

CONVERSÃO CATALÍTICA DO ETANOL A PROPENO UTILIZANDO HZSM-5 MODIFICADA COM FÓSFORO

R. S. COSTA¹, M. A. P. DA SILVA¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química
Email para contato: monica@eq.ufrj.br

RESUMO - Os efeitos da adição de fósforo (0,8, 1 e 3% m/m) à HZSM-5 na conversão de etanol a propeno foram avaliados. Os catalisadores foram caracterizados por várias técnicas como dessorção de n-propilamina a temperatura programada e dessorção de amônia a temperatura programada. O aumento do teor de P diminuiu a força e a densidade total dos sítios ácidos. A conversão de etanol foi realizada a 500°C em um reator de leito fixo operando à pressão atmosférica. O catalisador com 1% m/m de P apresentou o maior rendimento em propeno sendo utilizado para avaliar os efeitos da temperatura (450 – 550°C) e da pressão parcial de etanol (0,1 - 0,4 atm) na distribuição de produtos da conversão de etanol. A maior produtividade acumulada de propeno foi obtida a pressão parcial de etanol de 0,4 atm. A formação de propeno foi favorecida entre 475 a 500°C. Observa-se uma significativa variação na distribuição de produtos ao longo do tempo para as temperaturas mais elevadas devido à maior desativação do catalisador. O aumento de temperatura até 500°C diminuiu a formação de eteno já a 550°C o rendimento de eteno aumentou significativamente devido ao favorecimento das reações de craqueamento de produtos mais pesados.

1. INTRODUÇÃO

A alcoolquímica é o segmento da indústria química que utiliza o etanol como matéria-prima para fabricação de diversos produtos químicos que originalmente são produzidos a partir do petróleo pela indústria petroquímica. Dentre os principais produtos petroquímicos de primeira geração, as olefinas leves ocupam lugar de destaque, pois sua natureza gasosa contribui para a integração com segmentos industriais de segunda geração (plásticos, intermediários para fibras e detergentes, entre outros) (Bastos, 2009).

Vários autores têm utilizado zeólitas do tipo ZSM-5 na conversão catalítica do etanol. A elevada acidez da ZSM-5 faz com que grandes frações de subprodutos sejam formadas através de reações de oligomerização, especialmente compostos aromáticos, causando deposição de coque nos poros do catalisador e provocando sua desativação (Takahashi *et al.*, 2012; Bi *et al.*, 2011; Inaba *et al.*, 2006; Lu e Liu, 2011; Ramesh *et al.*, 2009; Song *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2008).

Algumas metodologias são empregadas para reduzir a densidade e a força dos sítios ácidos, sendo a impregnação de fósforo uma delas. Os benefícios da incorporação do fósforo a ZSM-5 são reportados por vários autores, tanto no aumento da estabilidade hidrotérmica, quanto no aumento

da seletividade a olefinas (Takahashi *et al.*, 2012; Lu e Liu, 2011; Ramesh *et al.*, 2009; Song *et al.*, 2010). O objetivo deste trabalho foi avaliar os efeitos da incorporação do fósforo na HZSM-5 na conversão de etanol a olefinas leves, mais especificamente a propeno.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Preparo dos Catalisadores

A HZSM-5 comercial cedida pelo CENPES/PETROBRAS foi modificada pela adição de fósforo. Três catalisadores com de 0,8%, 1% e 3% (m/m) de fósforo, respectivamente foram sintetizados. Foram preparadas soluções de ácido fosfórico (Vetec, min. 85 % m/m, PA) em água deionizada de modo a se obter as concentrações necessárias para a incorporação do fósforo. Após a adição da solução à zeólita, o excesso de solução foi removido em um evaporador rotativo sob vácuo a 70°C. O sólido obtido foi seco a 100 °C por 24 h. Em seguida, o catalisador foi calcinado a 550 °C por 1 h. A nomenclatura utilizada foi xPHZSM-5, onde x é o teor de fósforo (%m/m).

