

Mg/Al mixed oxides doped with La³⁺ and Cu²⁺ as catalyst for ethanol supercritical Guerbet reactions.

Olavo M. Perrone¹ (PG), Marcos R. Siqueira¹ (PG), Jéssika S. Rossi¹ (PG), Matheus H. Toneti (IC) Mauricio Boscolo¹ (PQ)
boscolo@ibilce.unesp.br

¹Laboratório de Sucroquímica e Química Analítica - (IBILCE/UNESP) - São José do Rio Preto, SP.

Palavras Chave: Catálise Heterogênea, hidrotalcita, reforma, reação de guerbet, biorrefinaria, alcoolquímica.

Abstract

Catalysts oxides derivate from hydrotalcites (HT) after calcination at 450°C for ethanol reform and simultaneous Guerbet reactions under supercritical conditions were prepared by co-precipitation with addition of Cu²⁺ and La³⁺.

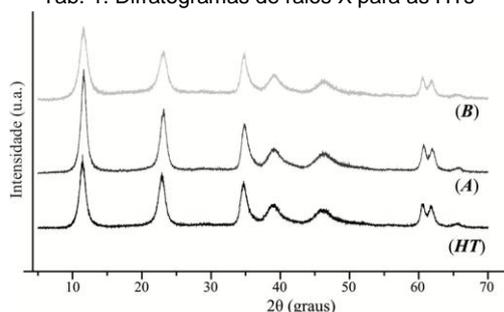
Introdução

Hidrotalcitas são hidróxidos de camada dupla (HDL) formados pela coprecipitação de íons M²⁺ e M³⁺ em pH alcalino (9–10) e têm fórmula genérica [Mg²⁺_{1-x}Al³⁺_x(OH)₂]^{x+}Aⁿ⁻_{x/n}.mH₂O¹. Com a finalidade de controlar o caráter ácido e alcalino dos sítios catalíticos de seus óxidos derivados bem como modificações estruturais, íons metálicos modificadores foram adicionados a fim de substituir parcialmente Mg²⁺ por Cu²⁺ e/ou substituir o Al³⁺ por La³⁺ formando assim óxidos com diferentes propriedades catalíticas. Os materiais foram caracterizados por FTIR, XRD e BET. O íon La³⁺ (1,061Å) tem grande raio em relação ao do Al³⁺ (0,535Å), afetando o grau de desordem da estrutura enquanto que Cu²⁺ tem sido relatado como eficiente elemento na reforma do etanol². A reação de Guerbet é uma reação aldólica que ocorre em altas temperaturas e em condições catalíticas e o principal produto é o *n*-butanol. Modificações do catalisador com La levou a formação de hexan-1-ol. A quantificação dos produtos foi feita por GC-MS.

Resultados e Discussão

Óxidos derivados de hidrotalcitas com razão Mg/Al=3:1 modificadas com (A) Cu_{10%} e (B) Cu_{10%}La_{1%} foram utilizados como catalisadores para reforma de etanol. Resultados de XRD (Fig. 1) indicam que a inserção de Cu²⁺ e La³⁺ não alterou a estrutura típica de HTs.

Tab. 1. Difratogramas de raios X para as HTs



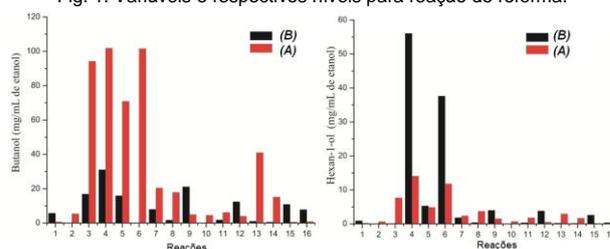
Para este fim, foi utilizado planejamento fatorial completo do tipo 2K com as variáveis descritas na Tab. 1, com 16 reações para cada catalisador (Fig. 2).

Tab. 1. Variáveis e respectivos níveis para reação de reforma.

| Variável | Nível 1 (+) | Nível 2 (-) |
|----------------------------|--------------|-------------|
| Carga de catalisador (mg) | 100 | 30 |
| Tempo de reação (h) | 5 | 2 |
| Temperatura de reação (°C) | 320 | 280 |
| Hidratação do etanol | 5% hidratado | anidro |

Nas reações com maior carga de catalisador e maior tempo de reação (reações 3; 4; 5 e 6) obteve-se maiores quantidades do butanol e hexan-1-ol. O catalisador **A** foi mais efetivo para formação de butanol, enquanto que o catalisador **B** foi mais eficaz na produção de hexan-1-ol.

Fig. 1. Variáveis e respectivos níveis para reação de reforma.



A predominância pela formação de hexan-a-ol pelo catalisador **B** pode estar relacionada com as modificações provocadas na estrutura do óxido devido ao maior raio iônico do lantânio e ao aumento da quantidade de sítios alcalinos³, além do aumento de 12% da área superficial (193±3 m²/g) em relação ao catalisador **A**.

Conclusões

A adição de 1% de íons La³⁺ na estrutura da hidrotalcita modificada com 10% de íons Cu²⁺ produziu proporcional atividade catalítica favorável a produção de hexan-1-ol em quanto que sem os íons La³⁺ a predominância é para a formação de butanol.

Agradecimentos

À FAPESP (Processos 2013/23886-4 e 2015/11588-4)

¹Wan, D.; Liu, Y.; Xiao, S.; Chen, J.; Zhang, J. *Physic. Eng. Aspects*, v. 469, p. 307–314, 2015.

²Hosoglu, F.; Faye, J.; Mareseanu, K.; et al. *AppliedCatalysis A: General*, p. 1–9, 2014.

³León, M.; Díaz, E.; Ordóñez, S. *Catal. Today*, v. 164, n. 1, p. 436–442, 2011.