

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Produção de propeno a partir do etanol utilizando HZSM-5

AUTORES:

William de Rezende Locatel,
Mônica Antunes Pereira da Silva

INSTITUIÇÃO:

Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

PRODUÇÃO DE PROPENO A PARTIR DO ETANOL UTILIZANDO HZSM-5

Abstract

In this work, four catalysts (phosphorous-modified ZSM-5, cerium-modified ZSM-5, tungsten-modified ZSM-5 and protonated ZSM-5) were used to transform ethanol to propylene in a fixed bed reactor at 500°C. Prior to use, HZSM-5 was obtained by an ion exchange process followed by calcination of commercial NH₄ZSM-5 (with Si/Al₂ molar ratio of 25.6). The modified HZSM-5 catalysts were prepared by impregnation method using phosphoric acid, cerium nitrate or ammonium tungstate as precursors. The catalysts were characterized by XRD, nitrogen adsorption, NH₃-TPD and ²⁷Al MAS NMR. Phosphorous and cerium-modified zeolites had shown higher decrease of strong acid sites density. Products distribution depend strongly on the acid sites density. Ethylene formation was favored in high weak acid sites concentration. The heavier carbonaceous compounds (C₅ and C₆+) formation was favored in high strong acid sites concentration. Therefore, an ideal condition to generate propylene is obtained using a catalyst with moderated acidity. The effects of reaction time were also evaluated and phosphorous-modified zeolite was the most stable with longer reaction time but presented the lowest propylene productivity. Phosphorous addition increased ethylene selectivity. Non-modified zeolite (HZSM-5) showed the highest propylene productivity but also the lowest stability when propylene yield is considered. Tungsten-modified ZSM-5 presented propylene productivity similar to HZSM-5 results, but there are evidences that, considering longer reaction time, tungsten impregnation increased stability.

Keywords: Phosphorous, Cerium, Tungsten, ZSM-5, Ethanol, Propylene

Introdução

Os principais destinos do eteno e propeno são os polímeros polietileno e polipropileno, respectivamente. Atualmente, juntos estes materiais representam aproximadamente metade de todo volume de produção dos plásticos que podem ser utilizados para embalagens, produtos industriais, frascos de cosméticos e medicamentos, sacolas de supermercado entre outros.

Um dos processos mais comuns para obtenção destas moléculas é o craqueamento a vapor (*steam cracking*), que é um processo térmico (envolvendo temperaturas entre 750-900°C) que demanda uma grande quantidade de energia e utiliza combustíveis fósseis.

Devido aos impactos ambientais gerados e com o aumento da demanda por polipropileno, pesquisas têm sido desenvolvidas no intuito de buscar novas formas de se produzir propeno e que utilize matérias-primas renováveis. Dentre os processos alternativos encontra-se o MTO (*Methanol to Olefins*), ETO (*Ethanol to Olefins*) e ETP (*Ethanol to Propene*). Nestes processos em geral empregam-se catalisadores heterogêneos. O uso de zeólitas do tipo ZSM-5 na indústria petroquímica é muito comum, devido a suas propriedades ácidas e características texturais.

A utilização de catalisadores sólidos tem proporcionado significativas melhorias no nível de produção e uma facilidade na hora de recuperação do produto, visto que ele se encontra em um estado físico diferente do catalisador. Porém uma das desvantagens de se utilizar catalisadores sólidos, é que ao longo do tempo eles sofrem o processo de desativação e podem ter a distribuição de produtos formada modificada.

Pesquisadores têm proposto diversas modificações para se aumentar a vida útil dos catalisadores, conforme pode ser visto no trabalho de DOU *et al.* (2015), que avaliaram os efeitos da adição de diversos metais à HZSM-5.

A utilização da HZSM-5 na conversão catalítica do etanol produz diversos produtos, dentre eles hidrocarbonetos C_6 - C_8 , devido a sua elevada acidez. A adição de promotores, como P, W, Ce, visa reduzir a densidade e a força dos sítios ácidos, promovendo tanto um aumento da estabilidade, quanto da seletividade a olefinas na conversão catalítica do etanol.

No caso da reação para síntese de propeno a partir de etanol, que utiliza HZSM-5 modificada com fósforo, SONG *et al.* (2010) mostram que sem a adição do metal, após 6h de reação, o rendimento em propeno havia diminuído de 23,4% para 4,6%. Entretanto ao se impregnar a zeólita com fósforo, não foi possível observar uma redução significativa do rendimento após 6 h de reação.

