

Desidratação catalítica do etanol: otimização de catalisadores para a produção de etileno usado na síntese de querosene de aviação

Priscilla M. de Souza¹, Douglas S. dos Santos², André Fonseca³, Henrique P. Pacheco¹, Fábio Toniolo^{1*}

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química, RJ, Brasil.

²Petrolgal Brasil S.A., RJ, Brasil

³Galp, Lisboa, Portugal

*toniolo@peq.coppe.ufrj.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O trabalho investigou a reação de desidratação de etanol como etapa crucial na produção de combustíveis sustentáveis de aviação (SAFs) pela rota ATJ (Alcohol-to-Jet). Foram avaliados catalisadores à base de óxidos (TiO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , NbOPO_4) e zeólitas do tipo MFI, BEA e Faujasita. Os testes catalíticos foram realizados em reator de leito fixo, investigando as influências de temperatura, pressão parcial de etanol, e velocidade espacial. Catalisadores com maior concentração de sítios ácidos de Brønsted, como o NbOPO_4 entre os óxidos e a zeólita HZSM5, apresentaram as maiores seletividades para etileno. Embora NbOPO_4 tenha mostrado alta seletividade, sua estabilidade foi menor do que a do catalisador HZSM5.

Palavras-chave: desidratação, etanol, zeólitas, etileno.

ABSTRACT - The study investigated the ethanol dehydration reaction as a crucial step in the production of sustainable aviation fuels (SAFs) via the Alcohol-to-Jet (ATJ) route. Oxide-based catalysts (TiO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , NbOPO_4) and zeolites of the MFI, BEA, and Faujasite types were evaluated. The catalytic tests were carried out in a fixed-bed reactor, investigating the influences of temperature, ethanol partial pressure, and space velocity. Catalysts with a higher concentration of Brønsted acid sites, such as NbOPO_4 among the oxides and the HZSM5 zeolite, showed the highest ethylene selectivities. Although NbOPO_4 exhibited high selectivity, its stability was lower than that of HZSM5 catalyst.

Keywords: dehydration, ethanol, zeolites, ethylene.

Introdução

Em todo o mundo, a indústria de aviação expressou a necessidade de acelerar a implantação de SAF, tendo a Associação Internacional de Transporte Aéreo se comprometido a alcançar emissões de carbono neutras nas suas operações até 2050 (1). A rota ATJ (Alcohol-to-Jet) permite a produção de querosene de aviação (hidrocarbonetos na faixa de C8-C16) pelas rotas sequenciais de desidratação do etanol a etileno, oligomerização do etileno e hidrogenação. Apesar da reação catalítica de desidratação do etanol já ser um processo bem estabelecido na indústria, qualquer melhora pode ser uma oportunidade para maximizar a produção de etileno ou de outros alcenos que podem ser utilizados diretamente na etapa de oligomerização. Desta forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito de diferentes catalisadores (óxidos e zeolíticos) e condições operacionais (T, p e velocidade espacial) sobre a conversão do etanol.

Experimental

Os catalisadores óxidos comerciais utilizados foram fornecidos pelas seguintes empresas: TiO_2 (Sigma-Aldrich), Al_2O_3 (Sasol), Nb_2O_5 (CBMM) e NbOPO_4 (CBMM). As

ZrO_2 monoclinica ($\text{ZrO}_2\text{-m}$) e tetragonal ($\text{ZrO}_2\text{-t}$) foram preparadas pelo método hidrotérmico (2). As zeólitas ZSM-5 (MFI) com diferentes razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR= 23, 50 e 280; Zeolyst) e a Beta (BEA) (SAR= 38; Thermoscientific) foram fornecidas na forma amoniacal, e sofreram um tratamento térmico (duas rampas a 150 °C (1h) e 500 °C (1h), 2 °C min⁻¹, 8h; 50 mL min⁻¹ de ar) para a obtenção das zeólitas na forma ácida. As zeólitas X (SAR= 2,5) e Y (SAR= 4,9) foram fornecidas na forma sódica e sofreram os processos de troca iônica (de Na^+ por NH_4^+) e calcinação (3).

Todos os catalisadores foram caracterizados por fisissorção de N_2 , DRX, FRX, FTIR de piridina adsorvida.

Os testes catalíticos de conversão do etanol foram conduzidos em um reator de leito fixo, a pressão atmosférica e com a alimentação de etanol (reagente ACS ISO, Merck) via saturador. Antes da reação, os catalisadores foram secos in situ sob vazão de Argônio (30 mL min⁻¹), por 1 h, a 500 °C. Variaram-se temperatura reacional (200-500 °C), massa de catalisador (5-100 mg) e pressão parcial de etanol, a fim de estudar o impacto das condições operacionais na distribuição dos produtos. O reagente e os produtos foram quantificados por um cromatógrafo a gás usando FID e TCD como detectores.

Resultados e Discussão

As propriedades estruturais de todos os catalisadores foram avaliadas por DRX. A alumina (θ - Al_2O_3 , δ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3) e TiO_2 (rutilo e anatásio) apresentaram as linhas referentes a diferentes fases. Nb_2O_5 e NbOPO_4 exibiram um pico amplo em torno de $2\theta = 25^\circ$, indicando se tratarem de materiais amorfos (4). As ZrO_2 preparadas e calcinadas a 700 e 400 °C apresentaram estruturas monoclinica e tetragonal, respectivamente. Os difratogramas das zeólitas foram comparados com padrões do banco de dados da IZA (IZA, 2024). Dentre todas as zeólitas, apenas a X apresentou colapso da estrutura após o procedimento de troca iônica/calцинаção.

