

OBTENÇÃO DE ETENO ATRAVÉS DA DESIDRATAÇÃO DO ETANOL UTILIZANDO CATALISADORES SUPORTADOS EM ZEÓLITA

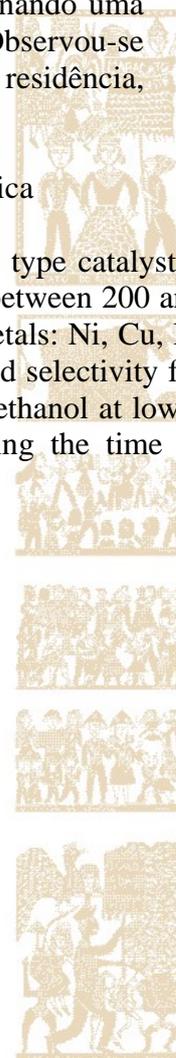
C.S. Gomes; C.P. Paz; O. W. P. Lopez

Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Luiz Englert s/n – CEP: 90040-040 – Porto Alegre – RS – Brasil
Telefone: (0xx-51) 3308-3953 – Fax: (0xx-51)3308-3277 – Email: perez@enq.ufrgs.br

RESUMO – Neste trabalho foi estudada a reação de desidratação do etanol para a obtenção de eteno sobre catalisadores impregnados em zeólitas. Os ensaios catalíticos foram realizados em reator tubular de leito fixo entre 200 e 350°C. Os catalisadores foram preparados por impregnação com os seguintes metais: Ni, Cu, Fe e Co. O catalisador Fe/ZSM5 foi o que proporcionou altas conversões de etanol e seletividade para eteno. A amostra com 2,5% de ferro destacou-se das demais proporcionando uma conversão de etanol completa em temperaturas mais baixas (250°C). Observou-se também que a seletividade para eteno é favorecida aumentando o tempo de residência, isto é, diminuindo a vazão de etanol.

PALAVRAS-CHAVE: produção de eteno; desidratação de etanol; alcoolquímica

ABSTRACT – In this work the ethanol dehydration to ethylene over zeolite type catalyst it was studied. The catalytic runs were carried out in tubular fixed bed reactor between 200 and 350°C. The catalysts were prepared impregnating the support with several metals: Ni, Cu, Fe and Co. The sample Fe/ZSM-5 proportionates the high ethanol conversion and selectivity for ethylene. The sample with 2,5 wt.% Fe exhibited a complete conversion of ethanol at lower temperatures (250°C). The selectivity to ethylene is increased by increasing the time of residence, that is, diminishing the ethanol flow.



1. INTRODUÇÃO

O eteno é uma das mais importantes matérias primas da indústria, sendo obtido a partir do petróleo, principalmente através da pirólise da nafta. Desde a primeira crise do petróleo, na década de 70, o interesse por novas rotas de obtenção de eteno cresceu, impulsionado ainda pela concepção de tecnologias limpas e recursos renováveis.

No Brasil, o programa Proálcool, iniciado em 1975, fez do país um dos maiores produtores mundiais de etanol e paralelamente ao crescimento da produção, tornou-se interessante o uso desta substância para outros fins que não a alimentação de motores a combustão.

Trabalhos realizados anteriormente por nosso grupo utilizando como matéria-prima o etanol, mostram a viabilidade para a obtenção de hidrogênio, gás de síntese, acetaldeído, cetonas e hidrocarbonetos [Azambuja e Perez-Lopez, (2007), Nichele e Perez-Lopez, (2007), Pino e Perez-Lopez, (2006), Pino e Perez-Lopez, (2005), Perez-Lopez, *et al*(2004), Perez-Lopez, Silveira, (2005), Perez-Lopez, Silveira, (2004), Santos, Perez-Lopez, (2006)].

