

PRODUÇÃO DE ETENO VERDE EM REATOR CONTÍNUO IRRADIADO POR MICRO-ONDAS

Bárbara Bertin Mente¹; Luiz Alberto Jermolovicius²; Eduardo Victor dos Santos Pouzada²; Renata Borges do Nascimento²

¹Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

²Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

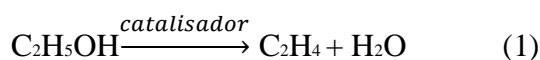
Resumo. *A desidratação de etanol com aquecimento por micro-ondas para a produção de eteno verde preconiza além da independência de matéria-prima fóssil a redução da geração de gases estufa. Dando continuidade ao estudo de processo incentivado por micro-ondas, que, em trabalhos anteriores, demonstrara maior eficiência energética em relação ao aquecimento convencional, focou-se no aprimoramento do leito catalítico de desidratação incentivada por micro-ondas. Foram realizados testes em um protótipo inicial de reator de escoamento tubular acoplado a um gerador micro-ondas de 2,45 GHz, utilizando susceptor de micro-ondas. A pirólise meramente térmica ou a catálise com alumina apresentaram resultados pouco relevantes e atentou-se à necessidade de um catalisador mais efetivo para atuar sob o campo de micro-ondas. Visando uma produção com alto rendimento em eteno, o presente trabalho desenvolve um leito catalítico estratificado de zeólita ZSM-5 e cerâmica de carbeto de silício.*

Introdução

O eteno possui uma das mais diversificadas árvores de derivados químicos que se conhece, fato que lhe confere a alta relevância econômica que possui. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Química (2013), a Braskem possui uma capacidade instalada de 3,95 milhões de toneladas/ano que alimentam a indústria petroquímica de segunda geração. Entre os derivados de eteno, mais conhecidos encontram-se o polietileno (PE), estireno, poli cloreto de vinila (PVC), poli acetato de vinila (PVA) e etileno glicóis, etanol aminas, etc. Tradicionalmente é obtido a partir de nafta petroquímica e/ou gases de refinaria ricos em etano por processo de pirólise (Hatch e Matar, 2001). A indústria de eteno sempre foi dependente dos preços do petróleo e da capacidade total instalada. Atualmente, com as pressões internacionais para a redução da poluição industrial, a indústria de olefinas é compelida a buscar rotas alternativas para a sua produção de eteno, que diminuam a emissão de gases estufa e utilizem fontes alternativas de matéria prima.

Eteno verde

A desidratação de etanol a eteno (Equação 1) é uma opção ecologicamente mais amigável que a tradicional pirólise de hidrocarbonetos. O processo alcoolquímico consiste em aquecer etanol absoluto em presença de catalisador ácido, tradicionalmente o ácido sulfúrico, em temperatura da ordem de 170°C, (Jermolovicius, 1998). Recentemente, esta opção passou a ser utilizada em escala industrial, pela Braskem, para produzir o “eteno verde”, cuja principal aplicação é a produção do “polietileno verde”.



A produção de eteno a partir de matéria-prima renovável, especificamente etanol de cana de açúcar, possui um grande apelo na redução da geração de gases estufa, pois promove a captura de gás carbônico no crescimento da cana de açúcar.

Industrialmente, o primeiro catalisador empregado foi alumina e, hoje, a tendência é a desidratação do etanol sobre zeólita. O aquecimento em ambos os casos é o convencional em fornos de craqueamento, cujo ponto crítico é o custo de operação e o consumo de combustíveis fósseis.

Aquecimento com micro-ondas

Uma vantagem observada no processo com micro-ondas é a possibilidade de redução da geração de gases estufa, pois não utiliza combustíveis fósseis para aquecer a carga reagente. Em 2011, idealizando-se obter um processo mais limpo, teve início o desenvolvimento do método de desidratação utilizando micro-ondas como fonte de aquecimento. Segundo Sanchez *et al.* (2012) este método de aquecimento demonstrou maior eficiência energética em relação ao de aquecimento convencional.

No ano seguinte, um protótipo inicial de reator contínuo irradiado por micro-ondas de 2,45 GHz foi operado com sucesso para produzir eteno verde. Putzeys *et. al* (2013), descreve o conceito de sua estrutura, basicamente um reator de escoamento tubular com estrutura apropriada para conversão de energia eletromagnética em energia térmica. Para atingir a temperatura da reação de desidratação, adotou-se o uso de susceptores de micro-ondas.