A estabilidade do catalisador também possui um papel essencial na distribuição dos produtos da conversão de etanol e de acordo com ZHAO *et al.* (2007) a desativação de zeólitas pode ocorrer por dois motivos, o primeiro deles é o envenenamento dos sítios ácidos devido à deposição de compostos carbonáceos na superfície do catalisador. O segundo ocorre devido a um processo de retirada de alumínio da rede denominado de desaluminização, reduzindo a densidade de sítios ácidos ativos. Este fenômeno ocorre na presença de água em altas temperaturas.

Portanto, o principal objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos das variáveis de processo na síntese de olefinas leves, em especial propeno, a partir de etanol empregando HZSM-5 e HZSM-5 modificada por fósforo, tungstênio ou cério.

Metodologia

Neste trabalho foram empregados como catalisadores HZSM-5 e HZMS-5 modificada com fósforo, tungstênio e cério (2% m/m) na conversão de etanol. O catalisador comercial (NaZSM-5) foi submetido a um processo de troca iônica seguido de uma etapa de calcinação para obtenção da zeólita na forma ácida (HZSM-5). Posteriormente, realizou-se o método de impregnação úmida para obtenção dos catalisadores HZSM-5 modificados. Os precursores empregados foram nitrato de cério, tungstato de amônio e ácido fosfórico. A suspensão, contendo o precursor do promotor e HZSM-5, teve o pH ajustado para 5,0 e, em seguida, levada ao evaporador rotativo. Após 12 h de agitação, o excesso de solução foi removido sob vácuo a 80 °C. Por fim, os catalisadores foram secos em estufa a 120 °C por 12 h e, em seguida, calcinados a 550°C por 5 h empregando uma vazão de ar 215 mL/min.

A análise textural dos catalisadores foi realizada por adsorção física de N_2 a -196 °C em um equipamento Tristar 3000 da Micromeritics. A difração de raios X (DRX) dos catalisadores calcinados foi realizada em um Miniflex (Rigaku) usando radiação $CuK\alpha$ e a faixa de análise foi $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$ e o passo foi de 0,05°/min. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 300 °C por 18 horas. Análises de espectrometria de ressonância magnética nuclear com rotação no ângulo mágico (RMN-MAS) de ^{27}Al foram realizadas visando determinar a razão molar Si/Al da rede e a existência de espécies de alumínio extrarrede. O equipamento utilizado foi o Bruker Avance 400 (9,4 Tesla).

As análises de dessorção a temperatura programada de amônia (TPD de NH_3) foram realizados em uma unidade multipropósito com a adsorção de uma mistura 4% NH_3/He (60 mL/min) durante 30 min pela amostra a 100°C. A dessorção de NH_3 ocorreu entre 100°C e 550°C (10°C/min), numa vazão de He de 60 mL/min, sendo analisado o fragmento m/e=15 por um espectrômetro de massas. Previamente, os catalisadores foram submetidos a um tratamento *in situ* a 500°C (10°C/min) por 1h com He (30mL/min).

A conversão de etanol foi realizada em um reator tubular de leito fixo, operando à pressão atmosférica. O etanol foi alimentado à unidade usando uma bomba seringa (BBRAUN Perfusor® Space) e vaporizado a 200°C empregando He como gás de arraste. Antes de cada teste catalítico, os catalisadores foram submetidos a um tratamento *in situ* sob corrente de He de 30 mL/min a 500°C por 1 h, para se alcançar tal temperatura empregou-se uma taxa de 10°C/min.

As reações foram conduzidas a 500°C, com uma pressão parcial de etanol de 0,2 atm e velocidade espacial de 24 g_{EtOH} / (g_{cat}*h) e avaliou-se a distribuição dos produtos em função do tempo de reação (15 min, 86 min, 157 min e 228 min). Os produtos de reação foram analisados em linha por cromatografia em fase gasosa em um equipamento Agilent 6890 Plus, dotado de coluna HP-PLOT Q e detectores de ionização de chama e de condutividade térmica. Foram avaliados os efeitos do tempo de reação e do tipo de promotor impregnado na desativação do catalisador.

