

Por que os catalisadores a base de Mg e Al na síntese de butanol a partir de etanol desativam?

Renata O.F. Garrido¹, Bruna J.S. Bronsato¹, Priscila C. Zonetti¹, Guilherme G. Gonzalez¹, Adriana F.F. L. Araujo¹, Felipe J.L. Silveira¹, Cesar D. Mendoza², Alexandre B. Gaspar¹, Lucia G. Appel^{1*}

¹Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise, Biocatálise e Processos Químicos, Av. Venezuela 82, 518, Rio de Janeiro, RJ 20081-312, Brazil.

² Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, Rua São Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, 20550-900, Brazil.

* lucia.appel@int.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO –A desativação de catalisadores durante a reação de Guerbet, que possibilita a transformação de etanol em butanol e outros álcoois superiores, é ainda pouco estudada. Assim, o objetivo deste trabalho foi investigar a origem da desativação do catalisador a base de Mg e Al e avaliar sua possível regeneração. Para isso, foi utilizado um catalisador comercial MG70, sendo o sólido obtido após a reação caracterizado por DRX, ATG, XPS e DRIFTS. Os resultados dessas análises indicam que a formação superficial de hidrotalcita no catalisador pós-reação pode estar diretamente relacionada à sua desativação. O teste de regeneração do catalisador revelou que a hidrotalcita formada durante a reação é facilmente decomposta durante o processo de secagem a 500°C, permitindo a recuperação da atividade catalítica.

Palavras-chave: butanol, etanol, desativação, hidrotalcita

ABSTRACT – The deactivation of catalysts during the Guerbet reaction, which enables the transformation of ethanol into butanol and other superior alcohols, is still not well studied. Thus, the goal of this work was to investigate the source of the deactivation of the Mg/Al-based catalysts and evaluate if its regeneration was possible. Therefore, a commercial catalyst MG70 was used. The post-reaction catalyst was characterized by XRD, TGA, XPS and DRIFTS. The results indicate that the superficial formation of hydrotalcite in the post-reaction catalyst could be directly related to its deactivation. The regeneration test of the catalyst revealed that the hydrotalcite formed during the reaction is easily decomposed during the drying step at 500°C, allowing the catalyst to recover its activity.

Key words: butanol, ethanol, deactivation, hydrotalcite

Introdução

O butanol é um produto químico com ampla aplicabilidade obtido a partir da carbonilação do propeno. Ele é utilizado na fabricação de tintas, solventes e plastificantes (1).

Atualmente, a síntese de butanol e outros álcoois superiores a partir do etanol tem sido amplamente estudada. A principal motivação é a produção de éteres a partir desses álcoois. Esses éteres, de origem renovável, podem substituir o diesel com vantagens.

A reação de Guerbet é o mecanismo mais citado na literatura para a geração de álcoois superiores a partir do etanol. Ela envolve as seguintes etapas: desidrogenação do etanol, condensação aldólica do acetaldeído, desidratação e hidrogenação dos intermediários, resultando na formação de butanol. Esse conjunto de etapas se repete, levando à produção de álcoois mais pesados. É importante ressaltar

que um dos catalisadores mais empregados nessas reações é o óxido misto à base de magnésio e alumínio, ou seja, Mg(Al)O.

Cabe mencionar que trabalhos anteriores do nosso grupo, assim como de outros pesquisadores da área, apontam a desativação dos catalisadores como um fenômeno bastante relevante na síntese de álcoois superiores a partir do etanol. No entanto, até o momento, as causas dessa forte desativação ainda não estão claramente compreendidas.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é investigar a desativação de óxidos mistos de Mg(Al)O na síntese de butanol a partir do etanol.

Experimental

Preparo de catalisadores

A hidrotalcita de referência foi preparada por coprecipitação. Uma solução contendo os nitratos de Mg e

Al e outra contendo Na_2CO_3 e NaOH foram gotejadas em 200 mL de água deionizada sob agitação a 70°C . O pH da suspensão foi controlado e mantido igual a 9. Após a precipitação, a amostra foi filtrada, lavada e seca a 100°C por 12 h. O catalisador comercial utilizado nesse trabalho é o MG70 comercial (Sasol), composto por 70% em peso de Mg e 30% em peso de Al.

Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo operando à pressão atmosférica. Antes dos testes, o catalisador foi calcinado a 500°C por 14 h, com uma taxa de aquecimento de 10°Cmin^{-1} . Durante os testes catalíticos, o catalisador foi exposto a uma mistura reacional composta por 88% de N_2 e 12% de etanol em volume. O etanol foi introduzido no sistema a partir de um saturador, utilizando o N_2 como gás de arraste. A temperatura do saturador foi mantida a 35°C . Os testes catalíticos foram conduzidos sob as seguintes condições padrão: temperatura de reação de $250\text{--}400^\circ\text{C}$, massa de catalisador de 300 mg e vazão total de 25 mLmin^{-1} . Antes do início dos testes, o catalisador foi previamente oxidado a 500°C por 1 hora sob fluxo de ar (25 mLmin^{-1}). Após a reação, o catalisador foi resfriado sob fluxo de N_2 e a amostra foi armazenada para posterior caracterização.

O estudo da regeneração do catalisador MG70 foi realizado tratando-se a amostra, após 17 horas de reação, com fluxo de N_2 por 1 hora a 500°C . A reação foi retomada após o tratamento, nas mesmas condições iniciais (300°C e 25 mLmin^{-1} de mistura reacional).

Caracterizações

A área específica do catalisador foi medida pelo método BET utilizando o equipamento Micromeritics ASAP 2020. A amostra foi previamente seca a 100°C por 12 horas e submetida a vácuo a 350°C por 4 horas. A adsorção de N_2 foi realizada a -196°C .

A análise de fluorescência de raios X (FRX) foi realizada em um espectrômetro Bruker S8 Tiger.

As medidas de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Malvern Panalytical, modelo Empyrean, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$. As análises foram conduzidas na faixa de $2\theta = 10^\circ$ a 90° , com tempo de contagem de 2 s por passo e passo de $0,013^\circ\text{s}^{-1}$.

As análises térmicas (TGA) foram realizadas com o equipamento NETZSCH STA 409 PC/PG. Para essas análises, aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidos até 800°C , a uma taxa de aquecimento de 20°Cmin^{-1} , sob fluxo de ar (100 mLmin^{-1}).

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi conduzida utilizando um analisador Specs, modelo Phoibos 150. A fonte de raios X consistiu em um ânodo duplo não monocromático de Al ($1,48\text{ keV}$), com potência de 200 W. Os espectros foram adquiridos com

energia de passagem de 50 eV para o modo exploratório (Survey) e 20 eV para as regiões Mg 2p, Mg 2s, Al 2p, Al 2s, O 1s e C 1s. A pressão na câmara foi mantida na ordem de 10^{-9} mbar durante as análises.

As amostras foram caracterizadas também por espectroscopia no infravermelho (IV) - DRIFTS, utilizando um espectrômetro Bruker, modelo Invenio R, com resolução de 4 cm^{-1} e 256 scans. Inicialmente, as amostras foram pré-tratadas a 500°C por 30 min sob fluxo de ar sintético (20°Cmin^{-1} , 15 mLmin^{-1}). Posteriormente, o etanol foi adsorvido a 50°C por 30 min, seguido de purga com N_2 por 10 min. Em seguida, foi realizado o processo de termodesorção na temperatura de 50°C e coletado o espectro.

Resultados e Discussão

O catalisador MG70 comercial apresenta uma área específica de $171\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. Quanto à composição, os teores determinados por FRX de MgO e Al_2O_3 foram de 66% e 34%, m/m respectivamente, valores ligeiramente diferentes das proporções nominais de 70% e 30% m/m.

A Figura 1a mostra a conversão do etanol e a seletividade aos produtos em diferentes temperaturas para o catalisador MG70. Em temperaturas inferiores a 300°C , a conversão do etanol é muito baixa. Com o aumento da temperatura, a conversão aumenta como esperado, enquanto a seletividade para o butanol atinge um máximo de 59% a 300°C . Em baixas temperaturas, observam-se baixas seletividades para os compostos formados por desidratação (eteno e éter etílico). No entanto, com o aumento da temperatura, as seletividades para eteno e éter etílico também aumentam, conduzindo à diminuição da seletividade para o butanol.

