

## Desempenho Catalítico de Fases de Alumina Obtidas por Tratamento Térmico na Produção de Éter Dietílico

Stefny Quevedo<sup>1\*</sup>, Nailma Martins<sup>1</sup> e Luis Alberto Loureiro dos Santos<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Catálise Heterogênea - Braskem - Polo Petroquímico BR 386 - Rodovia Tabai-Canoas - Km 419 - Lote 29 s/n Via de Contorno 1178, Triunfo - RS, CEP: 95853-000

<sup>2</sup> Laboratório de Biomateriais - LABIOMAT, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Avenida Bento Gonçalves, 9090, CEP: 91540-000, Porto Alegre - Brasil

\*Correspondente: stefnyquevedo@gmail.com

### Resumo/Abstract

**RESUMO** – O aumento populacional e dos padrões de vida intensificou o consumo energético, elevando as emissões de CO<sub>2</sub> e os impactos ambientais. O etanol surge como alternativa limpa e renovável, especialmente quando utilizado com catalisadores heterogêneos. Este trabalho investigou fases da alumina obtidas de diferentes precursores e submetidas a tratamento térmico, visando a reação de desidratação do etanol para produção de éter dietílico. As fases foram caracterizadas por DRX, TPD-NH<sub>3</sub> e BET. As formas  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraram boa atividade catalítica, embora a acidez excessiva possa causar desativação. Conclui-se que o desempenho ideal depende do equilíbrio entre estrutura, precursor, acidez, temperatura de calcinação e dopantes. *Palavras-chave:* alumina; catalisador; desidratação do etanol; éter dietílico

**ABSTRACT** – The growing energy demand due to population increase and higher living standards has raised concerns about CO<sub>2</sub> emissions. Ethanol is a clean, renewable alternative, especially when used with heterogeneous catalysts. This study evaluated alumina phases from different precursors and thermal treatments for ethanol dehydration to produce diethyl ether. Characterization was done using XRD, TPD-NH<sub>3</sub>, and BET.  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed good catalytic activity, but excessive acidity may deactivate the catalyst. Optimal performance depends on balancing structure, precursor, acidity, calcination temperature, and dopants.

*Keywords:* alumina; catalyst; ethanol dehydration; diethyl ether

### Introdução

A catálise é essencial em processos químicos, acelerando reações sem consumir o catalisador. Cerca de 90% das reações industriais utilizam catalisadores, como na produção de éter dietílico (DEE), um composto com aplicações como solvente, anestésico, aromatizante e intermediário químico. Tradicionalmente obtido do petróleo, o DEE pode ser produzido de forma mais sustentável a partir do etanol, uma fonte renovável. A alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (1) é amplamente usada como catalisador na desidratação do etanol, podendo formar olefinas ou DEE, dependendo das condições reacionais. Sua estrutura é influenciada pelo tipo de precursor e pelas condições de calcinação, resultando em diferentes fases de aluminas de transição (2). Este estudo visa caracterizar fisico-quimicamente essas fases para avaliar seu desempenho como catalisadores na produção de DEE a partir do etanol.

### Experimental

#### *Tratamento Térmico dos Catalisadores*

Para este estudo, foram utilizados três precursores de alumina: boemita (BO), pseudoboemita (PBO) e baierita (BA), fornecidos pela empresa Sasol Chemicals (USA). Os precursores foram submetidos a tratamento térmico em

mufla, com temperaturas variando de 25°C a 1200°C, utilizando uma rampa de aquecimento de 10°C/min e tempo de permanência de 240 minutos. As amostras foram nomeadas conforme o tipo de precursor seguido pela temperatura de calcinação.

#### *Caracterização e Avaliação Catalítica*

As amostras foram caracterizadas por técnicas como BET, DRX e TPD-NH<sub>3</sub> para análise da área superficial, estrutura cristalina e acidez. Os testes catalíticos foram realizados em reator de leito fixo sob regime cinético (WHSV = 1248 h<sup>-1</sup>), com temperaturas entre 200 °C e 300 °C. A conversão do etanol e a seletividade para éter dietílico (DEE) foram monitoradas por cromatografia gasosa.

### Resultados e Discussão

#### *Caracterização dos Catalisadores*

A análise por DRX confirmou que os precursores de alumina (BA, BO e PBO) sofrem transformações estruturais com o aumento da temperatura, resultando na formação da fase estável  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1200 °C. Os perfis de TPD-NH<sub>3</sub> indicaram que a acidez total dos catalisadores diminui com o aumento da temperatura de calcinação, acompanhada pela

redução da área superficial (Tabelas 1-3). Esse comportamento está relacionado à densificação e sinterização dos poros em altas temperaturas. A amostra PBO apresentou tendência semelhante às amostras BO e BA, porém com valores de área superficial mais elevados, atribuídos à sua baixa cristalinidade e à presença de defeitos estruturais associados às vacâncias de oxigênio na rede cristalina (3). A amostra BA, pode ser mais adequada para aplicações que exigem menor porosidade ou maior estabilidade térmica, enquanto PBO e BO podem ser mais úteis em processos catalíticos que exigem alta área superficial.

