}_4$  puro, o  $\text{Ni}_0.5\text{Co}_0.5\text{MoO}_4$  apresentou uma maior estabilidade térmica, porém exibiu uma atividade catalítica mais baixa quando comparados às outras amostras; entretanto, houve uma melhoria na seletividade do eteno (90%). Dessa maneira, torna-se evidente a importância do níquel e cobalto na indústria química, em decorrência da sua atuação na oxidação parcial de hidrocarbonetos como precursores na síntese de sulfeto, pois, através do teste catalítico, mostrou-se que a introdução do cobalto levou à diminuição da atividade catalítica. Portanto, o catalisador  $\text{Ni}_0.5\text{Co}_0.5\text{MoO}_4$  apresentou maior seletividade que o  $\text{MMoO}_4$  puro com conversão de etano abaixo de 18% e 27%.

Diferentes catalisadores foram avaliados na reação de desidrogenação oxidativa do etano sem, no entanto, obter um sistema catalítico satisfatório. Cui *et al.* (2015), por exemplo, desenvolveram sistemas oxidativos heterogêneos baseados em metais nobres, tais como  $\text{Pd}_3\text{Pb}$ , Pt-NW, AuNPs/C, Ru/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Ru/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  e Ru/ $\text{TiO}_2$ . Contudo, esses sistemas não se mostraram promissores na reação de desidrogenação, em virtude da exigência de condições severas. Além disso, Ramesh e colaboradores (2014) estudaram o gálio incorporado em óxido de cromo suportado em ZSM-5 para as reações de desidrogenação oxidativa do etano em presença de  $\text{CO}_2$ , mas ainda é necessário melhorar as conversões de etano e seletividade de  $\text{CO}_2$  e etileno, além de conter a desativação do catalisador pela formação de coque. Embora os óxidos mistos combinem com as propriedades texturais e mecânicas do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , o estudo de tais catalisadores ainda não foi aprofundado.

Os catalisadores baseados em óxidos metálicos de terras-raras, como o  $\text{La}_2\text{O}_3$ , o  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  e o  $\text{CeO}_2$ , possuem uma ação efetiva na reação de desidrogenação oxidativa do etano. Nestes catalisadores, a quebra da primeira ligação C-H ocorre através de um processo de elétron único, e os óxidos envolvidos não são materiais ativos para reações do tipo redox. Assim, a sua principal função catalítica é a produção de radicais etila, os quais são liberados na fase gasosa com o eteno e que contribuem para o aumento da conversão e seletividade, conforme o aumento de temperatura. A adição desses óxidos metálicos de terras-raras como

suportes proporciona a melhoria de alguns parâmetros catalíticos, como aumento da área superficial específica (VANDEWALLE *et al.* 2018; ZHANG *et al.* 2018).

No entanto, o  $\text{CeO}_2$  consiste em uma exceção em relação aos óxidos que não são ativos às reações redox, visto que apresentam resultados promissores devido à sua alta propriedade redox e à sua capacidade de armazenar oxigênio, possuindo dois estados de oxidação. Os catalisadores à base de cério são uma alternativa eficiente na aplicação da ODH- $\text{CO}_2$ , uma vez que o  $\text{CO}_2$  pode ser usado como oxidante, porém são necessárias temperaturas mais altas para ativação do  $\text{CO}_2$  em comparação com o oxigênio. Na reação de ODH do etano, as espécies  $\text{Ce}^{+4}$  são reduzidas pelo etano em  $\text{Ce}^{+3}$ , fornecendo o oxigênio, que são re-oxidados através da redução do  $\text{CO}_2$ , permitindo uma maior seletividade de olefinas. Assim, como o  $\text{CeO}_2$ , o  $\text{ZrO}_2$  também apresenta propriedades redox, sendo utilizado como suporte em catalisadores mistos (BUGROVA *et al.* 2019). Atualmente, a maioria das pesquisas estão voltadas para catalisadores de óxidos mistos à base do óxido de níquel, pois de acordo com a literatura, o  $\text{NiO}$  é ativo para a ODHE, mas com uma seletividade baixa. Contudo, essa baixa seletividade pode ser ajustada pela adição de óxidos metálicos (SCHMACK *et al.* 2019; SKOUFA; HERACLEOUS; LEMONIDOU, 2015; QIAO *et al.* 2016).

