

# Mixed Mg/Al oxides modified with $\text{Cu}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ as catalysts for supercritical ethanol reform.

Marcos R. Siqueira<sup>1</sup> (PG), Olavo M. Perrone<sup>1</sup> (PG), Jessika, S. Rossi (PQ), Matheus H. Toneti (IC), Mauricio Boscolo<sup>1</sup> (PQ)\*

\*boscolo@ibilce.unesp.br

Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas – IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto -SP

Palavras Chave: Óxidos de metais mistos, titânio, catalisador, reforma do etanol.

## Abstract

This work concerns on the synthesis and characterization of solid catalysts for ethanol reforming and the simultaneous aldol condensation reactions. The knowledge of selectivity of different catalysts is important to modulate the products from the dehydrogenation of ethanol reaction, as higher chain alcohols and others intermediary compounds for the chemical industry.

## Introdução

Óxidos de metais mistos derivados de hidrotalcitas ( $[\text{M}_1^{+2}\text{M}_2^{+3}(\text{OH})_2]^{x+}\text{A}_x^{n-}\cdot m$ ) modificadas com  $\text{Cu}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  são utilizados como catalisadores heterogêneos visando investigar novas propriedades catalíticas para a reforma de etanol. É conhecido que no processo de reforma do etanol em condições supercríticas ocorrem reações paralelas, principalmente condensações aldólicas, que dão origem a diferentes compostos (Reação de Guerbet), como álcoois superiores, aldeídos e ésteres<sup>1</sup>. Foram sintetizadas duas formulações de hidrotalcitas contendo (A)Cu10%; e (B)Cu10%/Ti5% calcinadas a 450°C. As reações de reforma do etanol foram conduzidas com planejamento experimental 2<sup>k</sup> variando massa do catalisador (30 e 100 mg), tempo de reação (2 e 5 h), temperatura (280 e 320 °C) e hidratação do etanol (anidro e 5%). Foram avaliados os parâmetros de conversão de etanol (%) e Reforma (mL), mensurados como a quantidade de etanol convertido a produtos e quantidade de gás formado durante a reação.

## Resultados e Discussão

Na Figura 1 foi avaliada a correlação, fator que representa o grau de associação entre as variáveis. Como pode ser observada a conversão do etanol (Figura 1-Azul) quanto maior a massa e o tempo, maior conversão do etanol. Para a temperatura e hidratação o perfil é distinto entre as amostras. Em relação à reforma (Figura 1-Vermelha), apenas a

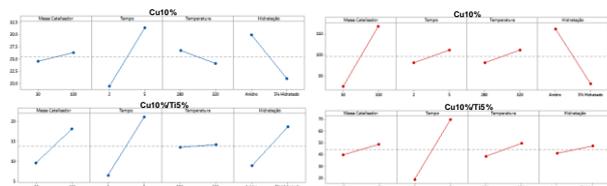


Figura 1. Correlação entre as variáveis "Massa do catalisador", "Tempo de Reação", "Temperatura" e "hidratação do etanol" em relação a Taxa de conversão (%) (Azul) e Reforma (mL) (Vermelho).

39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química: Criar e Empreender

hidratação do etanol na amostra afeta negativamente a reforma do etanol.

Após esses testes foi realizada a determinação dos 10 compostos intermediários mais abundantes (Figura 2). Como pode ser observado, o perfil de produção de compostos intermediários muda com a

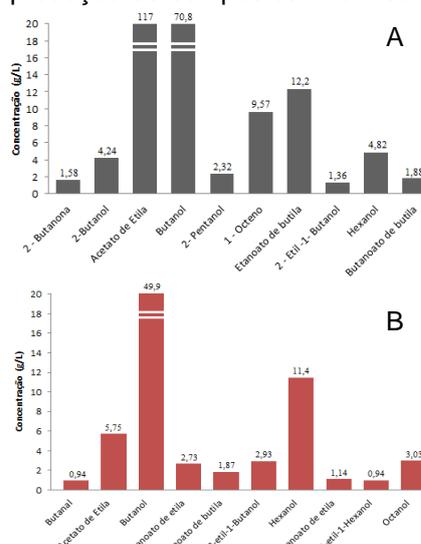


Figura 2. Perfil da produção de compostos durante a reforma de etanol – (A) Catalisador apenas com Cobre (10%) e (B) Catalisador contendo Cobre (10%) + Titânio (5%)

inclusão de  $\text{Ti}^{4+}$  na amostra. Na amostra (A) o composto majoritário foi o acetato de etila (117 g/L), porém na amostra (B) tal foi o Butanol (49,9 g/L). Em relação ao Hexanol a amostra (B) supera a (A) em 57%.

Em relação à classe dos compostos formados há maior preferência de formação de ésteres na amostra (B) do que na amostra (A).

Outro ponto que merece atenção é o surgimento de compostos na amostra (B) que não aparecem na amostra (A), tais como Butanol, Hexanoato de etila e Octanol.

## Conclusão

Os dados indicam que é possível a síntese de catalisadores funcionais para a Reforma do etanol, com resultados expressivos para a Reação de Guerbet. O catalisador contendo  $\text{Ti}^{4+}$  se mostra seletivo para a produção de butanol em relação ao acetato de etila, como também para a produção de outros compostos de cadeia superior.

## Agradecimentos

FAPESP, FAPERP e PROPG pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> GHAFFAR, S.H., FAN, M. Biomass and Bioenergy. v. 57. 2013. 264–279.

<sup>2</sup> BAI, W.; JIA, G. Inorganica Chimica Acta, v 431. 2015. 234–241.