

Avaliação de catalisadores tandem na oligomerização de eteno para a produção de SAFs

Tadeu Kassuga Roxo¹, Débora da Silva Fernandes¹, Cristiane Assumpção Henriques*¹

¹ UERJ – Instituto de Química – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Rua São Francisco Xavier, 524 – Maracanã – Rio de Janeiro – Brasil – CEP: 20550-900. *email: cah@uerj.br

Resumo/Abstract

RESUMO - O crescimento do consumo global de querosene de aviação, aliado à necessidade de mitigação das emissões de CO₂, tem impulsionado o desenvolvimento de combustíveis de aviação sustentáveis (SAFs). Dentre as rotas de produção de SAFs, destaca-se aquela baseada no etanol, envolvendo sua desidratação a eteno, seguida da oligomerização deste a olefinas de maior massa molar. Frente às limitações associadas à catálise homogênea como o uso de solventes orgânicos e a complexidade na separação e reutilização dos catalisadores, a catálise heterogênea tem emergido como uma alternativa promissora. Neste contexto, o presente trabalho avalia o desempenho de catalisadores tandem compostos por Ni-SiO₂-Al₂O₃ (Ni/SA) e as zeólitas ZSM-5 e BETA com razão molar Si/Al (SAR) de 30 e 25, respectivamente, visando a conversão eficiente do etanol em olefinas de interesse para a formulação de SAFs.

Palavras-chave: SAFs, oligomerização de eteno, catalisadores tandem

ABSTRACT - The growth in global consumption of aviation kerosene, combined with the need to mitigate CO₂ emissions, has driven the development of sustainable aviation fuels (SAFs). Among the SAFs production routes, the one based on ethanol stands out, involving its dehydration to ethene, followed by its oligomerization to olefins of higher molar mass. Given the limitations associated with homogeneous catalysis, such as the use of organic solvents and the complexity in the separation and reuse of catalysts, heterogeneous catalysis has emerged as a promising alternative. In this context, the present work evaluates the performance of tandem catalysts composed of Ni-SiO₂-Al₂O₃ (Ni/SA) and the zeolites ZSM-5 and BETA with a Si/Al molar ratio (SAR) of 30 and 25, respectively, aiming at the efficient conversion of ethanol into olefins of interest for the formulation of SAFs.

Keywords: SAFs, ethylene oligomerization, tandem catalysts

Introdução

O aumento do consumo de querosene de aviação e a necessidade de mitigar as emissões de CO₂ impulsionam a busca por combustíveis renováveis. Os combustíveis de aviação sustentáveis (SAFs), especialmente em voos de longa distância, surgem como alternativa promissora para reduzir o impacto ambiental do setor aéreo. Uma das rotas para produção de SAFs utiliza etanol como matéria-prima, envolvendo sua desidratação a eteno, seguida da oligomerização a olefinas maiores. Catalisadores homogêneos e heterogêneos influenciam diretamente nos produtos obtidos. Embora processos comerciais utilizem catalisadores homogêneos e solventes orgânicos, desafios ambientais e operacionais têm incentivado o uso de catalisadores heterogêneos (1). Neste contexto, este trabalho avalia o desempenho de zeólitas impregnadas com Ni e de sistemas catalíticos do tipo tandem, formados por Ni-SiO₂-Al₂O₃ (Ni/SA) e zeólitas ZSM-5 e BETA, na oligomerização de eteno, visando alternativas mais sustentáveis para a produção de biocombustíveis.

Experimental

Os catalisadores de Ni (Ni-SIRAL; Ni-ZSM-5, Ni-BETA) foram obtidos através da impregnação ao ponto úmido, utilizando solução de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂) sobre suportes comerciais: sílica-alumina (SIRAL 40 – SASOL), zeólita ZSM-5 (Cenpes – Petrobras) e zeólita BETA (CP814E*, Zeolyst), visando obter 2% de Ni em massa. Os catalisadores tandem Ni-SIRAL-ZSM-5, Ni-SIRAL-BETA foram obtidos a partir da mistura física dos catalisadores, realizada na proporção 1:1 (m/m).

Os testes catalíticos foram realizados em um microreator de leito fixo, a pressão atmosférica, durante 4 h. O eteno foi alimentado ao reator juntamente com N₂ através de um medidor de fluxo mássico. Os produtos foram analisados através de cromatografia em fase gasosa (Varian CP3900) utilizando uma coluna Poraplot Q-HT.

