

INTRODUÇÃO

A produção de olefinas a partir de etanol, processo *Ethanol to Olefins* (ETO), consiste na conversão catalítica do álcool etílico em olefinas como eteno, propeno, buteno (1). Nesta conversão ocorre a desidratação do álcool a eteno, seguida de reações secundárias para a formação de olefinas superiores (2).

Zeólitas podem ser aplicadas como catalisadores no processo ETO, em particular a zeólita HZSM-5, por apresentar uma alta atividade para esta reação (3).

HZSM-5 sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio: sílica de cinza de casca de arroz e caulim (4, 5), foram aplicadas como catalisadores para a conversão de etanol em olefinas. Avaliou-se o efeito da massa de catalisador sobre a produção de propeno.

MATERIAIS E MÉTODOS

Zeólitas tipo ZSM-5 foram sintetizadas empregando sílica extraída de cinza de casca de arroz e caulim na presença de n-butilamina como direcionador de estrutura. O gel obtido foi cristalizado em autoclave a 170 °C por 48 horas em pressão autógena. Ao final, o sólido recuperado foi lavado, seco e calcinado para remoção do agente direcionador. Para ativação dos sítios ácidos e conversão da ZSM-5 em HZSM-5, realizou-se a troca iônica empregando-se uma solução 1 mol.L⁻¹ de cloreto de amônio, seguido de nova calcinação a 550 °C por 6 horas.

A estrutura cristalina da ZSM-5 foi caracterizada por Difração de Raio-X (Miniflex, Rigaku).

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade reacional acoplada em linha a um cromatógrafo a gás (GC-2014, Shimadzu), usando um detector tipo ionização de chama (FID). A unidade era alimentada com N₂, 29 mL/min, por um controlador de vazão mássica e com etanol líquido, 0,05 mL/min. As tubulações de alimentação e de saída eram mantidas aquecidas a 120 °C.

O reator tubular de quartzo em formato de U, onde estava acondicionado o leito de catalisador, era mantido aquecido por um forno (Sanchis) com controle digital de temperatura, **Figura 1**. A massa de catalisador variou entre 100 e 400 mg, assim como a temperatura de operação, entre 200 e 500 °C.