Zeólita ZSM-5

Zeólitas ZSM-5 são aluminossilicatos do grupo pentasil. A porosidade de sua estrutura cristalina permite a acomodação de íons ou moléculas que facilitam a interação e o alto teor de sílica deste grupo atribui uma característica ácida ao cristal que favorece a reação. Devido à sua alta estabilidade térmica e seletividade, essa zeólita é aplicada na indústria em reações catalíticas (Foletto *et al*, 2000).

Estudos relatam a aplicação de zeólita ZSM-5 na desidratação de etanol com altos rendimentos de eteno (Bi *et al*, 2010) . De acordo com Mao *et. al*. (1987, 1989) no uso de zeólitas ZSM-5 a energia total consumida é significativamente menor quando comparada a convencional desidratação catalítica de etanol com alumina ácida e a dopagem de ZSM-5 com metais como manganês e zinco aumentam a seletividade em relação ao eteno.

Material e Métodos

Produção de eteno verde com aquecimento por micro-ondas

Os ensaios foram realizados no LMO e conduzidos em reator contínuo desenvolvido para a produção de eteno com uso de gerador micro-ondas de 2,45 GHz RICHARSON, de potência variável até 3kW.

O protótipo do reator constituiu-se de um tubo de quartzo encerrado por completo em uma cavidade monomodal em alumínio conectada ao gerador micro-ondas, como mostrado na Figura 1. No interior do tubo localizaram-se um leito catalítico de zeólitas e carvão de silício, na função de susceptores de micro-ondas, sustentados por um suporte de quartzo na parte inferior e envolvidos por uma manta de fibra cerâmica (sílico-alumina) para isolá-lo termicamente. Neste reator, foram testadas diferentes conformações de leito catalítico/susceptor.

Utilizou-se uma bomba de diafragma dosadora para a alimentação de etanol 99,5% líquido a uma vazão de 0,75 mL.min⁻¹ a um vaso vaporizador. Este vaso foi aquecido com uma fita de aquecimento elétrico FIS ATOM à temperatura acima da ebulição de álcool e teve uma corrente de nitrogênio de 200 mL.min⁻¹ como gás de arrasto. A vazão do nitrogênio foi indicada por um rotâmetro. A temperatura na saída do vaporizador era medida por meio de

um termopar. A mistura gasosa (nitrogênio e etanol-vapor) aquecida adentrava ao corpo do reator.

Na operação do reator, inicialmente, o nitrogênio gasoso foi posto em circulação e ligaram-se o gerador de micro-ondas e o aquecimento no vaporizador. Somente quando a temperatura na saída deste esteve acima do ponto de ebulição do etanol, a bomba dosadora foi acionada e a potência do gerador passou a ser controlada para manter-se uma potência efetiva constante. Ajustou-se a distância do curto móvel de modo a se obter a melhor irradiação do leito pelas micro-ondas.

Os gases efluentes do reator foram continuamente descartados por diluição com excesso de ar, por meio de um exaustor potente.

Após a temperatura de desidratação de etanol ter sido atingida no interior do tubo, em determinados intervalos de tempo, o sistema de coleta foi aberto e o gás formado recolhido em gasômetro de vidro de 1 L, cheio de água, para dosagem de etileno. A cada amostragem fez-se a leitura do volume recolhido após equalizar a pressão interna com a atmosférica.

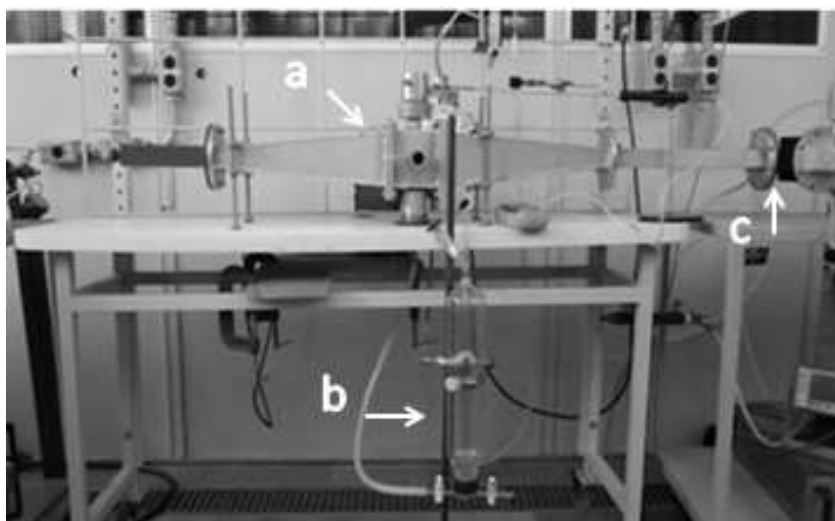


Figura 1 - Protótipo do reator para produção de eteno verde. (a) Cavidade monomodal; (b) ampola coletora de eteno; (c) conexão com gerador micro-ondas.