Para se calcular o rendimento(R), a produtividade instantânea (P.I.) e a acumulada (P.A.) dos compostos utilizou-se as seguintes fórmulas:

$$R = \frac{\text{Massa de etanol consumida para formar o composto}}{\text{massa de etanol alimentada}}$$

$$P. I. = \frac{\text{Rendimento} \times \text{WHSV} \times f \times \text{massa molecular do composto}}{\text{massa molecular do etanol}}$$

onde f é a razão molar estequiométrica do produto para etanol (ex. 2/3 para o propileno)

$$P. A. = \int_{t_{\text{inicial}}}^{t_{\text{final}}} P. I. dt$$

Resultados e Discussão

Na Figura 1 estão apresentados os difratogramas dos catalisadores calcinados. Nota-se que a adição dos promotores não gerou modificações significativas na forma e na distribuição dos picos, ou seja, não houve destruição nem formação de estruturas cristalinas. A integridade estrutural da zeólita (MENG *et al.*, 2012) sugere uma boa dispersão dos promotores sobre a superfície do catalisador.

A cristalinidade foi avaliada a partir dos picos entre 22° e 25° e o tamanho de cristalito foi determinado com base no pico 23° utilizando a equação de Scherrer. Os resultados foram apresentados na Tabela 1. Observa-se a diminuição da cristalinidade com a adição dos metais ao passo que o tamanho do cristalito praticamente não se alterou. Segundo LU e LIU (2011), a redução da cristalinidade está associada à formação de espécies de Al fora da rede cristalina. Porém estes resultados podem não condizer com a realidade, pois de acordo com XUE *et al.* (2012) e DOU *et al.* (2015) a radiação pode ser absorvida pelo promotor e, portanto, não ser difratada ou pode ocorrer uma redução da intensidade do pico, devido o deslocamento de espécies para os poros.

Verifica-se que a adição de promotores alterou a área específica e o volume de microporos e mesoporos com exceção do catalisador WZSM-5. De acordo com ZHAO *et al.* (2007), a redução do volume de microporos e da área específica pode estar relacionado ao bloqueio dos poros ou pela destruição da estrutura, ocasionado pela adição de promotor.

A análise de TPD de NH₃ indicou que a adição dos promotores promoveu uma redução da densidade dos sítios ácidos totais (Tabela 2). Essa redução foi mais significativa em relação a densidade de sítios ácidos fortes conforme pode ser observado na Figura 2.

Tabela 1 – Cristalinidade relativa, tamanho de cristalito e propriedades texturais

Catalisador	Cristalinidade (%)	Tamanho do cristalito (nm)	Área específica ^a (m ² /g _{cat})	Volume de microporos ^b (cm ³ /g _{cat})	Volume de mesoporos ^c (cm ³ /g _{cat})
HZSM-5	100	38	353	0,16	0,015
PZSM-5	90	38	262	0,12	0,019
WZSM-5	95	38	350	0,16	0,022
CeZSM-5	83	39	254	0,12	0,019

^a – Área BET, ^b – Método t-plot, ^c – Dessorção cumulativa pelo método BJH

A partir da Figura 2 também é possível observar que a influência dos promotores na densidade dos sítios ácidos apresentou um comportamento semelhante em relação às propriedades texturais, dado que o Ce e o P apresentaram maior redução da densidade de sítios ácidos fortes. Com a adição dos promotores, os picos de dessorção foram deslocados para temperaturas mais baixas, indicando que houve uma redução da força dos sítios bem como da densidade conforme foi observado por ZHAO *et al.* (2007) e SONG *et al.* (2010).

