

Conversão de etanol a álcoois C₄₊ utilizando catalisadores de Mg_xAl_y

Gabriele Freitas Martins¹, Maynara Lurriele de Alcântara Santos¹, Fabio Souza Toniolo¹, Henrique Poltronieri Pacheco¹

¹ Programa de Engenharia Química/COPPE/UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 21941-972, gmartins@peq.coppe.ufrj.br

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO – A conversão de etanol para produtos de maior valor agregado ganhou notoriedade nos últimos anos pois como uma plataforma química, diversos produtos de interesse comercial podem ser obtidos. Neste trabalho, buscou-se sintetizar catalisadores mistos de Mg e Al, dopados com Cu e Ru e estudar sua aplicação no beneficiamento de etanol. O material foi caracterizado por DRX, TPD-CO₂, TPD-NH₃, ICP-OES e DRX *operando* realizado no LNLS. O teste catalítico foi realizado em pressão atmosférica e 573 K. Os resultados das caracterizações mostraram que o material não sofre mudanças estruturais durante a reação e que a maneira de inserção do Cu na estrutura do material causa mudanças na seletividade do material. O catalisador Ru/MgAl (i) apresentou seletividade de 50 % para acetaldeído, 33% para butanol com conversão de etanol de 10%.

Palavras-chave: 1-butanol, beneficiamento de etanol, catálise heterogênea

ABSTRACT - The conversion of ethanol into higher value-added products has gained prominence in recent years, as ethanol serves as a chemical platform from which various commercially valuable products can be obtained. In this work, mixed Mg and Al catalysts doped with Cu and Ru were synthesized and evaluated for their application in ethanol upgrading. The material was characterized by XRD, CO₂-TPD, NH₃-TPD, ICP-OES, and operando XRD performed at LNLS. The catalytic test was carried out at atmospheric pressure and 573 K. Characterization results showed that the material does not undergo structural changes during the reaction, and that the method of Cu incorporation into the material's structure affects its selectivity. The Ru/MgAl (i) catalyst showed 50% selectivity to acetaldehyde, 33% to butanol, with an ethanol conversion of 10%.

Keywords: 1-butanol, ethanol upgrading, heterogeneous catalysis

Introdução

Esforços tem sido feitos para reduzir a dependência de matérias-primas fósseis e para a obtenção e utilização de fontes alternativas renováveis, tanto para o uso como combustível, como para a síntese de outros produtos químicos. O etanol obtido pela fermentação da biomassa ganha destaque nesse cenário e recebeu destaque nos estudos atuais. O beneficiamento do etanol ganhou destaque mundialmente devido a ampla gama de produtos de valor agregado que podem ser obtidos, sendo considerado uma plataforma química, dentre eles estão etileno, hidrogênio, 1-butanol, dietil éter e 1,3 butadieno (1-2).

Álcoois de cadeia C₄₊, com destaque para o butanol, são de grande interesse comercial: o butanol pode ser aplicado como solvente e na produção de outros químicos (éster e éteres), também como aditivo para combustíveis, onde possui vantagens sobre o etanol como sua maior densidade energética (26,7 MJ L⁻¹), menor corrosão e uma menor miscibilidade em água, devido a menor higroscopidade.

O mecanismo mais aceito na literatura para a obtenção desses álcoois é o acoplamento Guerbet, uma série complexa de reações, que envolve etapas em sequência de desidrogenação, condensação aldólica, desidratação e duas etapas de hidrogenação. O catalisador aplicado nesta reação

precisa ser multifuncional e ter sítios ativos para todas as etapas, então a escolha do catalisador é de extrema importância, pois é fundamental um equilíbrio entre acidez, basicidade e capacidade de desidrogenar o etanol. Desta maneira, o objetivo deste trabalho é a síntese, caracterização e aplicação de catalisadores em unidade de bancada para beneficiamento do etanol, utilizando óxidos mistos de magnésio e alumínio, derivados de hidrotalcita, dopados com Cu e Ru. Os metais foram escolhidos para promoverem a etapa de desidrogenação do etanol, etapa considerada lenta neste mecanismo (3-5).