2.2 Caracterizações dos Catalisadores

A composição química dos catalisadores foi avaliada por fluorescência de raios-X (FRX) empregando um espectrômetro de raios X Rigaku modelo RIX 3100. Para a determinação das propriedades texturais foram feitas medidas de adsorção física de N₂ a -196°C num equipamento TriStar 3000 da Micromeritics em amostras pré-tratadas sob vácuo a 300°C por 18 h. Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando-se um aparelho Rigaku Miniflex operando a 30 kV e 15mA, na faixa de 2,0 a 60° (2θ) com intervalos de 0,05°/s.

A análise de termodessorção de amônia a temperatura programada (TPD-NH₃) foi realizada em uma unidade multipropósito com a adsorção de uma mistura 4% NH₃/He (60 mL/min) durante 30 min pela amostra a 100°C. A dessorção de NH₃ 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 1 h com He (30 mL/min).

A termodessorção de n-propilamina a temperatura programada (TPD-n-propilamina) foi realizada no equipamento TPD/TPR 2900 (Micromeritics) com acoplamento a um espectrômetro de massas do modelo OMNISTAR™ 422 (Pfeiffer). A amostra foi submetida a pulsos de n-propilamina em He a temperatura ambiente. A temperatura foi elevada até 200°C e depois submetida a 500°C por 2h (5°C/min) e analisando-se o fragmento m/e= 41 (propeno). Os catalisadores foram pré-tratados *in situ* a 500°C (10 °C/min) por 1 h com He.

2.3 Testes Catalíticos

A conversão de etanol foi realizada em um reator tubular de leito fixo, operando à pressão atmosférica. Os catalisadores foram pré-tratados *in situ* sob corrente de He a 30 mL/min a 500°C (10°C/min) por 1 h. O etanol foi alimentado por uma bomba seringa (BBRAUN) e vaporizado a 200°C e He como gás de arraste (40 mL/min). O efluente do reator foi analisado em linha por cromatógrafo Agilent 6890, dotado de coluna HP-PLOT/Q com detectores de ionização de chama e de condutividade térmica.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos Catalisadores

A Tabela 1 apresenta a composição química obtida por FRX em porcentagem mássica de fósforo incorporado, a razão molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR), a razão molar P/Al, as cristalinidades relativas e as propriedades texturais dos catalisadores calcinados. Observa-se que a SAR não apresentou variação significativa e os teores de fósforo adicionados à HZSM-5 foram próximos aos nominais. A partir dos difratogramas de raios X, verifica-se uma leve redução na cristalinidade relativa com a adição de fósforo (Li e Liu, 2011). Não foi observada nenhuma alteração significativa pela incorporação de fósforo.

Tabela 1 – Composição química, cristalinidade relativa e propriedades texturais dos catalisadores

Catalisador	Composição química			DRX ^a (%)	Propriedades texturais		
	P (%m/m)	P/Al (molar)	SAR		Área espec. (m ² /g) ^b	Vol. microp. (cm ³ /g) ^c	Vol. mesop. (cm ³ /g) ^d
HZSM-5	-	-	23,8	100	370	0,126	0,030
0,8PHZSM-5	0,80	0,18	23,3	100	358	0,118	0,033
1PHZSM-5	1,24	0,30	24,0	94,4	340	0,114	0,030
3PHZSM-5	3,17	0,80	23,9	84,8	253	0,091	0,029

^a cristalinidade relativa; ^b método BET; ^c método t-plot; ^d método BJH

A adição de fósforo resultou na diminuição da área específica e do volume de microporos, que pode ser atribuída ao bloqueio dos poros pela impregnação do fósforo (Ramesh *et al.*, 2009; Blasco *et al.*, 2006; Barros *et al.*, 2011). Essa diminuição ocorreu de forma linear com a adição de fósforo ($R^2 = 0,99$), o que está de acordo com a literatura (Barros *et al.*, 2011).