A área específica (S), acidez dos catalisadores (FTIR com adsorção de piridina, B: Brønsted e L: Lewis), e resultados de alguns testes catalíticos estão resumidos na Tabela 1.

Tabela 1. Algumas propriedades e resultados de teste catalítico - Conversão do etanol (C) e seletividade molar (S_{Et}) para etileno. (300 °C, 1 atm, WHSV= 35 h^{-1}).

Catal.	S $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Sítios ácidos $\mu\text{mol g}_{\text{cat}}^{-1}$		C. %	S_{Et} %
		B	L		
TiO_2	42	0	88	5,3	22,8
Al_2O_3	151	0	107	55,4	27,0
Nb_2O_5	87	0	27	11,9	29,7
NbOPO_4	122	26	87	52,3	87,6
$\text{ZrO}_2\text{-m}$	105	0	117	2,9	88,5
$\text{ZrO}_2\text{-t}$	186	51	105	3,5	80,9
HZSM5	351	603	150	89,9	95,5
HBeta	575	-	-	80,7	75,2
HX	-	-	-	14,5	45,5
HY	863	58	57	76,6	90,3

Em geral, as maiores áreas específicas foram observadas para as zeólitas. As propriedades ácidas dos catalisadores foram determinadas por FTIR com adsorção de piridina. Os óxidos apresentaram predominantemente sítios ácidos de Lewis, enquanto as zeólitas avaliadas até o momento apresentaram, majoritariamente, sítios de Brønsted no caso da HZSM5, ou um equilíbrio entre os sítios de Brønsted e Lewis, como observado na zeólita HY.

Com relação à conversão do etanol, inicialmente todos os catalisadores foram comparados na mesma condição experimental (300 °C, 1 atm, 5 % de etanol). Dentre os óxidos, NbOPO_4 foi o mais ativo para conversão de etanol e seletivo a etileno. Contudo, a zeólita HZSM5 gerou melhores resultados: 90 % de conversão do etanol e 95 % de seletividade ao etileno. A estabilidade dos catalisadores NbOPO_4 e HZSM5 foi investigada ao longo de 20 h. A HZSM5 manteve desempenho estável, mesmo com formação moderada de coque, enquanto NbOPO_4 apresentou desativação progressiva após 8 h, com mudança na distribuição dos produtos.

Esses resultados sugerem que uma maior concentração de sítios ácidos de Lewis pode estar associada a um aumento

na formação de coque. Sabendo-se que o aumento do teor de alumina na composição de uma determinada zeólita aumenta a densidade de sítios ácidos de Brønsted, é de se esperar que zeólitas com menores razões $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) tenham o melhor desempenho catalítico (atividade e seletividade para etileno). Essa tendência foi confirmada por testes catalíticos realizados a 300 °C, 1 atm (WHSV= 115 h^{-1}), utilizando HZSM-5 com diferentes SAR: 23 (C. = 71 %, S_{Et} = 88 %), 50 (C. = 68 %, S_{Et} = 80 %) e 280 (C.= 29 %, S_{Et} = 70 %).

Em relação à temperatura, verificou-se que a formação de etileno aumenta com a temperatura, enquanto subprodutos como éter etílico predominam abaixo de 300 °C. Estudos de velocidade espacial mostraram que maiores valores de WHSV favorecem a produção de etileno, enquanto baixas velocidades espaciais e alta temperatura, promovem a formação de propileno, propano e outros compostos (Fig.1).

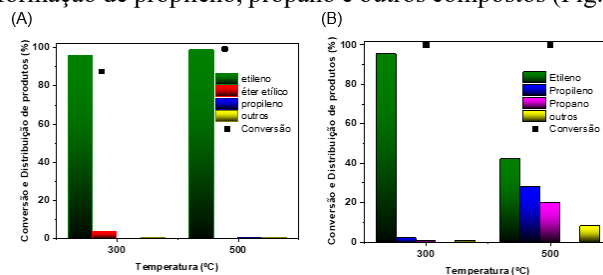


Figura 1. Conversão de etanol e Distribuição dos produtos usando HZSM5 (SAR=23) como catalisador em diferentes condições. (A) $P_{\text{EtOH}} = 0,05$ atm, WHSV= 35 $\text{g}_{\text{EtOH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ e (B) $P_{\text{EtOH}} = 0,11$ atm, WHSV= 3,9 $\text{g}_{\text{EtOH}} \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$.

Conclusões

Catalisadores contendo elevada acidez de Brønsted, em particular as zeólitas HZSM5 com baixa razão Si/Al, são os mais ativos e seletivos para a produção de etileno a partir da desidratação de etanol. A temperatura de operação e velocidade espacial influenciam a distribuição dos produtos, e podem promover a formação de intermediários que podem facilitar a etapa de oligomerização para produção de SAF.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Petrogal Brasil (Joint Venture Galp/Sinopec), à EMBRAPII-COPPE pelo financiamento e apoio técnico neste projeto, e à ANP pela promoção da pesquisa, desenvolvimento e inovação no Brasil.

Referências

1. IATA, Press Release, **2021**, 66, 4.
2. ZHU, Z. Dalton Transactions, **2021**, 50, 7, 2616–2626.
3. Costa, R.S; Cavalcante, R. M.; Pereira, M.A. Catal. Today **2025**, 445, 115048-115054.
4. Barrios, A.M; F. B.Noronha, Catal. Today **2018**, 302 115-124.