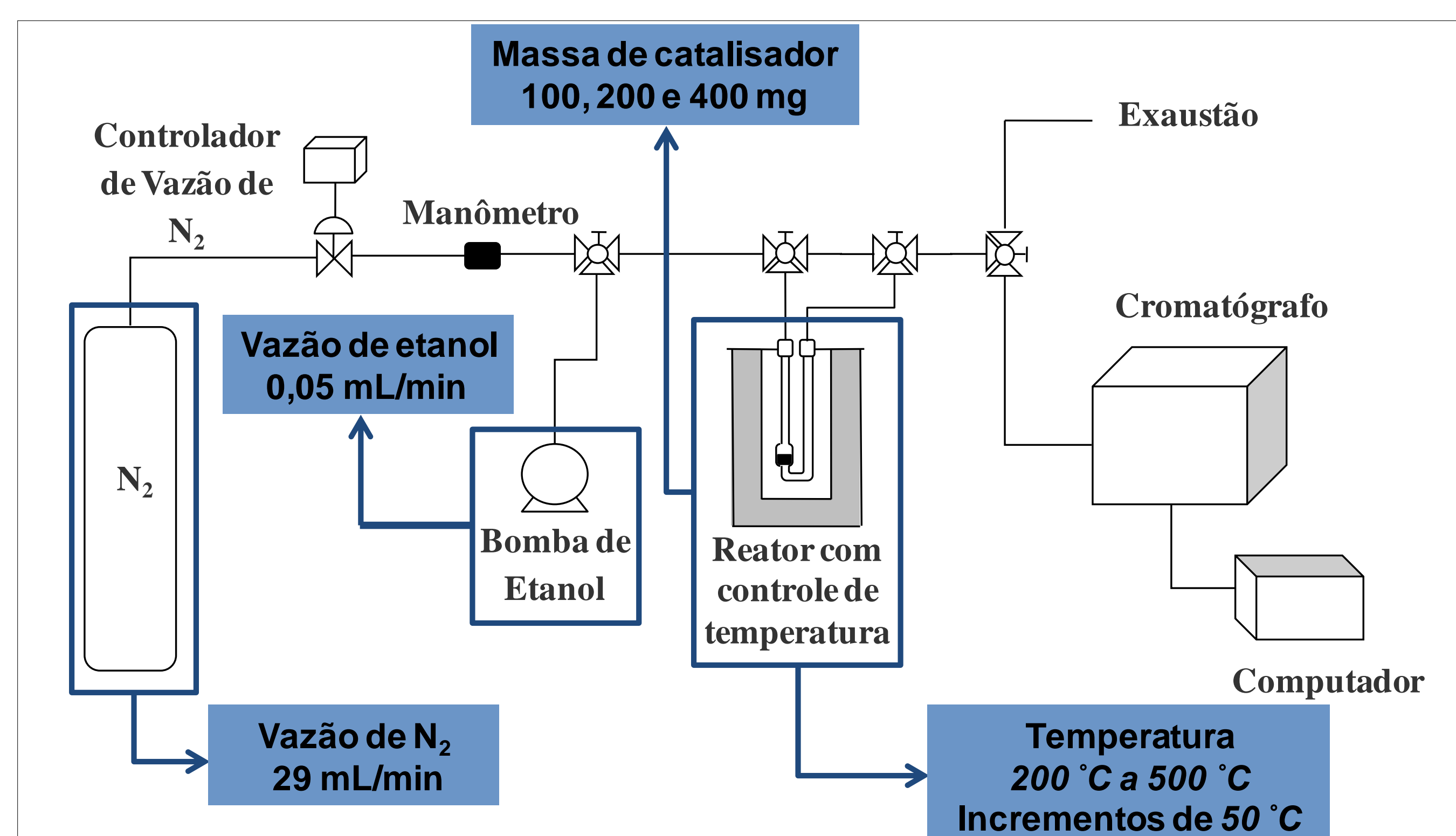


Figura 1 – Esquema da unidade reacional contínua e parâmetros da reação.

A seletividade em uma espécie química i (S_i) foi calculada conforme a **Equação 1**, Sendo y_i a fração molar do produto i e N o número total de produtos.

$$S_i (\%) = 100 \frac{y_i}{\sum_{i=1}^N y_i} \quad (1)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