Testes catalíticos conduzidos a 300°C em diferentes tempos de contato são apresentados na Figura 1b. À medida que o tempo de contato aumenta, tanto a conversão do etanol quanto a seletividade para n-butanol aumentam. No entanto, a seletividade para n-butanol diminui, enquanto a seletividade para éter etílico aumenta a partir de 0,03 min. As seletividades para eteno e hexanol permanecem muito baixas em toda a faixa de tempo de contato estudada.

Os resultados demonstram que altas seletividades para butanol são obtidas em temperaturas em torno de 300°C e tempos de contato 0,03 min.

A Figura 2 apresenta os dados de desempenho catalítico em função do tempo da reação (17 h). Os principais produtos identificados foram acetaldeído, butanol e éter etílico. Além desses produtos, foram detectados eteno, hexanol e traços de butenos, com seletividades variando entre 1% e 4%. Observa-se que o butanol é o principal produto da reação ao longo da reação.

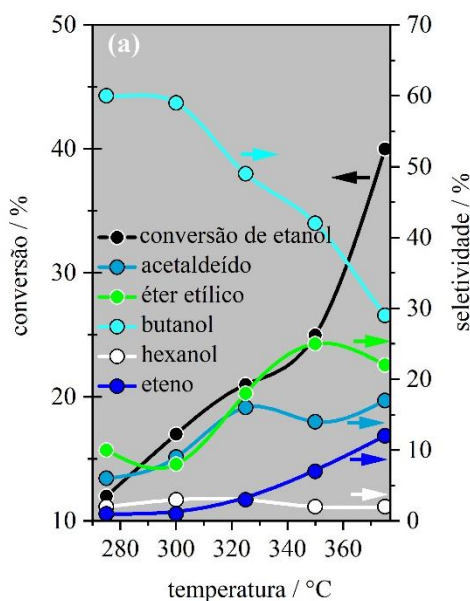


Figura 1a. Efeito da temperatura sobre o desempenho do catalisador MG70 na reação de geração do n-butanol a partir do etanol. Condições de reação: 25 mLmin⁻¹ de EtOH:N₂ = 12:88, 300 mg de catalisador e tempo de reação de 3h.

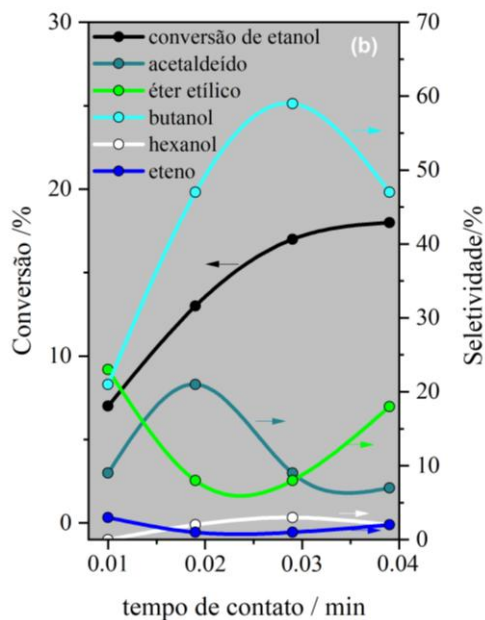


Figura 1b. Efeito do tempo de contato no desempenho do catalisador MG70 na reação de transformação de etanol em butanol. Condições de reação: 300°C, 25 mLmin⁻¹ de EtOH:N₂ = 12:88, diferentes massas de catalisador e tempo de reação de 3h.

A seletividade para álcoois (butanol e hexanol) diminui progressivamente com o tempo de reação. A seletividade a butanol foi de 78% para 62%, em 3 h de reação, e para 48%

em 17 horas de reação. Em contrapartida, a seletividade para acetaldeído e éter etílico aumentam ao longo do tempo de reação. Com o tempo, verifica-se uma queda na conversão do etanol ao longo da reação. A conversão inicial foi aproximadamente 40%, diminuindo ao longo da reação para 10%. Os resultados obtidos sugerem possíveis alterações na natureza dos sítios ativos do catalisador ao longo do tempo, possivelmente associadas a formação de espécies de baixa atividade e seletividade aos produtos de interesse. Estes resultados mostram que não só o número de sítios ativos diminui com o tempo, mas que eles se também se modificam quimicamente. É importante ressaltar que a desativação mais acentuada ocorre nas primeiras 3 horas de reação.