Uma das principais reações do etanol é a desidratação formando eteno e água. Esta reação é endotérmica e, portanto, favorecida em temperaturas elevadas. Além disso, catalisadores com propriedades ácidas apresentam seletividade para esta reação. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é avaliar catalisadores suportados em zeólita para a desidratação de etanol.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os ensaios foram realizados em um micro-reator tubular de leito fixo aquecido em um forno elétrico com controlador digital de

temperatura. A temperatura foi variada entre 200°C e 350°C. O etanol foi alimentado através de bombas dosadoras do tipo seringa e foram utilizados controladores de fluxo mássico para a alimentação do gás inerte (nitrogênio). A análise dos produtos foi efetuada por cromatografia gasosa em linha, utilizando detectores de condutividade térmica e ionização de chama.

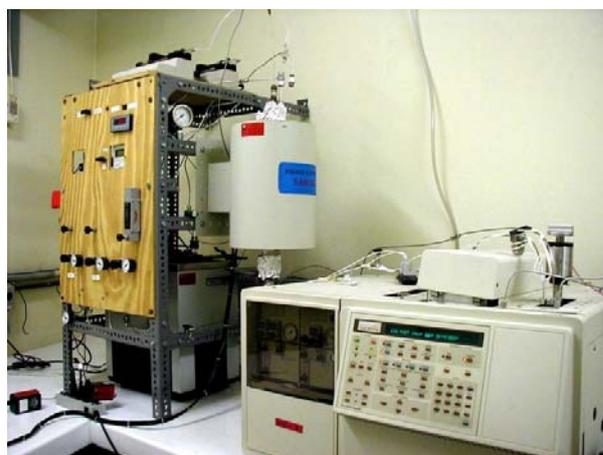


Figura 1: Vista geral do equipamento utilizado para obtenção de dados de atividade.

Os catalisadores foram preparados impregnando a zeólita com níquel, cobre, ferro e cobalto. Como suportes foram utilizados zeólita Y e ZSM-5. A impregnação, com excesso de solvente (água), foi realizada sob agitação constante durante 24h, depois o material foi seco em estufa e calcinado sob fluxo de 50 mL/min de ar sintético a 500°C por 2h.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram testadas amostras com diferentes metais e diferentes suportes (ZSM-5 e Zeólita Y), todos contendo 5% de metal com o objetivo de avaliar a conversão de etanol e a seletividade para eteno. Inicialmente foi avaliada a influência do suporte.

A Figura 2 mostra a conversão de etanol em função da temperatura de reação. Observa-se que a amostra suportada na ZSM-5 (Fe5/ZSM-5) apresenta maior conversão no intervalo entre 200°C e 300°C.

Na Figura 3 observa-se que a seletividade para eteno é favorecida quando a reação é realizada utilizando como suporte ZSM-5, principalmente na temperatura de 250°C, em que essa amostra alcança quase 100% de seletividade para eteno.

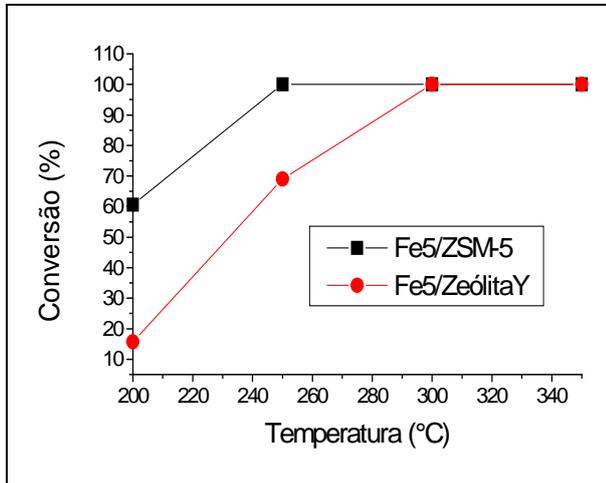


Figura 2: Influência do suporte na conversão de etanol.