Figura 1. Análise de DRX

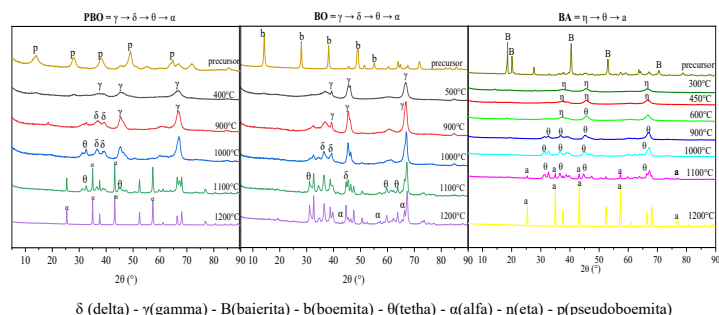


Tabela 1. Análise de TPD-NH<sub>3</sub>, BET e fases da BO

| Amostra     | Fase    | Acidez (μmol/g) | BET (m <sup>2</sup> /g) |
|-------------|---------|-----------------|-------------------------|
| Precursor   | BO      | 965             | 58                      |
| BO – 500 °C | γ       | 697             | 108                     |
| BO – 900°C  | γ, δ    | 665             | 53                      |
| BO – 1000°C | γ, δ, θ | 663             | 48                      |
| BO – 1100°C | δ, θ, α | 656             | 44                      |
| BO – 1200°C | θ, α    | 650             | 33                      |

Tabela 2. Análise de TPD-NH<sub>3</sub>, BET e fases da PBO

| Amostra      | Fase    | Acidez (μmol/g) | BET (m <sup>2</sup> /g) |
|--------------|---------|-----------------|-------------------------|
| Precursor    | PBO     | 928             | 261                     |
| PBO – 400 °C | γ       | 808             | 244                     |
| PBO – 900°C  | γ, δ    | 701             | 142                     |
| PBO – 1000°C | γ, δ, θ | 691             | 112                     |
| PBO – 1100°C | δ, α    | 664             | 26                      |
| PBO – 1200°C | α       | 636             | 6                       |

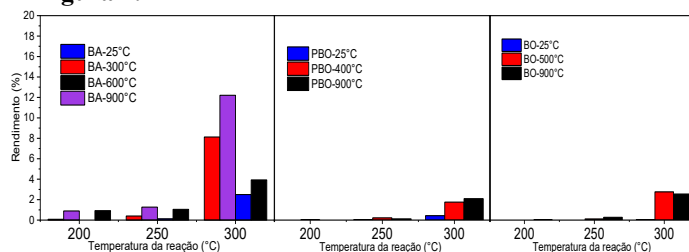
Tabela 3 Análise de TPD-NH<sub>3</sub>, BET e fases da BA

| Amostra     | Fase | Acidez (μmol/g) | BET (m <sup>2</sup> /g) |
|-------------|------|-----------------|-------------------------|
| Precursor   | BA   | 1133            | 234                     |
| BA – 300 °C | η    | 811             | 377                     |
| BA – 450°C  | η    | 757             | 413                     |
| BA – 600°C  | η, θ | 717             | 261                     |
| BA – 900°C  | η, θ | 688             | 111                     |
| BA – 1000°C | θ    | 675             | 100                     |
| BA – 1100°C | θ, α | 678             | 59                      |
| BA – 1200°C | α    | 639             | 7                       |

### Avaliação catalítica

Os resultados da reação de desidratação do etanol (Figura 2) com catalisadores derivados de BA mostraram que a fase θ, obtida acima de 600 °C, apresentou acidez total moderada e alta atividade catalítica. Já a fase η, formada a 300 °C, embora possuísse propriedades físico-químicas superiores, teve acidez excessiva, o que comprometeu sua eficiência. Para os catalisadores derivados de BO e PBO, as fases γ e δ não influenciaram significativamente o desempenho catalítico, com conversões e seletividades semelhantes. Apesar da alta área superficial da fase γ, sua elevada acidez total resultou em menor atividade. Conclui-se que a presença de sítios ácidos ativos é essencial para a catálise, mas níveis excessivos de acidez total podem limitar a eficácia do catalisador.

Figura 2. Rendimento catalítico



### Conclusões

Conclui-se que a avaliação das propriedades catalíticas das aluminas de transição derivadas dos precursores BO, PBO e BA permitiu identificar materiais eficientes para a produção de éter dietílico (DEE) via desidratação do etanol. As análises físico-químicas mostraram a evolução estrutural das fases de alumina em função do tratamento térmico. A temperatura de 300 °C foi a mais adequada para a reação em todos os catalisadores. Especificamente, a fase θ obtida a 900 °C a partir do precursor BA apresentou acidez total moderada e maior atividade catalítica.

### Referências

- Westphalen, F. G; Muniz, C. A. (2020) 'Síntese e caracterização do precursor da alumina para síntese de Fischer-Tropsch' *Brazilian Journals Publicações de Periódicos*, v. 6, n. 3.
- Pratika, A. R. et al. (2023) 'The potency of hydrothermally prepared sulfated silica (SO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>) as a heterogeneous acid catalyst for ethanol dehydration into diethyl ether' *Chemosphere*, v. 341, p. 139822.
- Schmal, M. (2011) 'Catálise heterogênea', Rio de Janeiro; p. 376; ISBN 978-85-61325-53-4.