Visando estudar o processo de desativação do catalisador ao longo da reação, foram realizadas caracterizações no catalisador fresco (MG70) e após 3 horas de reação (MG70 PR).

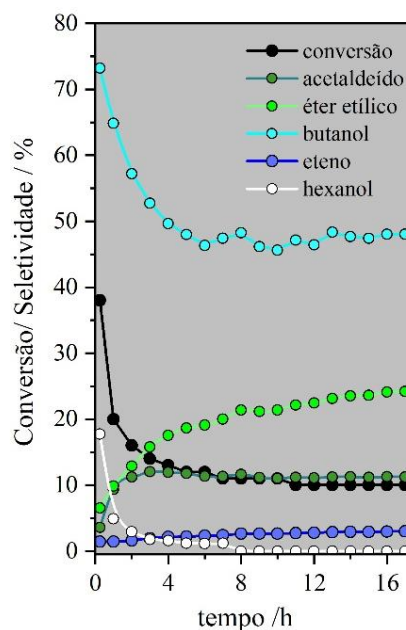


Figura 2. Desempenho catalítico do MG70 em função do tempo de reação. Condições de reação: 300°C, 25 mLmin⁻¹ de EtOH:N₂ = 12:88, 300 mg e tempo de reação de 17 h.

A Figura 3 mostra os difratogramas da amostra fresca e pós-reação. De acordo com os difratogramas, ambas as amostras exibiram reflexões características da fase cúbica de MgO (periclase). No entanto, para a amostra MG70 PR, observam-se reflexões adicionais que podem ser atribuídas à formação de uma estrutura do tipo hidrotalcita (periclase - ICSD 158103) e hidrotalcita (ICSD 81963).

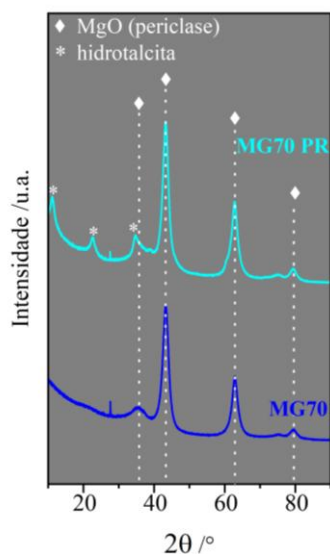


Figura 3. Difratoograma do catalisador MG70 fresco e MG70 PR (pós-reação).

O óxido MG70 é derivado da hidrotalcita a base de Mg e Al, um hidróxido duplo lamelar composto por camadas de Mg^{2+} e Al^{3+} intercaladas com ânions, geralmente carbonato e moléculas de H_2O . Esse precursor é amplamente utilizado na preparação de catalisadores devido à sua capacidade de formar óxidos mistos como por exemplo o $Mg(Al)O$ após a calcinação. Durante o citado processo, ocorre a decomposição da hidrotalcita, resultando em uma estrutura estável, homogênea e de elevada área específica.

A Figura 4 apresenta os perfis de DTA (Análise Térmica Diferencial) da análise TG (termogravimétrica) do catalisador fresco e pós-reação (MG70 PR). Visando uma análise comparativa foi adicionada à Figura 4 o perfil da hidrotalcita preparada previamente.

Observa-se que a amostra de hidrotalcita apresenta picos em torno de 200°C e 400°C, além de ombros a 90°C, 343°C e 534°C. Segundo a literatura (2-4), os picos abaixo de 250°C estão associados à evaporação da água retida entre as camadas da hidrotalcita e/ou à água fisissorvida, enquanto os máximos do perfil entre 300°C e 450°C estão relacionados à desidroxilação da estrutura e à liberação de CO_2 proveniente da decomposição dos ânions carbonato presentes nos espaços interlamelares.

Para o catalisador fresco MG70, foi observado um pico a 67°C com um ombro em 287°C. Observa-se que os perfis da hidrotalcita e do catalisador fresco são bastante distintos. Já a amostra pós-reação (MG70 PR) apresentou picos em 186°C, 356°C e 640°C, além de dois ombros em 67°C e 468°C. Comparando os perfis, observa-se que o catalisador MG70 PR apresenta um comportamento térmico semelhante ao da hidrotalcita, embora com deslocamento dos picos para temperaturas mais baixas. Esse resultado,

assim como o de DRX indicam a presença de hidrotalcita no catalisador após reação.