A Tabela 2 apresenta as propriedades ácidas obtidas com base nas análises de TPD-NH₃ e TPD-n-propilamina. As Figuras 1a e 1b mostram os perfis de dessorção de amônia e de dessorção de propeno, respectivamente. Os catalisadores apresentaram dois picos de dessorção de amônia (Figura 1a): o primeiro em temperaturas menores que 250°C e o segundo em temperaturas maiores que 340°C. Com isso pode-se concluir que a adição de fósforo a HZSM-5 não só diminuiu a densidade total de sítios ácidos bem como sua força ácida. Esse comportamento também foi verificado por outros autores (Takahashi *et al.*, 2012; Lu e Liu, 2011; Ramesh *et al.*, 2009; Song *et al.*, 2010; Barros *et al.*, 2011; Lecher e Rumplayr, 1986).

Na Tabela 2 e na Figura 1b pode-se observar uma redução da acidez total de Brønsted com a adição de fósforo. Para Ramesh *et al.* (2009) a impregnação de H₃PO₄ a HZSM-5 promove a modificação da acidez superficial com diminuição da densidade e da força dos sítios ácidos. Os autores atribuem essa modificação da acidez a uma desaluminização parcial e/ou formação de espécies P-O-Al. Lercher e Rumplmayr (1986) demonstraram que a adição H₃PO₄ a HZSM-5 poderia converter sítios ácidos fortes de Brønsted em sítios ácidos fracos de Brønsted sem alterar as propriedades ácido-base. Porém, Lischke *et al.* (1991) relataram a diminuição da densidade de sítios ácidos de Brønsted em decorrência da interação do H₃PO₄ com os grupos hidroxilas da rede da HZSM-5.

Tabela 2 – Propriedades ácidas dos catalisadores estudados

Catalisador	Dens. total de sítios ácidos ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Dens. total de sítios ácidos ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	Distrib. de força ácida ($\mu\text{mol}/\text{g}$)		Dens. de sítios de Brönsted ($\mu\text{mol}/\text{g}$)	Dens. de sítios de Brönsted ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
			Sítios fracos	Sítios fortes		
HZSM-5	6,12	2260	1030	1230	379,7	1,03
0,8PHZSM-5	-	-	-	-	337,5	0,94
1PHZSM-5	-	-	-	-	309,9	0,91
3PHZSM-5	4,62	1170	660	510	296,2	1,17

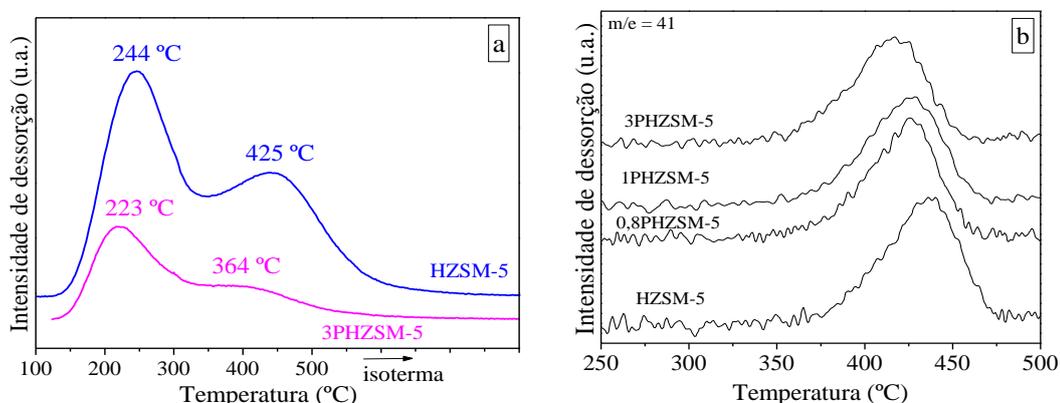
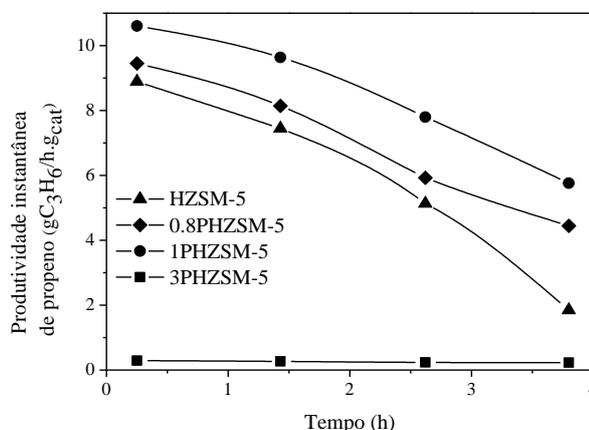


Figura 1 – Propriedades ácidas dos catalisadores estudados: (a) Perfis de dessorção de amônia; (b) Perfis de dessorção de propeno.