Método brometo para dosagem de gás eteno

A dosagem de eteno foi por via úmida, como desenvolvido por Sanchez *et al.* (2012). Este processo adaptado para amostras gasosas baseou-se na reação de olefinas com bromo liberado pelo sistema brometo/bromato para dosagem de insaturados (Vogel, 1958). A adaptação consistiu no uso de uma ampola (Figura 2) especialmente projetada para colher uma amostra de gás e promover o seu contato com as soluções de reativos (Bjorkman, 1952; Vogel, 1958).

O eteno formado era amostrado na saída do reator, por coleta em ampola de 1 L, cronometrando o tempo até se completar o volume. Transferiu-se uma amostra de 20 mL de gás para a ampola projetada de 100 mL, previamente alimentada com 80 mL ar. Desta forma o etileno formado era diluído para garantir que sua concentração na amostra fosse compatível com a carga de reativos do método analítico.

Através do funil (Figura 2. a), com a torneira superior aberta (Figura 2. b) e inferior fechada (Figura 2. c), por meio de uma seringa, foram inseridos ao primeiro compartimento (Figura 2. d), 10 mL de solução aquosa de KBrO_3 0,1N, 5 mL de solução aquosa de KBr a 20% e 10 mL solução aquosa de HCl a 10%. Para aumentar a solubilidade do gás estas foram utilizadas refrigeradas.

Fechou-se a primeira torneira (Figura 2. b) e abriu-se a segunda (Figura 2. c) para o acesso das soluções de reativos ao segundo compartimento (Figura 2. d), evitando a saída da amostra gasosa. A ampola foi oscilada por 5 min, para garantir a mistura de reagentes e o

contato líquido-gás, promovendo a liberação de bromo e seu consumo por olefinas presente. Abriu-se novamente a torneira superior e injetaram-se, por meio da seringa, 10 mL de solução aquosa de KI a 20%. Repetiram-se os procedimentos para adição do reagente ao segundo compartimento e oscilou-se a ampola por 5 min para reação com o bromo excedente.

O iodo formado foi titulado utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 N. Devido à instabilidade do bromato, uma prova em branco foi feita, por meio dos mesmos procedimentos anteriormente descritos, substituindo a amostra gasosa por ar ambiente.

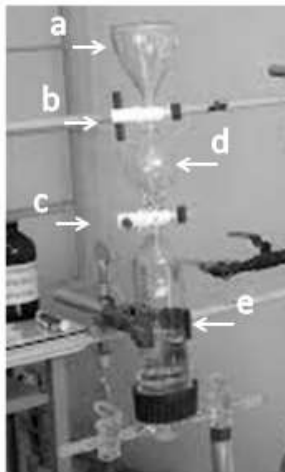


Figura 2 - Ampola para amostragem e processamento de eteno. (a) Funil; (b - c) torneiras; (d - e) compartimentos.

Desenvolvimento do leito catalítico

Inicialmente, utilizou-se um tarugo de carbeto de silício no interior do tubo, de diâmetro inferior e concêntrico a este, sendo o volume entre eles preenchido por partículas de catalisador, de modo a constituir um leito catalítico fixo e cujas extremidades foram fechadas com manta de sílico-alumina. Os resultados estão nas Tabelas 1 e 2.

Em vista dos resultados obtidos, desenvolveu-se outra concepção de leito: todo o volume do tubo foi preenchido com pelotas de zeólita ZSM-5 dopada com zinco e manganês e com pelotas de cerâmica de carbeto de silício. Ambos os componentes foram dispostos de modo a formar um leito catalítico estratificado de catalisador/susceptor.

Produção de Zeólita ZSM-5/Zn-Mn

Para a produção de catalisador específico para a desidratação de etanol, realizou-se a síntese de zeólita ZSM-5/Zn-Mn adaptada da literatura (Mao *et al.*, 1987). Inicialmente, zeólitas ZSM-5 foram preparadas para posterior dopagem com soluções de cloreto de zinco e cloreto de manganês. Utilizou-se 9 g de etanol 99,5%, como direcionador estrutural, misturados a 26 g de sílica amorfa e 140 mL de solução aquosa de hidróxido de sódio (18 g.L^{-1}). A suspensão foi aquecida a 80°C sob forte agitação durante 1 h quando então se adicionaram 20 mL de solução aquosa de aluminato de sódio (100 g.L^{-1}), mantendo o aquecimento e agitação por mais 10 min. Transferiu-se a suspensão formada para um frasco de Teflon para aquecimento em autoclave a 170°C , por 10 dias.