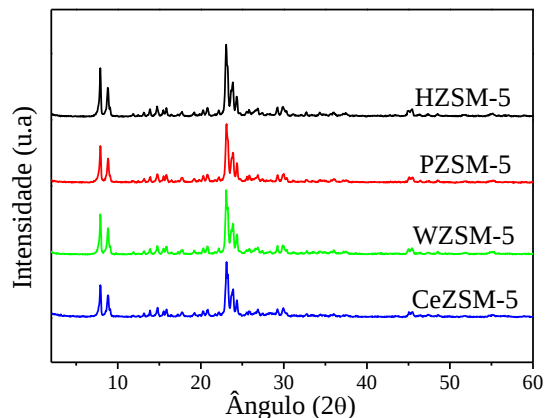


Figura 1– Difratogramas dos catalisadores calcinados

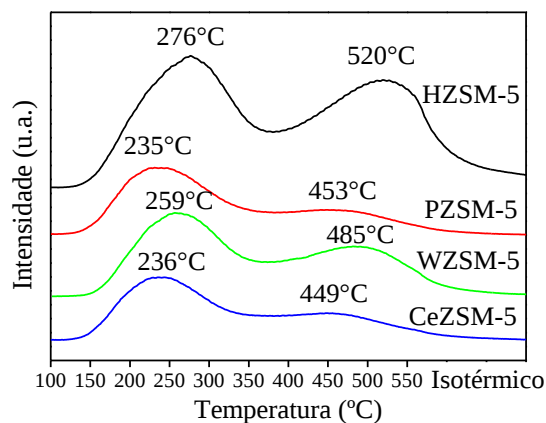


Figura 2 – Perfis de dessorção de amônia

Na Tabela 2 é apresentado também a porcentagem de cada tipo de sítio ácido. É possível perceber que para a zeólita com o tungstênio a distribuição percentual dos sítios ácidos é bastante similar à da HZSM-5.

Tabela 2– Distribuição de sítios ácidos obtidos por TPD de NH_3 .

Catalisador	Densidade de Sítios fracos ^a ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) [%]	Densidade de Sítios moderados ^b ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) [%]	Densidade de Sítios fortes ^c ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) [%]	Densidade total de sítios ácidos ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)
HZSM-5	704 [34,3]	378 [18,4]	970 [47,3]	2052
WZSM-5	305 [31,0]	154 [15,7]	524 [53,3]	983
CeZSM-5	524 [49,2]	174 [16,4]	366 [34,4]	1064
PZSM-5	448 [53,6]	163 [19,5]	226 [27,0]	836

^a - Entre 100-300°C, ^b - Entre 300-400°C, ^c - Entre 400-550°C

Na Tabela 3, são apresentados os resultados do ^{27}Al MAS RMN, onde nota-se que houve uma redução de espécies de Al na rede cristalina ($\text{Al}_{\text{tet-rede}}$). A partir dos valores de intensidade de picos calculou-se o valor de SAR_{rede} , a adição de promotores aumentou a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{rede})}$ sendo este aumento mais significativo para o catalisador PZSM-5. Este comportamento pode ser atribuído à saída do alumínio da rede cristalina, devido à formação de compostos aluminofostatos, conforme foi estudado por SONG *et al.* (2010).

Tabela 3– Porcentagem relativa dos picos presentes nos espectros de ^{27}Al MAS RMN

Catalisador	HZSM-5		WZSM-5		CeZSM-5		PZSM-5		
Deslocamento químico (ppm)	$\text{Al}_{\text{tet-rede}}$	Al_{oct}	$\text{Al}_{\text{tet-rede}}$	Al_{oct}	$\text{Al}_{\text{tet-rede}}$	Al_{oct}	$\text{Al}_{\text{tet-rede}}$	$\text{Al}_{\text{tet-rede dist}}$	Al_{oct}
	56	0	54	-1	54	1	54	33	-6
Intensidade relativa (%)	92,2	7,8	80,2	19,8	82,7	17,3	48,9	28,1	23,0
SAR_{rede}	27,7		31,9		30,9		52,3		

A conversão de etanol foi praticamente total para todos os catalisadores em todas as condições empregadas. No entanto, foi observada uma variação na distribuição de produtos em função do tempo. Os principais produtos foram eteno, propeno, parafinas (C_1 - C_3) e os demais produtos foram divididos em compostos com 4 carbonos (C_4), com 5 carbonos (C_5) e com 6 ou mais carbonos (C_6+).

A Figura 3 representa a variação da distribuição de produtos ao longo do tempo para os catalisadores estudados.