3.2 Testes Catalíticos

A conversão de etanol foi praticamente total em todas as condições empregadas e para todos os catalisadores, porém foi observada uma variação na distribuição de produtos em função do tempo (Takahashi *et al.*, 2012; Lu e Liu, 2011; Song *et al.*, 2010). A Figura 2 apresenta a produtividade instantânea de propeno (PIP) em função do tempo de reação a 500°C com pressão parcial de etanol de 0,4 atm para os catalisadores empregados.


 Figura 2 - Produtividade instantânea de propeno em função do tempo a 500°C com pressão parcial de etanol de 0,4 atm.

O catalisador 1PHZSM-5 foi o que apresentou a menor variação de PIP em função do tempo além de apresentar os maiores valores de PIP enquanto a HZSM-5 apresentou a maior variação de PIP ao longo do tempo. Verifica-se que a incorporação de 3% (m/m) de fósforo praticamente suprimiu a formação de propeno, com isso pode-se dizer que a acidez tem um papel importante na formação de propeno e que a acidez superficial moderada parece ser fundamental para aumentar sua formação (Barros *et al.*, 2011, Song *et al.*, 2010).

Segundo Inaba *et al.* (2006), o eteno e as olefinas de 4 carbonos (olefinas C₄) formadas por desidratação do etanol a temperaturas elevadas podem sofrer outras reações tais como oligomerização, aromatização, transferência de hidrogênio ou craqueamento, para formar propeno, butenos e parafinas superiores. Para Song *et al.* (2010), essas reações são promovidas por sítios ácidos fortes e a diminuição dessa acidez pela impregnação com o fósforo afeta diretamente esses sítios e conseqüentemente na formação de compostos mais leves favorecendo o aumento do rendimento em olefinas.

Takahashi *et al.* (2012) utilizaram HZSM-5 com SAR 80 para avaliar o efeito da incorporação de fósforo na conversão do etanol a 550°C e constataram que o catalisador com P/Al= 0,5 apresentou o maior rendimento em propeno e que para valores de P/Al maiores o rendimento de propeno diminuiu gradativamente. Lu e Liu (2011) também avaliaram o efeito do fósforo na HZSM-5 de SAR 20 e o maior rendimento em propeno foi obtido com o catalisador de P/Al= 0,95. Para valores maiores de P/Al, foi observado a diminuição da formação de propeno e o aumento da formação de eteno a 450 °C. O catalisador 1PHZSM-5 (P/Al=0,3) foi o mais estável nas condições empregadas comprovando que a incorporação de fósforo a HZSM-5 aumenta a estabilidade hidrotérmica e diminui a formação de coque (Takahashi *et al.*, 2012; Lu e Liu, 2011; Song *et al.*, 2010; Ramesh *et al.*, 2009).

Cabe ressaltar que a relação de P/Al ótima para a formação de propeno, foi distinta para cada trabalho analisado pois depende das condições reacionais empregadas como temperatura, pressão parcial de etanol, velocidade espacial e tipo de precursor de fósforo empregado na impregnação do fósforo. Lu e Lui (2011) e Takahashi *et al.* (2012) utilizaram (NH₄)₃PO₄, (NH₄)₂HPO₄, respectivamente como precursores de fósforo. Já neste trabalho foi utilizado H₃PO₄ como precursor na impregnação do fósforo. Blasco *et al.* (2006) relataram uma diminuição na acidez da ZSM-5 mais significativa para as amostras modificadas por H₃PO₄ do que para as amostras modificadas utilizando NH₄H₂PO₄ para a mesma relação P/Al.