### 3 CONCLUSÃO

O dióxido de carbono, um dos principais gases causadores do efeito estufa pode ser utilizado como um oxidante leve para a oxidação de hidrocarbonetos, de forma que a desidrogenação catalítica oxidativa do etano utilizando o  $\text{CO}_2$  é uma alternativa promissora para a desidrogenação oxidativa do etano com  $\text{O}_2$ , que sofre com a desativação dos catalisadores devido à formação de coque, e oxidação total dos hidrocarbonetos, levando a uma menor seletividade ao produto principal (eteno). Além disso, o uso do  $\text{CO}_2$  apresenta diversas vantagens à sua aplicação, como a produção de espécies ativas de oxigênio, a reoxidação dos óxidos formando o ciclo redox, e a oxidação das espécies de carbono, reduzindo o coqueamento. Entretanto, a chave para possibilitar a aplicação industrial desse processo é o desenvolvimento de catalisadores que sejam ativos e seletivos ao eteno, minimizando as reações paralelas indesejáveis. Diversos catalisadores baseados em óxidos metálicos têm sido estudados e avaliados nessa reação. Entre eles, os catalisadores baseados em óxido de níquel apresentaram elevada atividade catalítica, visto que o óxido de níquel apresenta alta disponibilidade de espécies eletrofílicas  $\text{O}^-$  em sua superfície, que são fundamentais para a ruptura da ligação C-H nos alcanos. Por essa razão, o óxido de níquel configura-se como um catalisador de elevada atividade. Porém, ainda que seja ativo, o óxido de níquel é pouco seletivo ao eteno, e sofre desativação pela formação de coque, sendo necessário realizar a dopagem com outros óxidos metálicos. Nessa perspectiva, os catalisadores à base de cério despontam como promissores na ODHE, visto que favorecem o ciclo redox em reações de oxidação catalítica, através da formação de vacâncias aniônicas e espécies de oxigênio.

## REFERÊNCIAS

- AL-AWADI, Abdulrhman S. *et al.* Impact of precursor sequence of addition for one-pot synthesis of Cr-MCM-41 catalyst nanoparticles to enhance ethane oxidative dehydrogenation with carbon dioxide. **Ceramics International**, [S.l.], v. 45, n. 1, p. 1125-1134, jan. 2019.
- AL-GHAMDI, S. *et al.* VO<sub>x</sub>/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: desorption kinetics and catalytic activity. **Applied Catalysis A: General**, [S.l.], v. 450, p. 120-130, 2013.
- BAKARE, A. *et al.* Fluidized bed ODH of ethane to ethylene over VO –MoO / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: desorption kinetics and catalytic activity. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 278, p. 207-216, 2015.
- BAROI, C.; GAFFNEY, M.; FUSHIMI, R.. Process economics and safety considerations for the oxidative dehydrogenation of ethane using the M1 catalyst. **Catalysis Today**, [S.l.], v. 298, p. 138-144, 2017.
- BENOMAR, S. *et al.* Vanadium Supported on Alumina and/or Zirconia Catalysts for the Selective Transformation of Ethane and Methanol. **Catalysts**, [S.l.], v. 8, n. 4, p. 126, 2018.
- BIAN, Y. *et al.* Facile Dehydrogenation of Ethane on the IrO<sub>2</sub>(110) Surface. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.l.], v. 140, n. 7, p. 2665-2672, 2018.
- BOUKHLOUF, H. *et al.* Catalytic activity in the oxidative dehydrogenation of ethane over Ni and/or Co molybdate catalysts: synthesis and characterization. **Comptes Rendus Chimie**, [S.l.], v. 20, n. 1, p. 30-39, 2017.
- BUGROVA, A. *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane with CO<sub>2</sub> over CrO<sub>x</sub> catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and CexZr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>. **Catalysis Today**, [S.l.], v. 333, p. 71-80, 2019.
- CHEN, Yuxin *et al.* State-of-the-Art Review of Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over MoVNbTeO<sub>x</sub> Catalysts. **Catalysts**, [S.l.], v. 13, n. 1, p. 204, 16 jan. 2023.
- CUI, X. *et al.* Synthesis and Characterization of Iron–Nitrogen–Doped Graphene/Core–Shell Catalysts: efficient oxidative dehydrogenation of n-heterocycles. **Journal Of The American Chemical Society**, [S.l.], v. 137, n. 33, p. 10652-10658, 2015.
- DAI, Yihu *et al.* Recent progress in heterogeneous metal and metal oxide catalysts for direct dehydrogenation of ethane and propane. **Chemical Society Reviews**, [S.l.], v. 50, n. 9, p. 5590-5630, 2021.
- ELBADAWI, H. *et al.* Reduction kinetics and catalytic activity of VO<sub>x</sub> / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -ZrO<sub>2</sub> for gas phase oxygen free ODH of ethane. **Chemical Engineering Journal**, [S.l.], v. 284, p.448-457, 2016.
- FAIRUZOV, Danis *et al.* Catalytic Dehydrogenation of Ethane: a mini review of recent advances and perspective of chemical looping technology. **Catalysts**, [S.l.], v. 11, n. 7, p. 833, 9 jul. 2021.