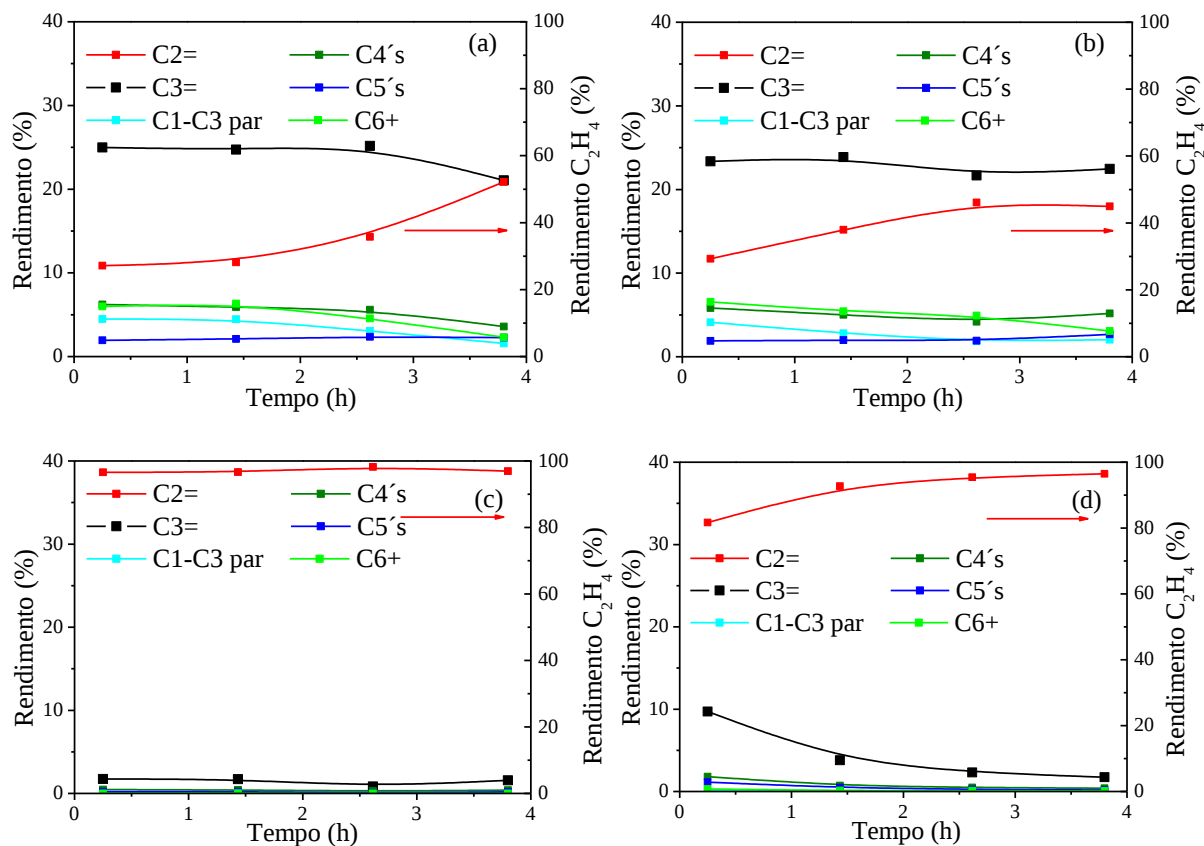


Figura 3 – Distribuição de produtos em função do tempo
(a)HZSM-5, (b)WZSM-5, (c)PZSM-5, (d) CeZSM-5

LIU *et al.* (2010) propuseram que a conversão de etanol ocorre de acordo com o seguinte esquema reacional (Figura 4). Segundo IWAMOTO (2014), as reações de oligomerização, polimerização e craqueamento ocorrem nos sítios ácidos fortes. Portanto, é esperado que zeólitas com acidez muito elevada desativem mais (devido formação de coque), mas caso a acidez seja muito reduzida, não ocorrerá também as reações que precedem à formação do propeno.

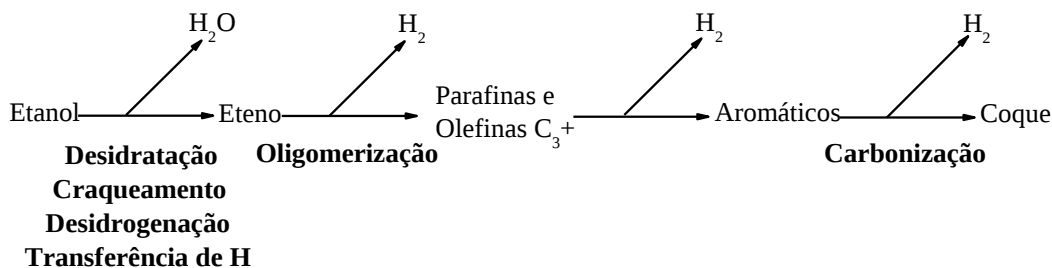


Figura 4 – Etapas de reação de conversão de etanol em propeno

Na Figura 3 é possível observar que a PZSM-5 foi praticamente seletiva a formação de eteno ao longo de todo o tempo de reação. Comportamento bastante similar foi observado para a CeZSM-5. Cabe destacar que a adição de P provocou a maior redução tanto da densidade quanto da força de sítios ácidos o que está diretamente relacionado com a sua atividade catalítica (SONG *et al.*, 2010).