As Figuras 3a e 3b ilustram a distribuição dos produtos em função da pressão parcial de etanol para o catalisador 1PHZSM-5 após 15 e 228 minutos de reação, respectivamente. Para os primeiros 15 minutos de reação o aumento da pressão parcial favoreceu a formação de propeno e dos demais produtos subsequentes oriundos das reações de transferência de hidrogênio e oligomerização. Após 228 minutos de reação para valores de pressão parcial de etanol acima de 0,2 atm o rendimento em propeno estabilizou em torno de 12%, sendo que a 0,4 atm se obtém uma produtividade acumulada de propeno maior devido à concentração de etanol na corrente de entrada ser mais elevada.

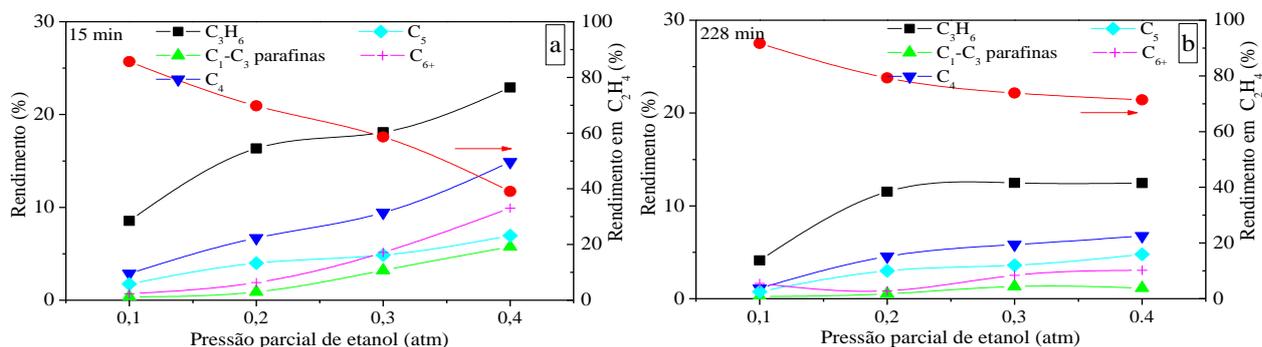


Figura 3 - Distribuição de produtos em função da pressão parcial do etanol, a 500°C, para 1PHZSM-5: (a) após 15 min de reação, (b) após 228 min de reação.

Schulz e Bandermann (1994) estudaram os efeitos da pressão parcial do etanol na distribuição e produtos utilizando HZSM-5. Foi constatado que com o aumento da pressão parcial de etanol diminuiu a formação de olefinas e aumentou a formação de compostos aromáticos. Resultados similares podem ser observados na Figura 4b, pois se verifica a diminuição dos rendimentos das olefinas (C₂H₄ e C₃H₆) e o aumento do rendimento de compostos pesados (C₆⁺) com o aumento da pressão parcial de etanol.

As Figuras 4a e 4b ilustram a distribuição de produtos em função da temperatura após 15 e 228 minutos de reação, respectivamente. Na Figura 4a verifica-se que para 15 minutos de reação o rendimento em propeno aumentou ligeiramente com o aumento de temperatura até 500°C e depois diminuiu. No entanto, o rendimento em eteno diminuiu com o aumento da temperatura até 500 °C e depois aumentou atingindo um máximo em 550° C. Na Figura 4b pode-se observar a 228 minutos de reação que o produto majoritário foi o eteno e os demais produtos diminuíram ao longo do tempo. A maior variação na distribuição de produtos ao longo do tempo foi observada a 550°C, sugerindo que nessa temperatura ocorreu a maior desativação.