- GAFFNEY, M.; MASON, M. Ethylene production via Oxidative Dehydrogenation of Ethane using M1 catalyst. **Catalysis Today**, [S.l.], v. 285, p. 159-165, 2017.
- GAO, Yunfei *et al.* Alkali Metal-Promoted  $\text{LaSr}_{2-x}\text{FeO}_{4-\delta}$  Redox Catalysts for Chemical Looping Oxidative Dehydrogenation of Ethane. **Acs Catalysis**, [S.l.], v. 8, n. 3, p. 1757-1766, 30 jan. 2018.
- GÄRTNER, C.; VAN VEEN, A.; LERCHER, J. Oxidative Dehydrogenation of Ethane: common principles and mechanistic aspects: Common Principles and Mechanistic Aspects. **Chemcatchem**, [S.l.], v. 5, n. 11, p. 3196-3217, 2013.
- KARABA, A. *et al.* Improving the steam-cracking efficiency of naphtha feedstocks by mixed/separate processing. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [S.l.], v. 146, p. 104768, 2020.
- KHAN, M. *et al.* Fluidized bed oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over  $\text{VO}_x/\text{Ce-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts: reduction kinetics and catalyst activity.: Reduction kinetics and catalyst activity. **Molecular Catalysis**, [S.l.], v. 443, p. 78-91, 2017.
- KOIRALA, Rajesh *et al.* Effect of cobalt loading on structure and catalytic behavior of  $\text{CoO}_x/\text{SiO}_2$  in  $\text{CO}_2$ -assisted dehydrogenation of ethane. **Applied Catalysis A: General**, [S.l.], v. 552, p. 77-85, 2018.
- KONG, L. *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Mo-incorporated mesoporous SBA-16 catalysts: The effect of  $\text{MoO}_x$  dispersion. **Applied Catalysis A: General**, [S.l.], v. 510, p.84-97, 2016.
- LIANG, Fangyi *et al.* Cobalt-free dual-phase oxygen transporting membrane reactor for the oxidative dehydrogenation of ethane. **Separation And Purification Technology**, [S.l.], v. 211, p. 966-971, 2019.
- LIU, J. *et al.* Molten-salt-mediated carbon dioxide capture and superequilibrium utilization with ethane oxidative dehydrogenation. **Cell Reports Physical Science**, [S.l.], v. 2, n. 7, p. 100503, 2021.
- LUONGO, Giancarlo *et al.* Highly Selective Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene via Chemical Looping with Oxygen Uncoupling through Structural Engineering of the Oxygen Carrier. **Advanced Energy Materials**, [S.l.], v. 12, n. 23, p. 1-17, 28 abr. 2022
- M.B. Ansari, S.-E. Park, Carbon dioxide utilization as a soft oxidant and promoter in catalysis, **Energy Environ. Sci.** 5 (2012) 9419–9437
- MAFFIA, Gennaro J.; GAFFNEY, Anne M.; MASON, Olivia M.. Techno-Economic Analysis of Oxidative Dehydrogenation Options. **Topics In Catalysis**, [S.l.], v. 59, n. 17-18, p. 1573-1579, 16 ago. 2016.
- MARCONI, E. *et al.* Structure-Sensitivity of  $\text{CO}_2$  Methanation over Nanostructured Ni Supported on  $\text{CeO}_2$  Nanorods. **Catalysts**, [S.l.], v. 9, n. 4, p. 375, 22 abr. 2019.
- MUKHERJEE, D.; PARK, S. E.; REDDY, B. M.  $\text{CO}_2$  as a soft oxidant for oxidative dehydrogenation reaction: An eco benign process for industry. **Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization**, v. 16, p. 301–312, 2016.