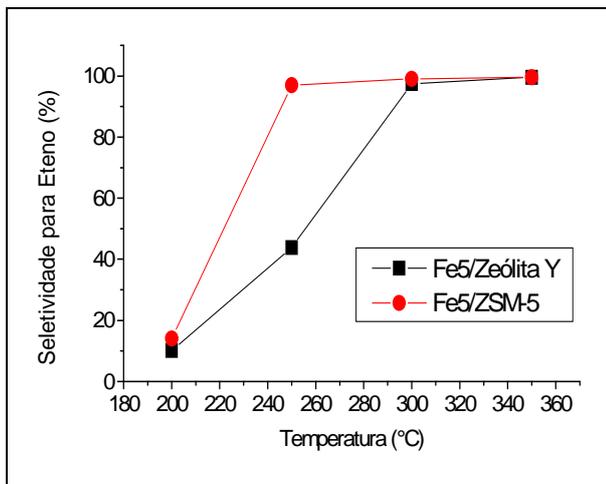


Figura 3: Influência do suporte na seletividade para eteno.

Assim decidiu-se adotar como suporte a zeólita ZSM-5 para todas as amostras preparadas posteriormente.

Os resultados de conversão de etanol e seletividade para eteno obtidos para as amostras impregnadas com diferentes metais, com um teor de 5%, são apresentados nas Figuras 4 e 5.

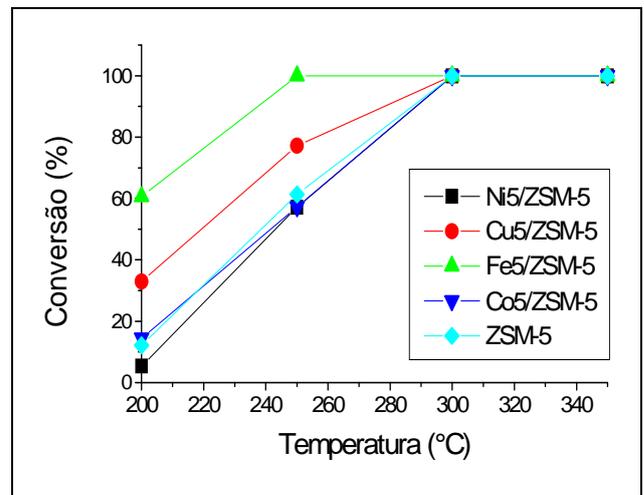


Figura 4: Curva da conversão de etanol para amostras impregnadas com diferentes metais.

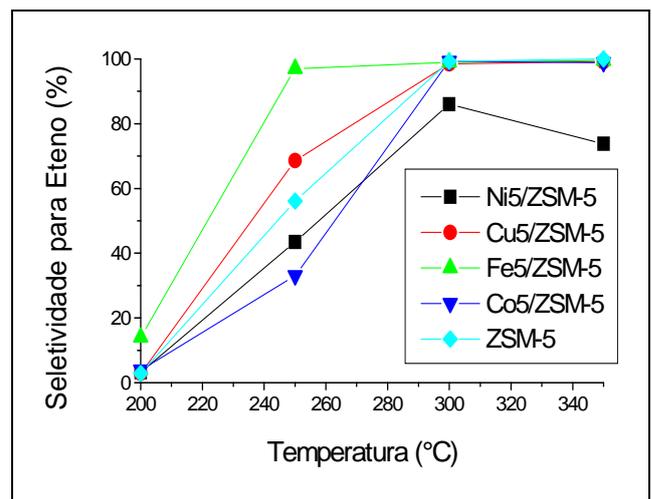


Figura 5: Seletividade para eteno para amostras impregnada com diferentes metais.

Pode-se observar que a amostra com ferro destaca-se das demais, tanto na conversão do etanol, quanto na seletividade para eteno. A amostra Fe5/ZSM-5 apresenta conversão de aproximadamente 60% a 200°C e obtêm-se 100% de conversão a 250°C. Por outro lado, nota-se que as amostras Ni5/ZSM-5 e Co5/ZSM-5 apresentam praticamente a mesma atividade que a do suporte puro (ZSM-5) indicando que estes metais tiveram pouca ou nenhuma alteração nas propriedades do suporte.