Em etapa seguinte a suspensão retirada da autoclave foi resfriada, filtrada e lavada com água destilada até o ajuste do pH inferior a 9. O sólido resultante foi seco em estufa a 120°C por 12 h e posteriormente calcinado em atmosfera oxidante a 550°C por mais 12 h. O pó formado foi pesado, em balança analítica, e colocado em contato com solução aquosa de cloreto de amônio (5 g.L^{-1}), na proporção de 10 mL para 1 g de pó. Aqueceu-se a 80°C sob refluxo e agitação moderada por 1 h. Após a sedimentação do sólido a fase líquida era rapidamente removida, e então novo volume de solução de cloreto de amônio era adicionado e aquecido sob as mesmas condições descritas. O procedimento foi repetido por 5 vezes e a suspensão final foi filtrada e lavada para a remoção de íons Cl^- . Uma solução de nitrato de

prata (10 g.L⁻¹) foi utilizada para detectar a presença de íons cloreto residuais no líquido de lavagem. O composto resultante foi seco em estufa a 120 °C por 12 h e posteriormente calcinado em atmosfera oxidante a 550°C por mais 12 h.

A dopagem da zeólita ZSM-5 recém formada por íons Zn²⁺ se deu por meio do contato com solução aquosa de ZnCl₂ (0,2 g.L⁻¹), utilizando 10 mL de solução por grama de pó pesado, em balança analítica. Aqueceu-se a suspensão a 80°C sob agitação, por 3 horas. Após resfriada, fez-se a filtragem e lavagem para a remoção de íons Cl⁻, utilizando solução de AgNO₃ (10 g.L⁻¹) para detecção de Cl⁻ residual na fase líquida. O composto foi seco a 120°C por 12 h e posteriormente calcinado em atmosfera oxidante a 550°C por mais 12 h.

Por fim, a massa de zeólita ZSM-5/Zn resultante foi impregnada com íons Mn²⁺. O pó foi pesado e misturado a bentonita e solução aquosa de cloreto de manganês tetra hidratado (0,8 g.L⁻¹), utilizando 0,2 g de argila e 0,95 mL de solução por grama de catalisador. Pelotas de zeólita foram conformadas e secas em estufa a 120 °C por 12 h, posteriormente calcinado em atmosfera oxidante a 550°C por mais 12 h.

Resultados e Discussão

O reator contínuo apresentou fácil controle de sua operação e observou-se que a temperatura de desidratação do etanol foi atingida após meia hora de operação. A conformação do leito catalítico instalado (Figura 3) influenciava o valor de estabilização da potência efetiva do gerador micro-ondas de modo que seu valor foi de 400 W para o leito de partículas de zeólita e tarugo de carvão de silício e de 160 W para o leito com pelotas de catalisador e suscepto.

Os testes iniciais com o protótipo, realizados no Laboratório de Micro-ondas (LMO), nortearam a possibilidade de um aumento de até 77% no rendimento de eteno ao substituir o aquecimento elétrico convencional por micro-ondas. Entretanto, pode-se observar na Tabela 1 que os resultados obtidos, em pirólise meramente térmica ou com catálise com alumina, foram pouco relevantes. Estes resultados indicaram a necessidade de um catalisador mais efetivo que a alumina para atuar sob o campo de micro-ondas.

Tabela 1 - Valores experimentais do rendimento da produção de eteno para diferentes leito e formas de aquecimento do protótipo de reator.

Aquecimento	Leito	Rendimento em eteno (%)
Elétrico/Convencional	Tarugo de carvão	4,3
Micro-ondas	Tarugo de carvão	7,6
Micro-ondas	Tarugo de carvão e alumina	8,3

A melhor condição de irradiação da cavidade por micro-ondas foi obtida para o curto móvel posicionado a distância de 5 cm da borda da cavidade. O suscepto de carvão de silício tornou-se rubro durante os ensaios indicando o alcance de temperaturas da ordem de 800°C, que ocasionou a coqueificação da carga. Na Figura 4 pode-se observar o aspecto de grafite do coque formado em ambas as conformações de leito ensaiadas.

Observou-se que o carregamento estratificado de pelotas de zeólita e carvão de silício intensificou a transferência de calor e possibilitou um aquecimento mais uniformizado do meio reacional, cuja incandescência do leito é mostrada na Figura 5.

O uso de zeólita ZSM-5 na desidratação de etanol dobrou o rendimento em relação ao uso de alumina. A dopagem de ZSM-5 com zinco e manganês em configuração de leito estratificado potencializou o rendimento de eteno em relação aos resultados da Tabela 1, atingindo rendimento da ordem de 90%. A Tabela 2 compara os rendimentos de eteno obtidos para as concepções de leito catalítico ensaiadas.



