

Catalisadores Heterogêneos para a Conversão Termocatalítica de Etanol em Combustível Sustentável de Aviação

Matheus Lisboa dos Santos¹ Gabriela Santanna Zanelli^{1*} Elisabete Moreira Assaf¹

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil

gabriela.zanelli@usp.br; eassaf@iqsc.usp.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste trabalho, investigou-se um catalisador heterogêneo à base de cobre suportado em zircônia para a conversão termocatalítica de etanol em combustível sustentável de aviação. O material foi sintetizado por coprecipitação e calcinado à 400 °C. Foram empregadas as técnicas de TGA, TPR, DRX, EDS, DRIFTS, fisisorção de nitrogênio e análise elementar para a caracterização do material. Realizaram-se testes catalíticos em reator em batelada nas temperaturas de 200 °C e 300 °C com razão molar EtOH:H₂ de 1:0,5. O catalisador exibiu seletividade para olefinas leves e formação de hidrocarbonetos na faixa de SAFs.

Palavras-chave: *Catalisadores heterogêneo, etanol, combustível sustentável de aviação, cobre, zircônia.*

ABSTRACT – In this work, a heterogeneous copper-based catalyst supported on zirconia was investigated for the thermocatalytic conversion of ethanol into sustainable aviation fuel. The material was synthesized by coprecipitation from nitrates and calcined at 400 °C. The techniques of TGA, TPR, XRD, EDS, DRIFTS, nitrogen physisorption, and elemental analysis were employed for the characterization of the material. Catalytic tests were carried out in a batch reactor at temperatures of 200 °C and 300 °C with an EtOH:H₂ molar ratio of 1:0,5. The catalyst exhibited electivity toward light olefins and formation of hydrocarbons in the SAF range.

Keywords: *Heterogeneous catalysts, ethanol, sustainable aviation fuel, copper, zirconia.*

Introdução

A aviação é uma atividade essencial para a economia global, mas contribui com 3% das emissões antropogênicas de gases de efeito estufa na atmosfera, podendo atingir até 25% em 2050 (1).

A fim de mitigar esse impacto, surgem como alternativa viável para a descarbonização do setor de aviação os combustíveis sustentáveis de aviação (SAFs), com destaque para a rota Alcohol-to-Jet (ATJ), promissora no Brasil devido à ampla disponibilidade de etanol obtido a partir de cana-de-açúcar (2).

Apesar do potencial, a conversão termocatalítica de etanol em hidrocarbonetos adequados à aviação, na faixa de C₆ a C₁₆, ainda enfrenta desafios como controle da seletividade (3).

Nesse contexto, catalisadores heterogêneos baseados em Cu/ZrO₂ mostram-se promissores na conversão de bioálcoois. Desse modo, o presente trabalho investigou sua utilização na produção de querosene parafínico sintético a partir de etanol via etapa única.

Experimental

O catalisador de Cu/ZrO₂ foi sintetizado pelo método de coprecipitação com 10% em massa de Cu. Foram preparadas soluções contendo as massas desejadas de Cu(NO₃)₂.3H₂O e de ZrO(NO₃)₂, as quais foram mantidas em pH constante igual a 10 pela adição de NaOH 2 mol.L⁻¹.

O precipitado foi filtrado, lavado, seco em estufa a 70 °C e calcinado a 400 °C por 3 h.

O catalisador foi analisado por diversas técnicas, análise termogravimétrica (TGA), temperatura programada de redução (TPR) e difratometria de raios X (DRX), espectroscopia de dispersão por raio X e fisisorção de nitrogênio, com o objetivo de avaliar as suas propriedades físico-químicas.

As análises DRIFTS e elementar foram realizadas tendo em vista a investigação da deposição de resíduos carbonáceos, coque, na superfície dos catalisadores e associar com seu grau de desativação na reação.

Os testes catalíticos foram realizados num reator batelada do tipo Parr em 200 °C e 300 °C utilizando 200 mg do catalisador e etanol e hidrogênio na proporção molar de 1:0,5.

Resultados e Discussão

A análise termogravimétrica revela uma perda de massa até 300 °C associada à perda de água adsorvida e ligada e à desidroxilação dos hidróxidos, resultando na formação do óxido de cobre, como exibido na Figura 1-A.

Já a Figura 1-B exibe o difratograma da amostra, exibindo um perfil alargado indicativo do baixo grau de cristalinidade. O primeiro pico, centrado em 32,04° é resultado da sobreposição de múltiplos picos de ZrO₂ e com contribuição de fase de CuO. Já o segundo pico, em 52,31°,

é resultado da sobreposição de fases monoclinica e tetragonal de ZrO_2 (4).