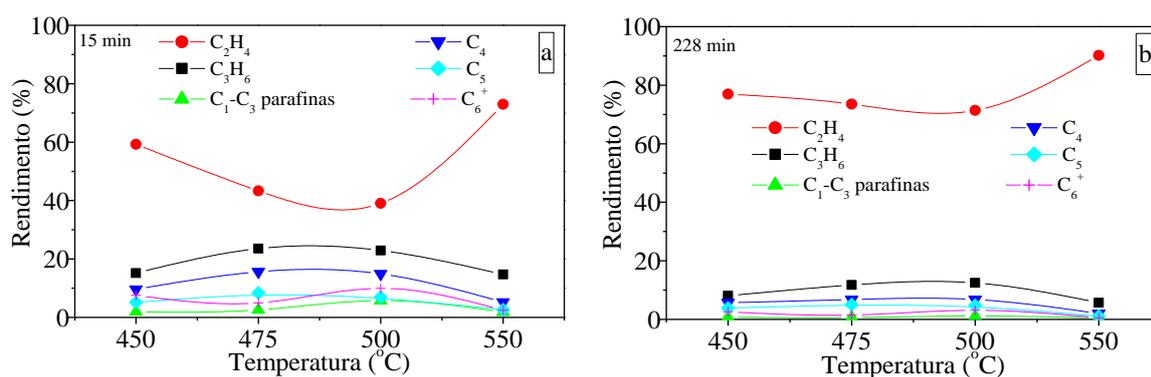


Figura 4 - Distribuição de produtos em função da temperatura a pressão parcial de etanol de 0,4 atm, para 1PHZSM-5: (a) após 15 min de reação, (b) após 228 min de reação.

Segundo Song *et al.* (2010), a conversão de etanol a propeno é promovida pelas reações de oligomerizações, transferência de hidrogênio, isomerização e aromatização, sendo que o aumento da temperatura favorece a formação de produtos de cadeias maiores a partir do propeno e por isso a concentração de propeno diminui. O eteno é praticamente o único produto observado

a 400°C, pois de acordo com Inaba *et al.* (2006) nessa temperatura o eteno é formado via desidratação intramolecular do etanol. Porém o aumento do rendimento em eteno a 550°C se deve a reações de craqueamentos secundários que são favorecidas a essa temperatura onde os compostos de cadeias longas dão origem a compostos mais leves. Esse comportamento também foi observado por Duan *et al.* (2012). Gayubo *et al.* (2001) descreveram um mecanismo reacional em 7 etapas da conversão do etanol em hidrocarbonetos (Figura 5).

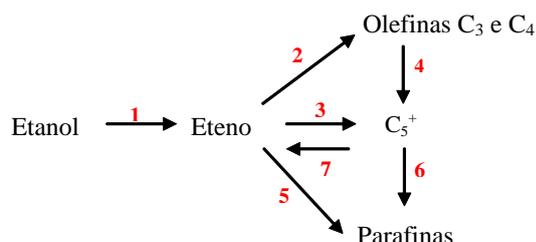


Figura 5 - Mecanismo reacional em 7 etapas da conversão do etanol em hidrocarbonetos.

Fonte: Adaptado de Gayubo *et al.* (2001)

A etapa 1 consiste na desidratação do etanol e a etapa 2 na aromatização e no craqueamento do eteno, tendo como produtos olefinas leves de 3 e 4 carbonos (olefinas C₃ e C₄). A etapa 3 é referente à oligomerização do eteno para formar hidrocarbonetos com mais de 5 carbonos (C₅⁺), sendo que os mesmos também podem ser formados por condensação das olefinas leves (etapa 4). A etapa 5 se refere à oligomerização do eteno em parafinas. As etapas 6 e 7 consistem no craqueamento do C₅⁺ em parafinas (etapa 6) e em eteno e olefinas leves (etapa 7).

4. CONCLUSÕES

Avaliando o efeito da adição de fósforo à HZSM-5, pôde-se observar a redução da área específica e da densidade dos sítios ácidos totais e dos sítios de Brönsted. A variação do teor de fósforo incorporado à HZSM-5 afetou a produtividade de propeno e o catalisador de melhor desempenho foi o 1PHZSM-5. O catalisador 3PHZSM-5 apresentou a menor produtividade em propeno devido à sua reduzida acidez favorecendo somente a desidratação do etanol. O aumento da pressão parcial de etanol favoreceu a formação de propeno na faixa estudada. Ao avaliar o efeito da temperatura na conversão de etanol, utilizando o catalisador 1PHZSM-5, conclui-se que para temperaturas próximas a 400°C a desidratação intramolecular do etanol é favorecida formando predominantemente eteno. O rendimento em propeno atingiu seu máximo na faixa de 475-500°C e a 550°C a formação de eteno torna ser prioritária devido ao favorecimento das reações de craqueamento secundário a altas temperaturas.