A condição reacional empregada ($p_{\text{eteno}} = 0,12$ atm; $T = 300$ °C; tempo espacial = 0,427 h) foi escolhida com base em testes preliminares. A caracterização dos catalisadores foi realizada por difração de raios X (DRX), dessorção programada de amônia (TPD-NH₃) e espectrometria de

emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Resultados e Discussão

A análise por ICP-OES mostrou que a impregnação do metal foi bem-sucedida, porém o teor de Ni impregnado foi levemente inferior ao esperado (Tabela 1). A análise por DRX mostrou que a impregnação com o Ni não modificou a estrutura das zeólitas e da sílica-alumina e indicou que o metal está bem disperso na estrutura das mesmas. As misturas físicas apresentaram difratogramas com presença de material amorfo (característico da presença da sílica-alumina) e com os picos esperados para a zeólita indicando a presença dos dois materiais.

Tabela 1. Composição química (% de Ni)

Amostra	Ni- SA	Ni- ZSM-5	Ni- BETA
% Ni	1,56	1,51	1,86

Ao avaliar as propriedades ácidas dos catalisadores observou-se que a impregnação de Ni e as misturas físicas não promoveram modificações significativas na acidez total (Tabela 2)

Tabela 2. Densidade total de sítios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$)

Amostra	Densidade total de sítios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$)
ZSM-5	1800
Ni- ZSM-5	1723
Ni- SA- ZSM-5	1284
BETA	998
Ni- BETA	1057
Ni- SA- BETA	1034

Na condição reacional estudada a conversão (Fig.1) diminuiu com a redução dos sítios ácidos do catalisador para as zeólitas da série ZSM-5. Para a série BETA observa-se que há um aumento na conversão para as zeólitas Ni-BETA e Ni-SA-BETA, que pode ser estar relacionado com o aumento da acidez total.

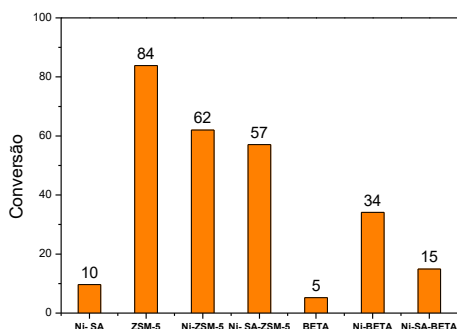


Figura 1. Conversão de eteno

No que diz respeito ao rendimento aos produtos (Fig.2) observa-se que, para os catalisadores da série ZSM-5, há redução na formação de aromáticos (BTX) para as zeólitas impregnadas com Ni, o que foi associado a um aumento na formação C_4^- e oligômeros maiores (C_6^+). O catalisador tandem Ni-SA-ZSM-5 combinou a redução na formação de BTX como maior rendimento a C_6^+ . Para o grupo formado pelos catalisadores da série BETA, o C_4^- foi o principal produto formado. As zeólitas impregnadas com Ni promoveram um aumento na formação de parafinas e de oligômeros C_6^+ . A formação de parafinas ($\text{C}_1\text{-C}_4$) sem a formação de BTX, também observada para o catalisador Ni-ZSM-5, sugere uma possível hidrogenação de olefinas com desfavorecimento às reações de transferência de hidrogênio, ciclização e desidrociclização que formam compostos aromáticos (2).

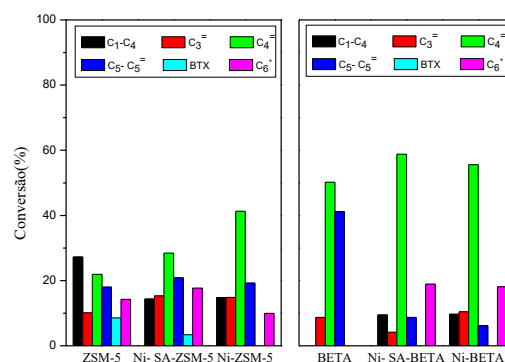


Figura 2. Rendimento aos produtos

Conclusões

Observou-se que a impregnação de Ni e a mistura física modificaram as propriedades ácidas das zeólitas, o que refletiu na conversão e no rendimento aos produtos, promovendo principalmente uma redução na formação de BTX (para a série ZSM-5) e aumento na formação de C_6 para a série BETA. Apesar de apresentar bons resultados de rendimento aos produtos o catalisador Ni-SA-BETA apresentou conversão relativamente baixa (15%). O catalisador Ni-SA-ZSM-5 combinou uma boa conversão (57%) com baixo rendimento a BTX e alto rendimento a olefinas de maior peso molecular e aparece como o mais promissor dentre os estudados para estudos subsequentes relacionados à produção de biocombustíveis.

Agradecimentos

Tadeu K. Roxo agradece ao ANP-PRH 24.1.

Referências

- Goh. B.H.H et al, *Energy Convers. Manag.* **2022**, 251,
- D.Fernandes; C.Veloso; C.Henriques, *Catal. Lett.* **2020**, 150, 738-752.