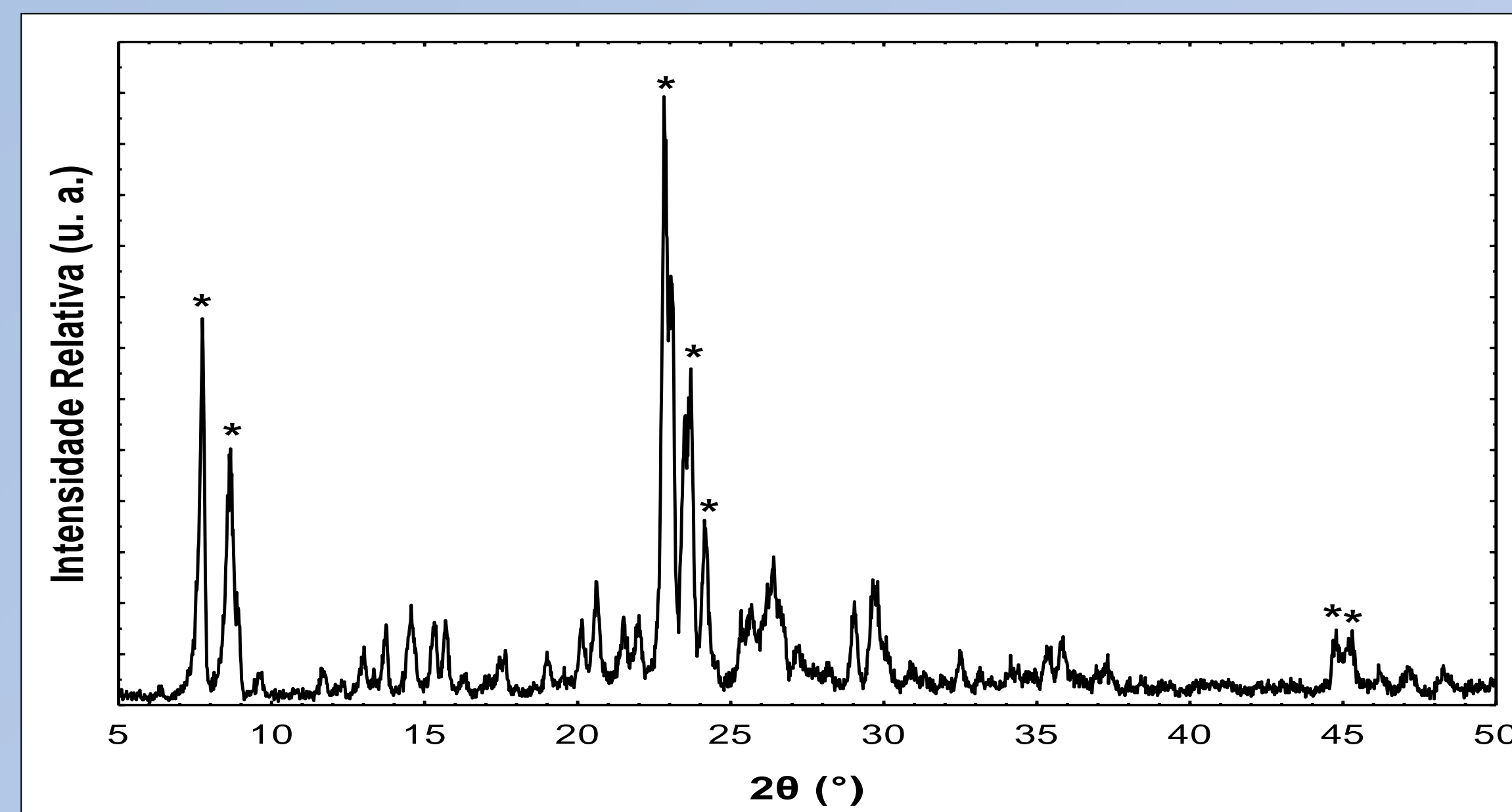


Figura 2 – Difratograma de Raios-X para a HZSM-5. Picos característicos da ZSM-5 sinalizados com asteriscos.

A zeólita sintetizada apresenta os picos de difração de raios-X, **Figura 2**, nos ângulos característicos de ZSM-5, indicando a eficiência do método de síntese empregando fontes alternativas de silício e alumínio.

A conversão atinge 100% em temperaturas de 300 °C e superiores, para todos os valores de massa de catalisador. A alta conversão evidencia a elevada atividade catalítica da HZSM-5.

Uma maior massa de catalisador tem efeito no aumento da altura do leito no reator, que, por consequência, leva a um tempo de contato maior das espécies químicas com a HZSM-5. O tempo de contato dos reagentes com o catalisador influencia os tipos de produtos obtidos e suas quantidades. A seletividade em propeno se mostra maior para temperaturas entre 350 e 400 °C e para massas de catalisador entre 200 e 400 mg, **Figura 4**. Percebe-se também que o aumento no valor de seletividade para o propeno acontece em detrimento da seletividade em eteno, **Figura 3**, o que sugere que o último seja um intermediário para formação de primeiro.