Figura 3 – Conformações de leito: zeólita particulada com tarugo de cerâmica (esquerda) e pelotas de zeólita e cerâmica (direita).



Figura 4 - Coqueificação da carga nas diferentes conformações de leito catalítico.



Figura 5 - Leito catalítico estratificado com pelotas de zeólitas e carbeto de silício incandescentes.

Tabela 2 - Valores experimentais do rendimento da produção de eteno com aquecimento por micro-ondas para diferentes concepções de leito.

Leito	Rendimento em eteno (%)
Tarugo de carbeto/partículas ZSM-5	15
Pelotas de carbeto e ZSM-5/Zn-Mn	90

A formação de coque, segundo Zhan, *et. al* (2010) é atribuída a presença de sítios de alta acidez das zeólitas. Este fato induz a busca por tratamentos e formas de modificação da zeólita ZSM-5 dopada com zinco e manganês visando à restrição da formação de coque sobre o leito catalítico, a qual deve nortear os esforços de trabalhos futuros.

Conclusões

Os resultados da Tabela 2 reforçam o aspecto promissor, observado em projetos anteriores (Sanchez *et al.*, 2012 , Putzeys *et al*, 2013), da utilização de reator irradiado por micro-ondas com zeólita ZSM-5.

Pelotas de zeólita e de cerâmica de carbeto de silício dispostas em um leito catalítico estratificado intensificaram a troca térmica entre reagente e susceptor de micro-ondas,

promovendo um aquecimento uniformizado do meio reacional. Nos testes com ZSM-5 dopada com manganês e zinco alcançou-se rendimento de eteno de 90%.

A formação de coque, comum nos processos convencionais de produção de etileno, indica a necessidade de alterar o processo visando à redução da sua formação. Tal alteração poderá ser estudada em uma próxima etapa, e pode contemplar tanto o desenvolvimento de uma zeólita que diminua a formação de coque, como a própria alteração dos parâmetros operacionais.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte do IMT – Instituto Mauá de Tecnologia e da FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e a colaboração de Edmilson R. de Castro e Dimitri Z. Passeti.

Referências Bibliográficas

- Anuário da Indústria Química Brasileira. São Paulo; Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM, 2013.
- Assumpção, R. V.; Morita, T. (1968) *Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação e purificação*. São Paulo, Edgard Blücher.
- Bjorkman, A., (1952) A Pipette for Ethylene Determination by the Bromine Method, *The Analyst*, **77**, 328-329.
- Bi, J.; Guo, X.; Liu, M.; Wang, X. (2010); High effective dehydration of bio-ethanol over nanoscale HZSM-5 zeolite catalysts. *Catalysis Today*, **149**, 143-147.
- Foletto, E. L.; Kuhn, N. C.; José, H. J. (2000) Síntese da Zeólita ZSM-5 e suas propriedades estruturais após troca iônica com cobre. *Cerâmica*, **46**, 300.
- Hatch, L. F.; Matar, S. (2001) *Chemistry of Petrochemical Processes*. 2nd edition. Boston, Gulf Publishing.
- Jermolovicius, L. A.; Castro, E. R. (1998) *Material Suporte das Aulas de Laboratório de Química Orgânica I e II*. São Caetano do Sul, Escola de Engenharia Mauá.
- Mao, L. V.; Levesque, P.; McLaughlin G.; Dao, L. H. (1987) Ethylene from ethanol over zeolites catalysts. *Applied Catalysis*, **34**, 163-179.
- Mao, L. V.; Nguyen T.; McLaughlin, G. P. (1989) The bioethanol-to-ethylene (B.E.T.E.) Process. *Applied Catalysis*, **48**, 265-277.
- Putzeys, S. L.; Jermolovicius, L. A.; Senise, J. T. (2013) Processo Irradiado por Micro-ondas para Produção de Eteno Verde (2ª fase). *Anais 5º Seminário Mauá de Iniciação Científica*
- Sanchez, V. V.; Jermolovicius, L. A.; Senise, J. T. (2012) Processo irradiado por micro-ondas para produção de eteno verde. *Anais do 4º Seminário Mauá de Iniciação Científica*.
- Vogel, A. I. (1958) *Elementary practical organic chemistry: quantitative organic analysis*. London, Longmans Green.
- Zhan, N.; Hu, Y.; Li, H.; Yu, D.; Han, Y.; Huang, H. (2010) Lanthanum-phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: A comparative analysis. *Catalysis Communications*, **11**, 633-637.