5. AGRADECIMENTOS

Ao CENPES/Petrobras pelo fornecimento da HZSM-5, ao NUCAT/COPPE/UFRJ e ao GreenTec/EQ/UFRJ pelas análises de caracterização dos catalisadores.

6. REFERÊNCIAS

- BARROS, Z. S.; ZOTIN, F. M. Z.; SILVA, V. T.; HENRIQUES, C. A. Conversão de etanol em hidrocarbonetos catalisada por zeólitas HZSM-5 modificadas. *Anais do 16º Congresso Brasileiro de Catálise*, Campos de Jordão, p. 830-835, 2011.
- BASTOS, V.D. Desafios da Petroquímica Brasileira no Cenário Global, Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2009.
- BI, J.; LIU, M.; SONG, C.; WANG, X.; GUO, X. C2–C4 light olefins from bioethanol catalyzed by Ce-modified nanocrystalline HZSM-5 zeolite catalysts. *Appl. Catal. B*, v.107, p. 68-76, 2011.
- BLASCO, T., CORMA, A., MARTINEZ-TRIGUERO, J. Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition. *J. Catal.*, v. 237, p. 267–277, 2006.
- DUAN, C.; ZHANG, X.; ZHOU, R.; HUA, Y.; ZHANG, L.; CHEN J. Comparative studies of ethanol to propylene over HZSM-5/SAPO-34 catalysts prepared by hydrothermal synthesis and physical mixture. *Fuel Proc. Tec.*, v. 108, p. 31-40, 2012.
- GAYUBO, A. G.; TARRIO, A.M.; AGUAYO, A. T.; OLAZAR, M.; BILBAO, J. Kinetic modelling of the transformation of aqueous ethanol into hydrocarbons on a HZSM-5 zeolite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 40, p. 3467-3474, 2001.
- INABA, M.; MURATA, K.; SAITO, M.; TAKAHARA, I. Ethanol conversion to aromatic hydrocarbons over several zeolite catalysts. *Reac. Kinet. and Catal. Lett.*, v. 88, p. 135–142, 2006.
- LERCHER, J. A.; RUMPLMAYR, G. Controlled decrease of acid strength by orthophosphoric acid on ZSM5. *Appl.Catal. A*, v. 25, p. 215-222, 1986.
- LISCHKE, G.; ECKELT, R.; JERSCHKEWITZ, H.-G.; PARLITZ, B.; SCHREIER, E.; STOREK, W.; ZIBROWIUS, B.; OHLMANN, G. Spectroscopic and Physicochemical Characterization of P-Modified H-ZSM-5. *J. Catal.*, v. 132, p. 229–243, 1991.
- LU, J.; LIU, Y., J. Effects of P content in a P/HZSM-5 catalyst on the conversion of ethanol to hydrocarbons. *Nat. G. Chem.*, v. 20, p. 162–166, 2011.
- RAMESH, K.; HUI, L. M.; HAN, Y.; BORGNA, A. Structure and reactivity of phosphorous modified H-ZSM-5 catalysts for ethanol dehydration. *Catal. Com.*, v. 10, p. 567–571, 2009.
- SCHULZ, J.; BANDERMANN, F. Conversion of ethanol over zeolite H-ZSM-5. *Chem. Eng. Technol.*, v. 17, p. 179-186, 1994.
- SONG, Z.; TAKAHASHI, A.; NAKAMURA, I.; FUJITANI, T. Phosphorus-modified ZSM-5 for conversion of ethanol to propylene. *Appl. Catal. A*, v. 384, p. 201–205, 2010.
- TAKAHASHI, A.; XIA, W.; NAKAMURA, I.; SHIMADA, H.; FUJITANI, T. Effects of added phosphorus on conversion of ethanol to propylene over ZSM-5 catalysts. *Appl. Catal. A*, v. 423–424, p. 162–167, 2012.
- ZHANG, X.; WANG, R.; YANG, X.; ZHANG F. Comparison of four catalysts in the catalytic dehydration of ethanol to ethylene. *Microp. and Mesop. Mat.*, v. 116, p. 210–215, 2008.