Experimental

Preparação dos catalisadores

A síntese dos catalisadores foi realizada por coprecipitação a pH constante seguindo um método adaptado de Cuello-Penalosa (6). Três soluções foram preparadas: a solução 1 continha uma solução aquosa 1M de nitrato de Mg e Al em uma razão molar de Mg/Al de 3, a solução 2 era uma solução aquosa de Na₂CO₃ 0.5M e a solução 3 era uma solução aquosa de NaOH 2 M. A solução 2 foi aquecida a 333 K em um bêquer sob agitação magnética. Em seguida, com o auxílio do equipamento

Dosatec pH 1200 DM, um sistema dosador automático com controle de pH, a solução 1 foi adicionada gradualmente à solução 2, monitorando-se o pH e mantendo-o em 10 por meio da adição da solução de NaOH. Após a completa adição da solução de nitrato, a mistura foi mantida sob agitação magnética a 333 K por 30 min. Findado este tempo, o material foi levado a estufa a 333 K por 18 h para o processo de envelhecimento. Em seguida, o material foi filtrado e lavado com água deionizada até atingir pH 7. O material foi então seco durante a noite em mufla sob ar estático a 383 K, resultando em um material do tipo hidrotalcita. O material passou por tratamento térmico em mufla sob ar estático a 873 K por 6 h, com uma taxa de aquecimento de 1 K min⁻¹. A incorporação dos metais em fração mássica de 0,5 % foi realizada por meio de impregnação incipiente (Cu e Ru) e durante a coprecipitação (Cu). As amostras foram identificadas como MgAl para o suporte, CuMgAl (cp) para o material coprecipitado e com o sufixo *i* para os materiais impregnados, Cu/MgAl (*i*) e Ru/MgAl (*i*). Os catalisadores tiveram sua granulometria ajustada para o intervalo de 106 μ m - 180 μ m.

Avaliação catalítica

A caracterização dos catalisadores foi realizada com técnicas que incluem: difração de raios X (DRX), para detectar as fases presentes, com difratogramas coletados no intervalo $5^\circ < 2\theta < 90^\circ$ e passo de 0,05°; ICP-OES para determinação da composição química; fisissorção de N₂ a 77 K para determinar propriedades texturais como área específica, diâmetro médio e volume de poros, DRX *operando* com radiação síncrotron para identificar potenciais mudanças estruturais durante a reação, dessorção a temperatura programada de NH₃ e CO₂ (TPD NH₃ e CO₂) que foi conduzida com uma corrente de 60 mL·min⁻¹ de He a 20 K·min⁻¹, da temperatura ambiente a 1073 K, para quantificar os sítios ácidos e básicos do catalisador.

Avaliação catalítica

Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator de quartzo em formato de “U” de quartzo contendo 100 mg de catalisador, a 1 bar, nas temperaturas de 573 K. A corrente de alimentação consistia em He saturado com 5 % de etanol, fluindo a uma taxa de 25 cm³·min⁻¹ (GHSV = 0,25 cm³·mg⁻¹·min⁻¹). A corrente de saída do reator foi direcionada para um cromatógrafo Agilent 7890B com duas colunas. A primeira coluna era a PoraBOND Q (50 m 0,32 mm I.D) equipada com um detector de ionização por chama (FID) e uma coluna CARBOXEN 1010 (30 m 0,53 mm I.D) equipada com um detector de condutividade térmica (TCD). A corrente de saída do FID passava por um condensador antes de ser injetada no TCD, para analisar os produtos não voláteis. O processamento dos dados foi realizado no software Agilent Open Lab Control Panel.

Antes de cada reação os catalisadores foram submetidos a uma etapa de tratamento térmico para ativação. O catalisador MgAl foi aquecido com vazão de He (30 cm³ min⁻¹), em uma taxa de 10 K min⁻¹ até 773 K por 1 h e os demais catalisadores (Cu e Ru) sofreram um processo de redução *in situ*, com vazão de H₂ (30 cm³ min⁻¹), em uma taxa de 10 K min⁻¹ até 673 K por 1 h.

A conversão de etanol, a área molar corrigida dos produtos e a seletividade dos produtos foram calculadas seguindo as equações 2, 3 e 4, respectivamente:

$$X_{EtoH} (\%) = ((F_i - F_f)/F_i) \times 100$$

$$A_k = A_{ki}/(f_k \times MM_k)$$

$$S_k (\%) = n_k \times A_k / \sum (n_k \times A_k) \times 100$$

onde F_i e F_f representam as quantidades de etanol na entrada e na saída do reator, respectivamente, determinadas pela análise cromatográfica. A_k é a área molar corrigida, A_{ki} é a área mássica obtida pela análise cromatográfica, MM_k é a massa molar dos compostos e f_k é o fator resposta calculado para os produtos. S_k é a seletividade dos produtos na base de número de carbonos n_k em cada produto.

Resultados e Discussão

O difratograma da hidrotalcita precursora do óxido MgAl sintetizada neste trabalho é apresentado na Figuras 1 e apresenta picos característicos de materiais de estrutura lamelar tipo hidrotalcita, com picos intensos em 11.4° e 22.9° correspondentes aos planos 003 e 006, o que confirma que o precursor do catalisador formado foi uma hidrotalcita (7).