A Figura 5 mostra a seletividade para eteno em função da temperatura de reação. Observa-se que a seletividade para eteno é favorecida com o aumento da temperatura, no entanto, as diferenças entre as amostras são evidentes. Considerando a temperatura de 250°C nota-se que a amostra Fe5/ZSM-5 apresenta a maior seletividade, seguida da amostra Cu5/ZSM-5. Entretanto, as amostras impregnadas com Ni e Co (Ni5/ZSM-5 e Co5/ZSM-5, respectivamente) apresentam seletividade inferior até à do suporte puro (ZSM-5).

Uma vez que a formação de eteno através da desidratação do etanol ocorre em sítios ácidos, os resultados da Figura 4 demonstram que a impregnação de ferro ou cobre, acentua a acidez do suporte, enquanto que a impregnação de níquel ou cobalto diminui o caráter ácido da ZSM-5.

Outro produto da reação do etanol é o éter etílico. Esse produto aparenta ser favorecido por baixas temperaturas como pode-se ver na Figura 6.

Além disso, foram obtidos também outros produtos em menor quantidade entre os quais metano, etano acetaldeido. Estes produtos foram agrupados e são apresentados na Figura 7. A amostra de Ni diferencia-se das

outras por apresentar alta seletividade para estes produtos.

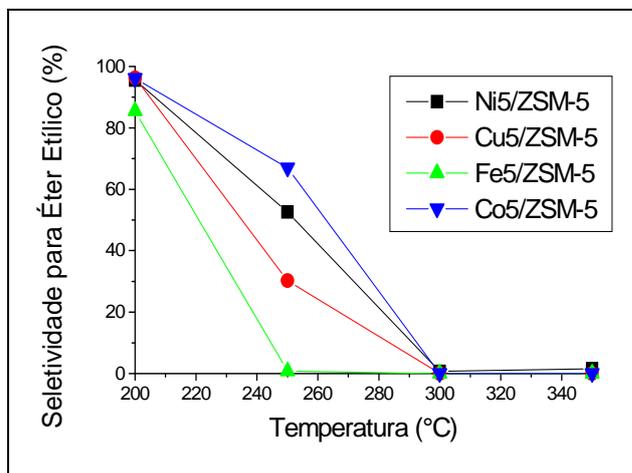


Figura 6: Seletividade para éter etílico para as amostras impregnadas com diferentes metais.

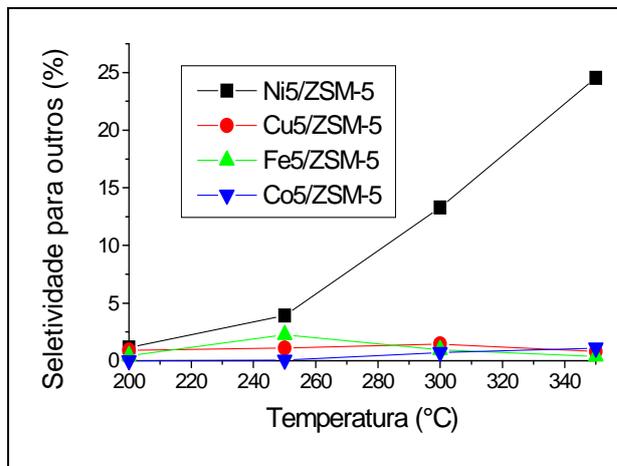


Figura 7: Seletividade para outros produtos de decomposição para as amostras impregnadas com diferentes metais.

Tendo-se em vista que a amostra impregnada com Fe (Fe5/ZSM-5) foi a que apresentou os melhores resultados tanto em termos de atividade como de seletividade para eteno, foram preparadas outras amostras com diferentes teores de ferro, as quais são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Catalisadores impregnados com ferro.

Notação:	Fe _{1,25} /ZSM-5	Fe _{2,5} /ZSM-5	Fe ₅ /ZSM-5
Teor de Fe	1,25%	2,5%	5%

Os resultados deste segundo grupo de catalisadores são apresentados nas Figuras 8 e 9.