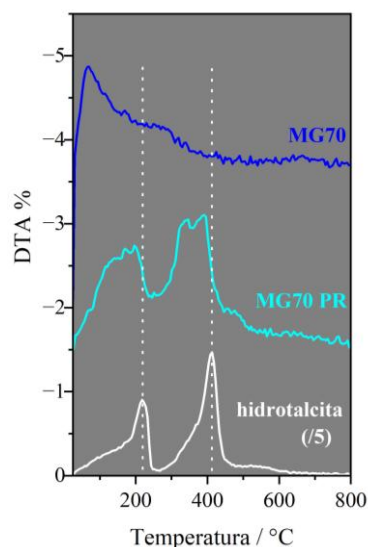


Figura 4. Curvas DTA do catalisador MG70 fresco, pós-reação MG70 PR e hidrotalcita.

O etanol foi utilizado como molécula sonda para o estudo das espécies superficiais adsorvidas nos catalisadores fresco e pós-reação, pois a superfície do catalisador é sensível a posição das espécies metóxi/etóxi adsorvidas (5). As análises foram realizadas por espectroscopia no infravermelho com reflexão difusa (DRIFTS) após a adsorção de etanol nas amostras.

Os espectros de DRIFTS da adsorção de etanol na região de 1300–1000 cm^{-1} são apresentados na Figura 5. O catalisador MG70 apresenta duas bandas largas em comprimento de ondas de 1098 e 1055 cm^{-1} , que, segundo a literatura, estão relacionadas às vibrações de dois tipos de espécies etóxido adsorvidas na superfície do material, correspondentes às vibrações $\nu(C-O)$ de espécies monodentada e bidentada, respectivamente (6,7). O catalisador pós-reação apresenta um espectro bastante distinto em relação ao catalisador fresco. As bandas, nesse caso, estão localizadas em comprimentos de onda menores do que as do catalisador fresco. A análise da referência de hidrotalcita mostra vibrações muito semelhantes às observadas no catalisador pós-reação. Vale salientar que esta é uma técnica de superfície. Então, pode-se verificar a formação de hidrotalcita na superfície do catalisador.

Mais uma vez, por meio dessa técnica de caracterização, assim como nas análises de DRX e TGA, observa-se a presença de hidrotalcita na superfície do catalisador pós-reação.

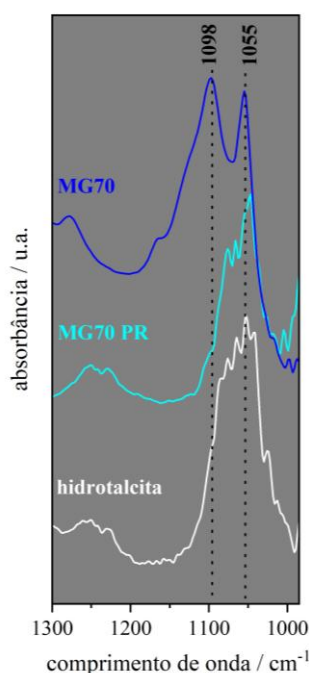


Figura 5. Espectros de DRIFTS da adsorção de etanol no catalisador MG70 fresco e pós-reação.

A Tabela 1 apresenta as energias de ligação de Mg (2p, 2s) e Al (2p, 2s), obtidas por meio da análise de XPS do catalisador fresco, do catalisador após a reação e da amostra de referência de hidrotalcita.

As energias de ligação do Mg e Al no catalisador MG70 estão relacionadas a Mg^{2+} em MgO e Al^{3+} no óxido misto (8). Já as energias de ligação obtidas para o catalisador pós-reação e para a hidrotalcita são iguais entre si, porém diferentes daquelas observadas no óxido MG70.

Esse resultado está em concordância com as demais técnicas aplicadas ao catalisador pós-reação, sugerindo a presença de hidrotalcita na superfície do material.