Além disso, nota-se que as zeólitas HZSM-5 e WZSM-5 foram as que apresentaram os maiores rendimentos em propeno. A adição de W provocou menor variação na distribuição de produtos principalmente em tempos maiores de reação, o que sugere uma maior estabilidade. O maior rendimento de propeno foi obtido para a HZSM-5 e foi de aproximadamente 25% bem similar ao observado para a WZSM-5 (23%). A zeólita WZSM-5 apresentou resultados semelhantes aos obtidos com a HZSM-5 em relação à distribuição de produtos embora possua aproximadamente a metade da densidade de sítios ácidos totais.

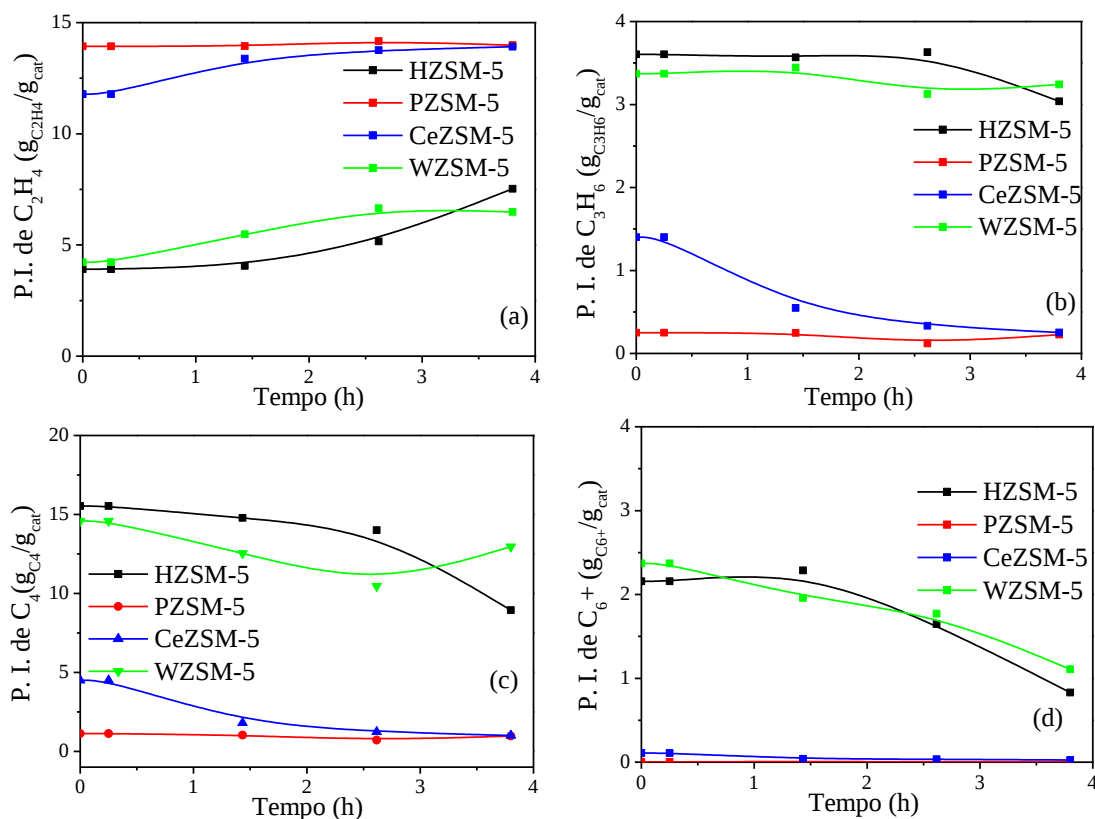


Figura 5 – Produtividade instantânea em função do tempo
(a) eteno, (b) propeno, (c) C₄, (d) C₆⁺

MENG *et al.* (2012) relatam que a formação de compostos mais pesados ocorrem em sítios ácidos mais fortes enquanto as reações de desidratação do etanol para formação de eteno ocorrem em sítios ácidos mais fracos.