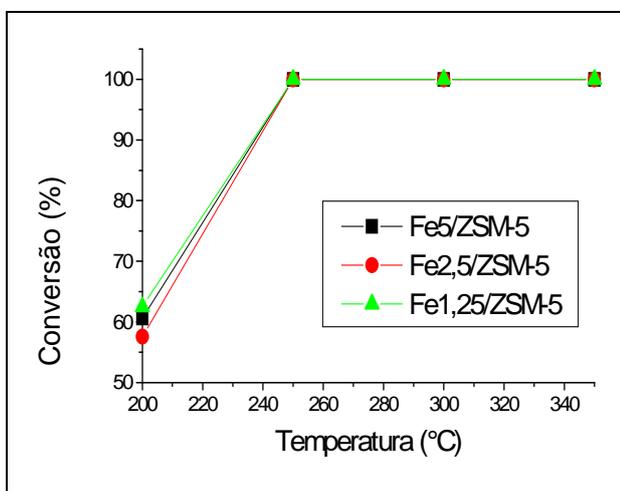


Figura 8: Conversão de etanol para amostras com diferentes composições de Fe.

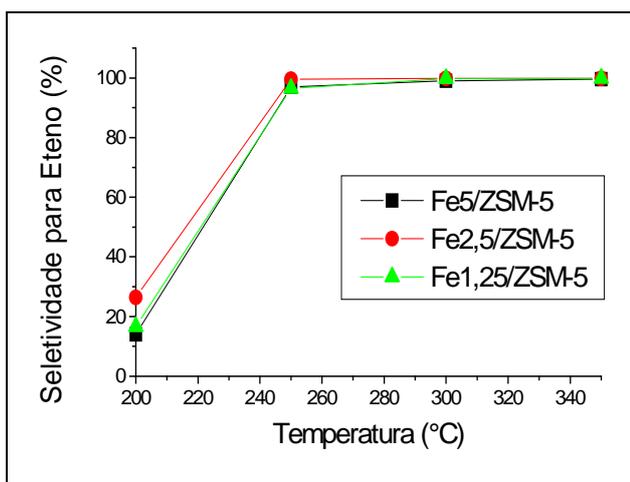


Figura 9: Seletividade para eteno de amostras com diferentes composições de Fe.

A partir da análise das Figuras 8 e 9 observa-se que as amostras impregnadas com diferentes teores de ferro tiveram resultados muito parecidos em termos de atividade (conversão de etanol), mas a amostra contendo 2,5% de Fe (Fe_{2,5}/ZSM-5) destacou-se das demais por apresentar maior seletividade para eteno em temperatura mais baixa, de 250°C. Esta amostra foi então selecionada para avaliar a influência dos parâmetros do processo. Fixando a temperatura em 250°C variou-se a vazão de etanol. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Conversão e Seletividade para eteno com diferentes vazões de etanol, a 250°C.

Vazão	Conversão	Seletividade Eteno
0,2mL/h	100,00%	97,51%
0,4mL/h	91,10%	92,07%
1,2mL/h	74,82%	68,60%

Aumentando a vazão de etanol observou-se não somente a diminuição da conversão do etanol, mas também da seletividade para eteno. Os resultados mostram que a menor vazão de etanol (0,2mL/h), que foi a mesma dos testes anteriores, é a que proporciona o maior rendimento de eteno, sendo favorecido, portanto, com o maior tempo de contato entre o reagente e o catalisador.

Utilizando as condições que favorecem a obtenção de eteno, a seguir, foi realizado um teste de desativação para verificar a estabilidade do catalisador. A reação foi conduzida por 6h com análises de 9 min e os resultados são apresentados na Figura 10.