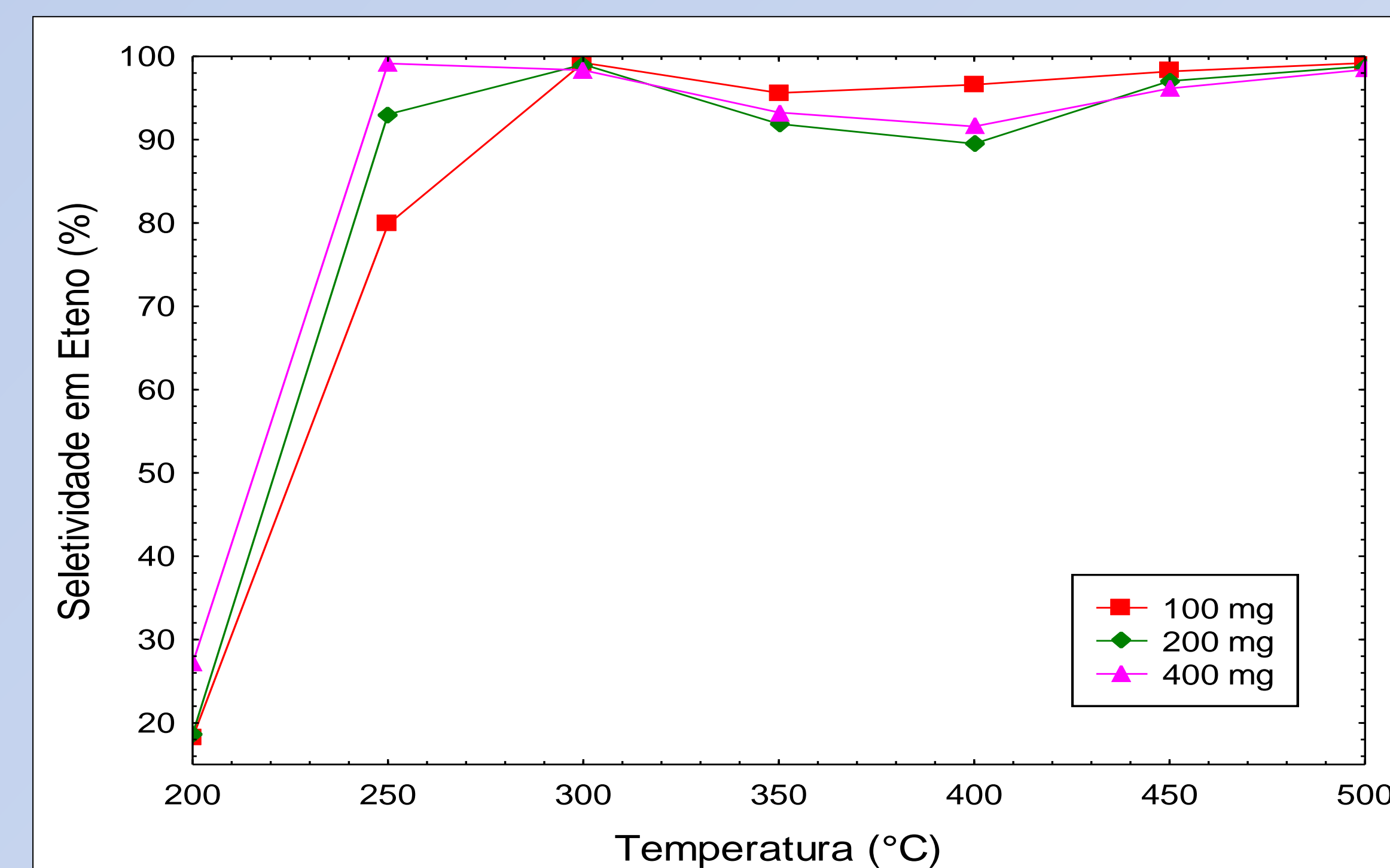


Figura 3 – Seletividade em eteno em diferentes temperaturas.