A partir da Figura 5 é possível observar que a CeZSM-5 e a PZSM-5 produziram maior quantidade de eteno. Isso sugere que a adição de 2% m/m dos promotores reduziu fortemente a densidade e força dos sítios ácidos, desfavorecendo, assim, as reações consecutivas à desidratação do etanol, conforme descrito por MENG *et al.* (2012).

A WZSM-5 mostrou indícios de que apresenta uma menor tendência à desativação, porém nas condições reacionais e no tempo máximo analisado, não foi possível confirmar tal hipótese. Estudos estão sendo desenvolvidos a fim de se elucidar o comportamento das zeólitas.

Conclusões

A adição de promotores modificou as propriedades texturais, com exceção do W. A impregnação resultou em uma redução da densidade de sítios ácidos fortes, assim como da força dos sítios ácidos em geral para todos catalisadores. A distribuição de produtos depende fortemente da acidez da zeólita. A condição ideal para formação do propeno é obtida com catalisadores com acidez moderada, tendo em vista que sítios com elevada acidez promovem a desativação, devido à formação de coque e a pequena formação de propeno em zeólitas com acidez reduzida. No caso da CeZSM-5 e da PZSM-5 a redução da acidez foi muito significativa, desfavorecendo as reações posteriores à etapa de desidratação do etanol. A adição de fósforo resultou em um catalisador altamente seletivo para a formação de eteno, sendo o rendimento de propeno e outros compostos mais pesados reduzido. Os maiores rendimentos de propeno obtidos foram de aproximadamente 25%, para a HZSM-5, e 23%, para a WZSM-5. Há indícios de que a adição de W promoveu uma maior estabilidade, observada principalmente para maiores tempos de reação, outros ensaios serão realizados para confirmar tal tendência.

Agradecimentos

Ao apoio da ANP e da FINEP – por meio do PRH 13, da Escola de Química – UFRJ. Ao Labtech pelas análises de difração de raios X e dessorção de amônia à temperatura programada. Ao GreenTec pela análise de adsorção de nitrogênio. Laboratório RMN de sólidos/IQ/UFRJ pelas análises de ²⁷Al MAS RMN.

Referências Bibliográficas

- DOU, B.; LV, G.; WANG, C.; HAO, Q.; HUI, K.; Cerium doped copper/ZSM-5 catalysts used for the selective catalytic reduction of nitrogen oxide with ammonia. *Chemical Engineering Journal*, v. 270, p. 549-556, 2015
- IWAMOTO, M.; Selective catalytic conversion of bio-ethanol to propene: A review of catalysts and reaction pathways. *Catalysis Today* v.242, p.243–248, 2015.
- LIU, Y.; XU, Y.; LU, J.; Conversion of ethanol to light olefins over ZSM-5 catalysts. *Progress in Chemistry*, v. 22, p. 754-759, 2010.
- LU, J.; LIU, Y.; Effect of P content in a P/HZSM-5 catalyst on the conversion of ethanol to hydrocarbons, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 20, p. 162-166, 2011.
- MENG, T.; MAO, D.; GUO, Q.; LU, G.; The effect of crystal size of HZSM-5 zeolites in ethanol conversion to propylene, *Catalysis Communications*, v. 21, p. 52-57, 2012.
- SONG, Z.; TAKAHASHI, A.; NAKAMURA, I.; FUJITANI, T.; Phosphorus-modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene. *Applied Catalysis A: General*, v.384, p.201–205, 2010.
- XUE, M.; ZHOU, Y., ZHANG, Y., LIU, X.; DUAN, Y.; SHENG, X.; Effect of cerium addition on catalytic performance of PtSnNa/ZSM-5 catalyst for propane dehydrogenation. *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 21, p. 324-331, 2012
- ZHAO, G.; TENG, J.; XIE, Z.; JIN, W.; YANG, W.; CHEN, Q.; TANG, Y.; Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C₄-olefin cracking reactions to produce propylene. *Journal of Catalysis*, v. 248, p. 29-37, 2007.