- MYINT, M. *et al.* Reforming and oxidative dehydrogenation of ethane with CO<sub>2</sub> as a soft oxidant over bimetallic catalysts. **Journal Of Catalysis**, [S.l.], v. 343, p. 168-177, 2016.
- NAJARI, S. *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane: catalytic and mechanistic aspects and future trends. **Chemical Society Reviews**, [S.l.], v. 50, n. 7, p. 4564-4605, 2021.
- NUMAN, M. *et al.* Oxidative Dehydrogenation of Ethane with CO<sub>2</sub> as a Soft Oxidant over a PtCe Bimetallic Catalyst. **Acs Catalysis**, [S.l.], v. 11, n. 15, p. 9221-9232, 2021.
- POROSOFF, M. *et al.* Identifying Different Types of Catalysts for CO<sub>2</sub> Reduction by Ethane through Dry Reforming and Oxidative Dehydrogenation. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.l.], v. 54, n. 51, p. 15501-15505, 2015.
- QIAO, A. *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Ni–Nb–M–O catalysts: effect of promoter metal and co<sub>2</sub>-admixture on the performance. **Catalysis Today**, [S.l.], v. 264, p. 144-151, 2016.
- QIAO, Ailing. **Oxidative Dehydrogenation of Ethane to Ethylene over Supported Vanadia and Ni-Nb-M-O Mixed Metal Oxide Catalysts**. 2014. 131 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Matematica e Ciencias Naturais, Universität Rostock, Rostock, 2014.
- RAHMANI, F.; HAGHIGHI, M.; AMINI, M. The beneficial utilization of natural zeolite in preparation of Cr/clinoptilolite nanocatalyst used in CO<sub>2</sub>-oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.l.], v. 31, p. 142-155, 2015.
- RAMESH, Y. *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> catalysts: the influence of oxidizing agent on ethylene selectivity. **Applied Petrochemical Research**, [S.l.], v. 4, n. 3, p. 247-252, 2014.
- SADRAMELI, S. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: a state-of-the-art review i.: A state-of-the-art review I. **Fuel**, [S.l.], v. 140, p. 102-115, 2016.
- SAGAR, T. V. *et al.* Selectivity Reversal in Oxidative Dehydrogenation of Ethane with CO<sub>2</sub> on CaO–NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts. **Catalysis Letters**, [S.l.], v. 147, n. 1, p. 82-89, 2016.
- SCHMACK, R. *et al.* A meta-analysis of catalytic literature data reveals property-performance correlations for the OCM reaction. **Nature Communications**, [S.l.], v. 10, n. 1, p. 125-130, 2019.
- SOLOMONS, T. W. G., FRUHLE, C. B., Química Orgânica, 7ª edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, 2001, p. 76-77.
- SOLSONA, B. *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane over NiO–CeO<sub>2</sub> mixed oxides catalysts. **Catalysis Today**, [S.l.], v. 180, n. 1, p.51-58, 2012.
- STATISTA**. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/1067372/global-ethylene-production-capacity/>>. Acesso em: 21 jan. 2022.
- SUN, Miao *et al.* Catalytic Oxidation of Light Alkanes (C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>) by Heteropoly Compounds. **Chemical Reviews**, [S.l.], v. 114, n. 2, p. 981-1019, 2013.

- VANDEWALLE, A. *et al.* Catalyst ignition and extinction: a microkinetics-based bifurcation study of adiabatic reactors for oxidative coupling of methane. **Chemical Engineering Science**, [S.l.], v. 199, p. 635-651, 2019.
- VÉDRINE, Jacques C.; FECHETE, Ioana. Heterogeneous partial oxidation catalysis on metal oxides. **Comptes Rendus Chimie**, [S.l.], v. 19, n. 10, p. 1203-1225, out. 2016.
- YAN, B. *et al.* Effect of Oxide Support on Catalytic Performance of FeNi-based Catalysts for CO<sub>2</sub>-assisted Oxidative Dehydrogenation of Ethane. **Chemcatchem**, [S.l.], v. 12, n. 2, p. 494-503, 2019.
- YANG, MINBO; YOU, FENGQI. Comparative Techno-Economic and Environmental Analysis of Ethylene and Propylene Manufacturing from Wet Shale Gas and Naphtha. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 56, n. 14, p. 4038-4051, 2017.
- YAO, L. *et al.* Synthesis Gas Production via Dry Reforming of Methane over Manganese Promoted Nickel/Cerium–Zirconium Oxide Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 57, n. 49, p. 16645-16656, 2018.
- YUSUF, S. *et al.* Manganese silicate based redox catalysts for greener ethylene production via chemical looping – oxidative dehydrogenation of ethane. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.l.], v. 232, p. 77-85, 2018.
- YUSUF, S. *et al.* Manganese silicate based redox catalysts for greener ethylene production via chemical looping – oxidative dehydrogenation of ethane. **Applied Catalysis B: Environmental**, [S.l.], v. 232, p. 77-85, 2019.
- ZHANG, Z. *et al.* Yong. Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: a promising CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-modified NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-foam catalyst.: A promising CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-modified NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni-foam catalyst. **Applied Catalysis A: General**, [S.l.], v. 550, p. 151-159, 2018.
- ZHU, H. *et al.* Ni–Ta–O mixed oxide catalysts for the low temperature oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene. **Journal Of Catalysis**, [S.l.], v. 329, p.291-306, 2015.