Tabela 1. Análise de XPS do catalisador fresco e pós-reação.

catalisador	BE (eV)				Mg/Al at%
	Mg 2p	Mg 2s	Al 2p	Al 2s	
MG70	49.8	88.6	74.4	119.1	3.0
MG70 PR	49.5	88.3	73.9	118.7	2.8
hidrotalcita	49.4	88.2	73.9	118.7	2.8

Todas as caracterizações realizadas no catalisador após a reação indicaram a presença de fases de hidrotalcita no material. Durante o processo reacional, especialmente na presença de água (subproduto das reações de desidratação) os óxidos mistos de Mg(Al)O podem sofrer reidratação e reestruturação parcial, levando à recristalização da hidrotalcita. Esse fenômeno aponta para alterações na estrutura superficial do catalisador ao longo do tempo

(Figuras 3, 4, 5 e Tabela 1), o que pode estar relacionado ao processo de desativação observado durante a conversão de etanol a butanol.

A avaliação da regeneração do catalisador é apresentada na Figura 6.

O catalisador pós-reação (após 3 horas) foi submetido a um tratamento térmico ($500^{\circ}C$, N_2 , 1 hora) e, em seguida, exposto novamente às condições reacionais, conforme descrito em detalhes na metodologia. O resultado mostrado na Figura 6 demonstra que um simples tratamento térmico com N_2 foi suficiente para regenerar o catalisador, visto que a conversão de etanol após a regeneração tem um valor próximo ao primeiro ponto de reação da amostra fresca. Esse resultado indica que os materiais formados durante a reação são facilmente decompostos durante o processo de regeneração.

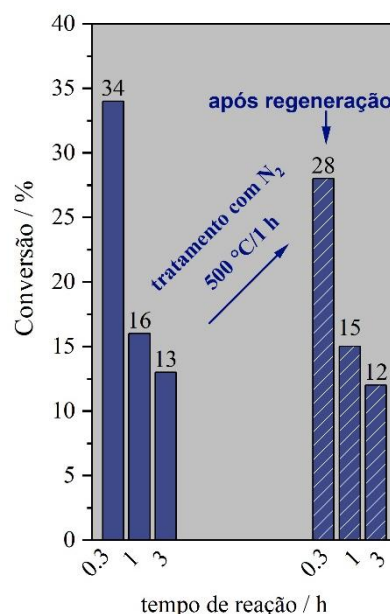


Figura 6. Regeneração do catalisador MG70 após desativação.

Conclusões

Neste trabalho foi possível avançar no entendimento da desativação de catalisadores de Mg(Al)O na síntese de butanol a partir de etanol. Através dos resultados obtidos, pela primeira vez foi possível observar a formação da fase hidrotalcita na superfície do catalisador, transformando sítios ativos para a síntese de Guerbet em sítios onde a reação possivelmente não acontece. Apesar disso, é viável regenerar o catalisador, decompondo a hidrotalcita e voltando à formulação original do catalisador. O grande desafio neste contexto é de fato impedir a formação da hidrotalcita durante a reação.

Agradecimentos

Agradecemos à Sasol por disponibilizar o catalisador comercial MG70, à Sinochem Petróleo Brasil LTDA e à Prio pelo financiamento desta pesquisa. À PUC-RIO pelas análises de XPS, ao CBPF pelas análises de DRX e à equipe técnica do LACAT do INT pelas demais análises.

Referências

1. J. Liu; Y. Li; L. Tan; Y. Guo, *Catal.* **2022**, *12*, 1170-1183.
2. E. Dahdah; J. Estephane; Y. Taleb; B. El Khoury; J. El Nakat; S. Aouad, *Sustain. Chem. Pharm.* **2021**, *22*, 100487-100495.
3. J. Nowicki; J. Lach; M. Organek; E. Sabura, *Appl. Catal. A: General*, **2016**, *524*, 17-24.
4. W. Xie; H. Peng; L. Chen, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **2006**, *246*, 24-32.
5. E. Finocchio; M. Daturi; C. Binet; J.C. Lavalley; G. Blanchard, *Catalysis Today* **1999** *52*, 53-63.
6. A. Yee; S.J. Morrison; H. Idriss, *J. Catal.* **1999**, *186*, 279-295.
7. M. Li; Z. Wu; S.H. Overbury, *J. Catal.* **2013**, *306*, 164-176.
8. J.S. Valente; E. Lima; J.A. Tolelo-Antonio; M.A. Cortes-Jacome; L.L. Rojas; R. Montiel; J. Prince, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 2089-2099.