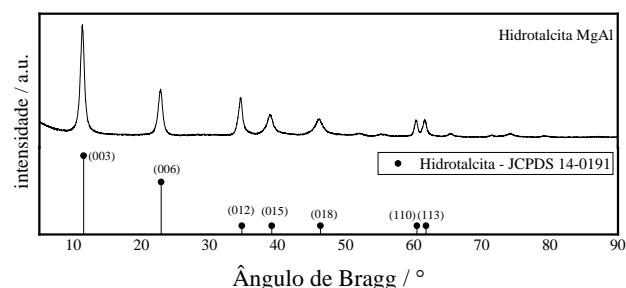


Figura 1. Difratograma da hidrotalcita MgAl. Padrão Hidrotalcita (JCPDS 14-0191).

Após o tratamento térmico, o difratograma dos catalisadores Figura 2 apresentaram picos de difração típicos da fase periclase do MgO (JCPDS 14-0191), sendo os mais intensos em 42.0° e 62.3°, que correspondem aos planos (200) e (220). Não foram observados picos de difração relativos a qualquer fase de Al presente na amostra, o que sugere que foi formada uma solução sólida em que o

Al está inserido na estrutura do MgO (6) ou que existe uma alta dispersão de espécies de Al_2O_3 na estrutura e nenhuma segregação de Al_2O_3 (8). Os catalisadores contendo Cu não apresentam nenhum pico relativo associados ao Cu ou CuO , o que sugere que as nanopartículas de Cu podem estar bem dispersas no material ou que estão abaixo do limite de detecção do aparelho.

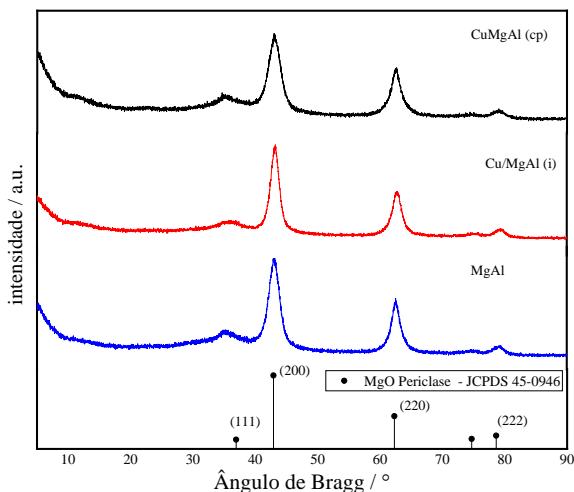


Figura 2. Difratograma dos catalisadores MgAl, CuMgAl (cp) e Cu/MgAl (i). Padrão MgO pericla (JCPDS 45-0946)

O difratograma do catalisador Ru/MgAl (i) (Figura 3) apresentou picos de difração em 28.0° , 35.0° e 54.0° , referentes aos planos (110), (111) e (211) de RuO_2 , o que mostra que a dispersão das nanopartículas não foi tão bem sucedida quanto a do material impregnado com Cu. O material apresentou um comportamento que pode ocorrer com materiais derivados de hidrotalcita, a presença de picos de difração referentes à fase óxida MgO e à fase hidrotalcita. Isso ocorre porque materiais derivados de hidrotalcita apresentam um fenômeno chamado efeito-memória, em que a presença de água e carbonatos pode regenerar parte da sua estrutura original de hidróxido (9).

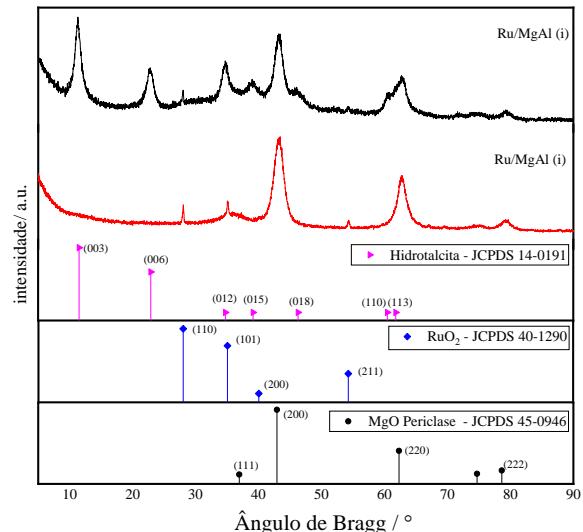


Figura 4. Difratograma do catalisador Ru/MgAl (i). Padrões Hidrotalcita (JCPDS 14-0191), RuO_2 (JCPDS 40-1290) e MgO Pericla (JCPDS 45-0946)

Os resultados de ICP-OES são apresentados na Tabela 1. O valor nominal esperado para a razão molar entre Mg e Al era de 3 e os resultados medidos mostram um pequeno desvio, que pode ser atribuída a diversos fatores, desde o processo de síntese até a imprecisões durante a técnica de caracterização. O equilíbrio termodinâmico entre os íons em solução e o sólido durante o processo da síntese por coprecipitação dos catalisadores também pode ter afetado o resultado, já que nem todos os íons presentes na fase líquida foram totalmente incorporados ao sólido obtido.