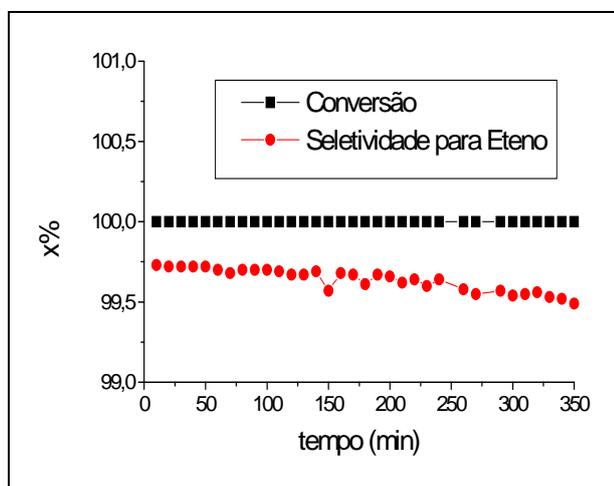


Figura 10: Influência do tempo na reação com Fe_{2,5}/ZSM-5.

Os resultados mostram que a conversão de etanol se manteve constante durante o tempo de reação, porém, a seletividade para eteno teve uma ligeira diminuição ao longo do tempo.

4. CONCLUSÃO

Estudando a reação de desidratação do etanol observou-se que os melhores resultados foram obtidos com os catalisadores a base de ferro e cobre. Estes metais acentuam a acidez do suporte e, portanto, aumenta a formação de eteno.

Os melhores resultados foram obtidos quando utiliza-se como suporte a ZSM5 e impregnado com ferro. Esta amostra proporciona o maior rendimento de eteno a baixas temperaturas (250°C) o que diminuiria os custos com o suprimento de energia para a reação. Além disso, dentre os diferentes teores de ferro utilizados, a amostra impregnada com 2,5% foi a que proporcionou os melhores resultados.

A melhor vazão de etanol foi de 0,2mL/h, o que permite um maior tempo de

contato entre o reagente e o etanol, e o catalisador mostrou uma atividade constante, durante o período de 6h.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o auxílio financeiro da FAPERGS e do CNPq para a realização deste trabalho.

5. REFERÊNCIAS

AZAMBUJA, C. ; PEREZ-LOPEZ, O. W. . Preparação e caracterização de catalisadores à base de Fe-Al e Co-Al. In: 14º Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas. Anais do Congresso Brasileiro de Catálise - 2007, 2007

NICHELE, B. M. ; PEREZ-LOPEZ, O. W. . Conversão de etanol sobre catalisadores M/ZSM-5 (M = Co, Cu, Fe, Ni, Zn). In: 14º Congresso Brasileiro de Catálise, Porto de Galinhas. Anais do Congresso Brasileiro de Catálise - 2007, 2007

PINO, C. ; PEREZ-LOPEZ, O. W. ; MARCILIO, N. R. . Obtenção de cetonas C3-C4 através da rota alcoolquímica.. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Santos, 2006.

PINO, C. ; PEREZ-LOPEZ, O. W. ; MARCILIO, N. R. . Estudo das condições operacionais nas reações do etanol sobre catalisador de Zn-Mg-Fe. In: 13 ° Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Congresso de Catálise do Mercosul, Foz do Iguaçu, 2005

PEREZ-LOPEZ, O. W. ; SILVEIRA, D. M. ; MARCILIO, N. R. . Transformação catalítica de misturas etanol-água. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ2004, Curitiba, 2004

PEREZ-LOPEZ, O. W. ; SILVEIRA, D. M. . Oxidação parcial do etanol sobre catalisador Fe-Mo. In: 13 ° Congresso Brasileiro de Catálise e 3° Congresso de Catálise do Mercosul, Foz do Iguaçu, 2005.

PEREZ-LOPEZ, O. W. ; SILVEIRA, D. M. ; Produção de hidrogênio a partir da reforma catalítica do bioetanol. In: XV Congresso Brasileiro de Engenharia Química-COBEQ2004, Curitiba, 2004.

SANTOS, E. ; PEREZ-LOPEZ, O. W. . Produção de acetaldeído através de um processo heterogêneo: desidrogenação oxidativa do etanol. In: XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Santos, 2006