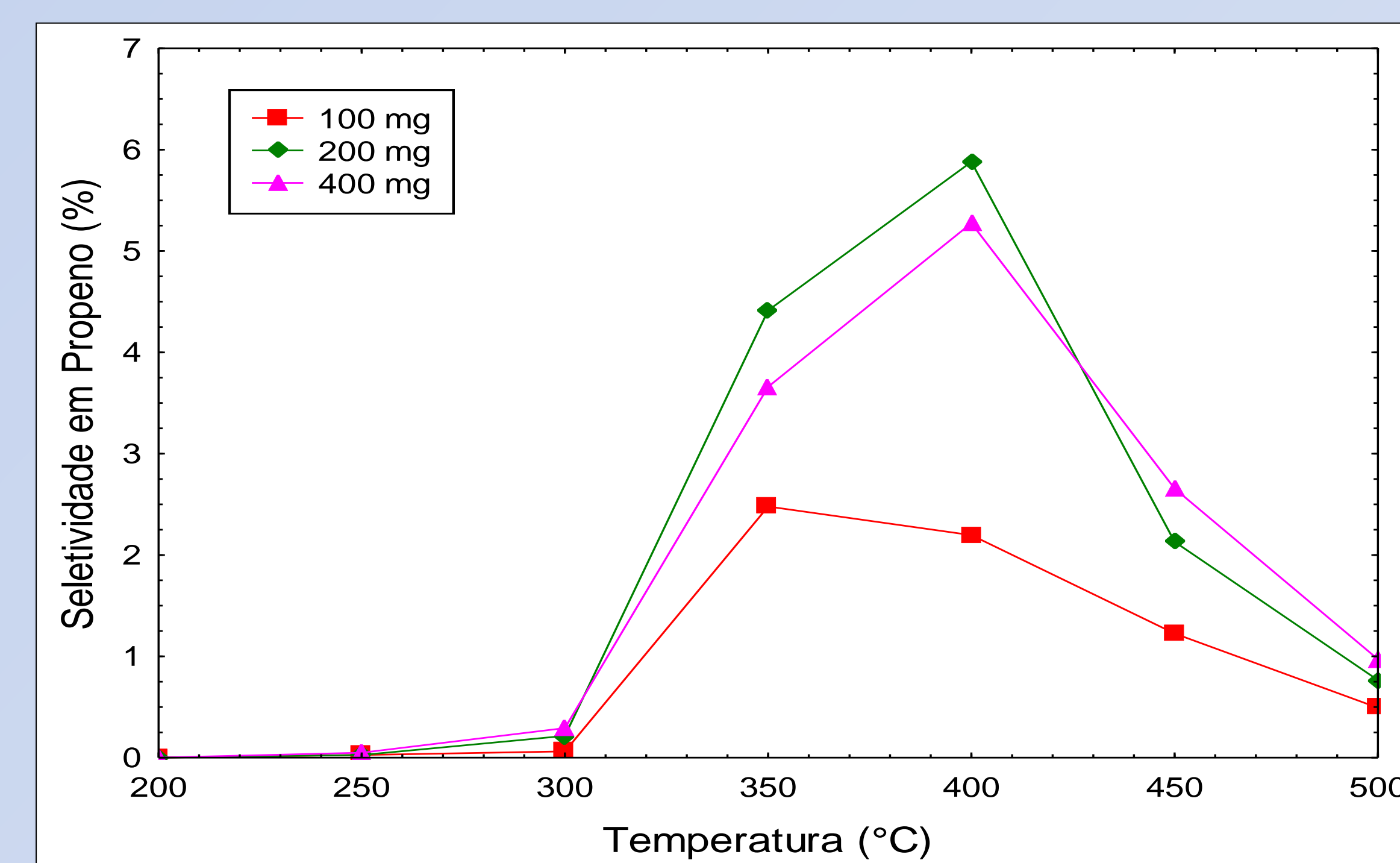


Figura 4 – Seletividade em propeno em diferentes temperaturas.

CONCLUSÃO

A HZSM-5 utilizada apresentou elevada atividade catalítica para a produção de olefinas, principalmente eteno. A formação de propeno tem como intermediário o eteno. A seletividade em relação ao propeno apresentou valores maiores de temperaturas entre 350 e 400 °C e de massa de catalisador.

REFERÊNCIAS

1. A. Y. Milanez; D. Nyko; J. L. F. Garcia; C. E. O. Xavier, BNDES Setorial, 2010, 31, 49-98.
2. K.K. Ramasamy; Y. Wang, Catal. Today, 2014, 237, 89-99.
3. A. G. Gayubo; A. Alonso; B. Valle; A. T. Aguayo; J. Bilbao, AIChE J. 2012, 58.
4. J. K. Albiero, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, 2015.
5. A. Takahashi et al., Appl. Catal. A: General, 2011, 262-267.

AGRADECIMENTOS