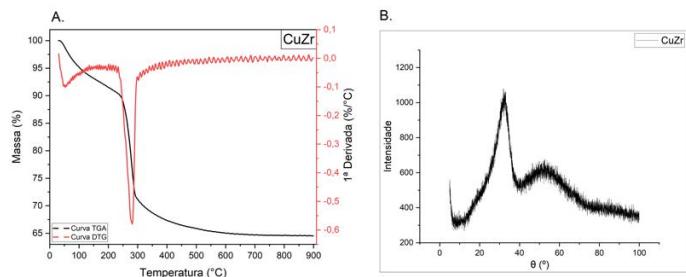


Figura 1. A) Curvas TGA e DTG para o catalisador recém-preparado e B) Difratograma do catalisador.

A análise de TPR exibe um perfil de redução com um pico intenso e definido em $205\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicativa de espécies de CuO facilmente redutíveis com bom grau de dispersão e interação metal-suporte (5), mostrado na Figura 2.

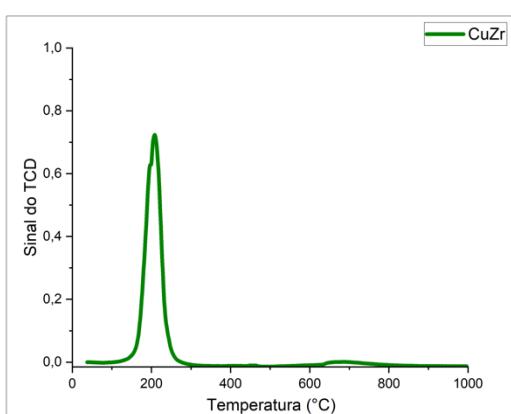


Figura 2. Curva de TPR para o catalisador.

Os resultados da reação são exibidos na Tabela 1.

Tabela 1. Conversão de etanol e seletividade de produtos.

Amostra	Conversão EtOH (%)	Seletividade (%)						
		CO_2	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	CH_4	CO	C_6^+
Branco 200 °C	3,46	75,3	2,0	-	-	3,3	1,1	18,3
Branco 300 °C	62,2	82,3	11,2	4,3	2,2	-	-	-
CuZr 200 °C	10,93	10,7	18,0	30,5	11,1	4,9	-	24,8
CuZr 300 °C	68,6	35,4	31,0	26,9	-	1,7	-	5,0

Tratando-se de uma reação termocatalítica, percebe-se o aumento da conversão de etanol com a temperatura, tanto

para as reações em branco como para aquelas com catalisador. O catalisador de CuZr exibiu seletividade para produtos de cadeia C_6^+ em ambas as temperaturas, sugerindo o papel dos sítios de cobre na formação de acoplamento C-C (6). No entanto, observa-se com o aumento da temperatura, a competição com rotas de fragmentação de cadeias, o que resulta numa diminuição da seletividade para produtos de interesse para aplicação como combustíveis de aviação.

Conclusões

O catalisador de cobre suportado em zircônia mostrou significativa seletividade para produtos SAF na temperatura de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esse resultado pode ser explicado pela presença de sítios ácidos e básicos da zircônia em combinação com a elevada dispersão das partículas de cobre na superfície do suporte. O catalisador CuZr favoreceu as rotas de produção de compostos de interesse na faixa do querosene parafínico sintético, indicando ser um material promissor para estudos futuros.

Agradecimentos

Agradecemos ao IQSC, à USP e à CAQI pelo financiamento e análises prestadas.

Agradecemos o apoio da FAPESP – Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (processo nº 2024/00032-4).

Referências

1. R. Raman; S. Gunasekar; L. D. Dávid; A. F. Rahmat; P. Nedungadi, Energy Reports 2024, 12, 2642-2652.
2. A. T. Teixeira; A. C. M. da Silva; R. Cavalcante; A. Young, Energy Conversion and Management, 2024, 319, 118947.
3. A. Sharma; S. Saini; R. Panwar; N. Viswanadhan, Renewable energy 2023, 219, 119498.
4. H. Siddiqui; M. R. Parra; M. S. Qureshi; M. M. Malik, Journal of materials science 2018, 12, 8826-8843.
5. D-W. Jeong; H-S. Na; J-O. Shim; W-J. Jang; H-S. Roh, Catalysis Science and Technology 2015, 5, 3706-3713.
6. M. J. Cordon; J. Zhang; N. R. Samad; J. W. Harris; K. A. Unocic; M. Li; D. Liu; Z. Li, ACS Sustainable Chemistry and Engineering 2022, 10, 5702-5707.