Tabela 1. Composição química dos catalisadores via análise ICP-OES

Catalisador	Mg:Al / mol	Cu / wt %	Ru/ wt%
MgAl	2.82 : 1.00	-	-
CuMgAl (cp)	2.58 : 1.00	0.3	-
Cu/MgAl (i)	2.71 : 1.00	0.4	-
Ru/MgAl (i)	2.78 : 1.00	-	0.7

Os resultados de fisssorção de N_2 são apresentados na Tabela 2. Os resultados desta análise indicam a formação de sólidos mesoporos, com tamanho médio de poro entre 15 nm e 18 nm.

Tabela 2. Área e porosidade dos catalisadores por fisssorção de N_2

Catalisador	Área específica BET / $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	Volume de poros BJH, adsorção / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	Volume de poros BJH, dessorção / $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
MgAl	224	0.97	1.15
CuMgAl (cp)	242	1.00	1.14
Cu/MgAl (i)	199	0.62	0.79
Ru/MgAl (i)	190	0.68	0.83

DRX *operando*

Os resultados de DRX operando do catalisador não impregnado confirmou a formação da fase cristalina MgO, típica de derivados de hidrotalcita, e demonstraram sua estabilidade estrutural durante a reação, sem variações na intensidade e posição dos picos.

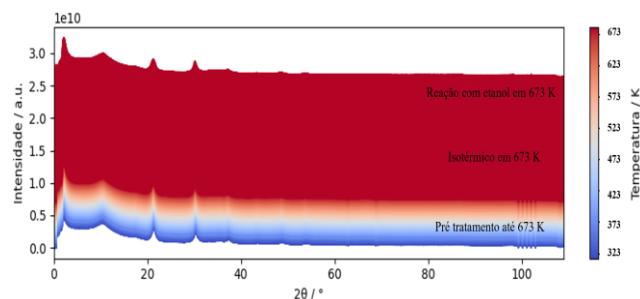


Figura 5. DRX *in situ* e *operando* do catalisador CuMgAl (cp)

Os resultados de TPD-CO₂ e TPD-NH₃ são apresentados na Tabela 3. Os resultados obtidos para o catalisador Ru/MgAl(i) mostram um aumento na densidade de sítios básicos e uma diminuição dos sítios ácidos. O resultado relativo aos sítios ácidos podem ser atribuídos a limitação de acessibilidade da molécula sonda devido a impedimento estérico pela deposição do metal e a interações de espécies de Ru e do suporte (10). O resultado relativo aos sítios básicos pode ter ocorrido por uma superestimação da quantidade de CO₂ dessorvida, que pode não ser apenas da molécula sonda utilizada e sim de espécies carbonato na estrutura, devido ao efeito memória do material, que foi observado nos resultados de DRX.

Tabela 3. Quantificação de sítios ácidos e básicos por TPD-CO₂ e TPD-NH₃

Catalisador	Densidade de sítios básicos / $\mu\text{mol}^2 \text{ g}^{-1}$	Densidade de sítios ácidos / $\mu\text{mol}^2 \text{ g}^{-1}$
MgAl	1.01	0.43
CuMgAl (cp)	0.86	0.36
Cu/MgAl (i)	0.89	0.35
Ru/MgAl (i)	1.30	0.35

Teste catalítico

A avaliação catalítica dos materiais mostrou a formação de diversos produtos, incluindo produtos da desidratação do etanol, que é competitiva com a desidrogenação, sendo os principais produtos encontrados, acetaldeído, dietil éter, etileno e BuOH, com altas temperaturas favorecendo a formação de produtos de desidratação, enquanto em baixas temperaturas a formação de BuOH foi favorecida. Os materiais com Cu revelaram diferenças significativas na distribuição dos produtos a depender do método de síntese

utilizada para a incorporação do Cu, mesmo apresentando valores de conversão próximos, em torno de 13 %. Em 573 K, o catalisador impregnado apresenta uma alta formação de acetaldeído (80 %) em detrimento da formação de BuOH (10 %), enquanto o catalisador coprecipitado apresenta 36 % de BuOH, 43 % de acetaldeído e uma formação de dietil éter de 12 %. O catalisador com Ru nas mesmas condições apresentou seletividade de 50 % para acetaldeído e 33 % para BuOH.

A utilização do Cu e Ru se mostrou eficaz em aumentar a quantidade de acetaldeído produzido, visto que ambos os metais são bons agentes desidrogenantes. O catalisador Cu/MgAl (cp) apresentou a presença de uma pequena quantidade de 1-hexanol e 2-etyl-1-butanol, produtos de acoplamento do 1-butanol.

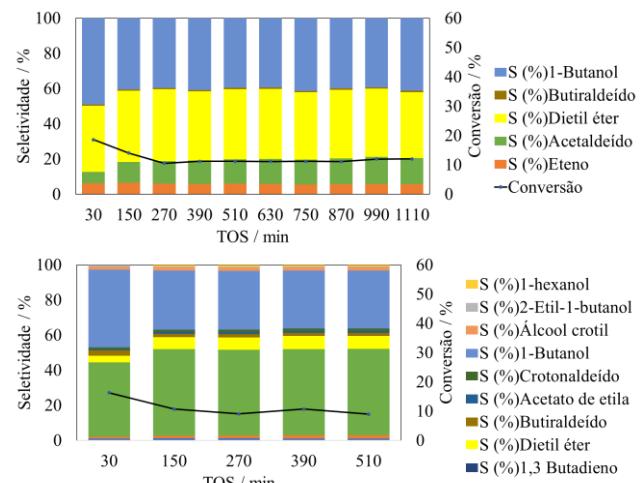


Figura 6. Resultados dos testes catalíticos catalisador MgAl (cima) e Ru/MgAl (i)

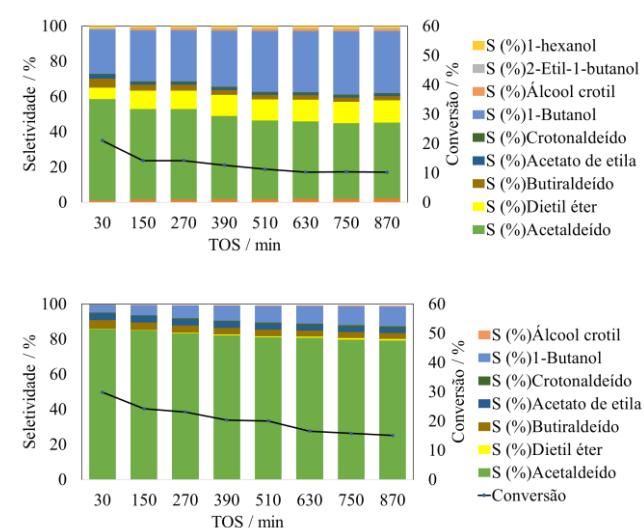


Figura 7. Resultados dos testes catalíticos catalisador CuMgAl(cp) (cima) e Cu/MgAl (i)

Conclusões

Os materiais com Cu revelaram diferenças significativas na distribuição dos produtos a depender do método de síntese utilizada para a incorporação do Cu, mesmo apresentando valores de conversão próximos, em torno de 13 %. O catalisador com Ru nas mesmas condições apresentou seletividade de 50 % para acetaldeído e 33 % para butanol. A análise de DRX operando realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) demonstrou a estabilidade estrutural durante a reação, sem variações na intensidade e posição dos picos

Agradecimentos

Esse trabalho foi apoiado e financiado pela CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

Referências

1. N.M. Eagan *et al*, *Nature Reviews Chemistry*. **2019**, 3, 223–249
2. T. Riitonen *et al*, *Advances in Chemical Engineering*. **2013**, 42, 1–73 (2013).
3. D. Gabriëls *et al*, *Catalysis Science and Technology*, 2015, 5, 3876–3902
4. J.T. Kozlowski; R. J. Davis *ACS Catalysis*. **2013**, 3, 1588–1600
5. K. K. Ramasamy *et al*. *Catalysis Today*. **2016**, 269, 82–87
6. P.A. Cuello-Penaloza *et al*. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2022**, 304
7. J. Mück *et al*, *Applied Catalysis A: General*. **2021**, 626
8. M. León; E. Diáz; S. Ordóñez, *Catalysis Today*. **2011**, 164, 436–442
9. A. Ballarini *et al*, *International Journal of Hydrogen Energy*. **2013**, 38, 15128–15139
10. H.P. Pacheco *et al*, *Top Catal.* **2019**, 62, 894–907