

REAÇÕES DE ETANOL SOBRE HIDROTALCITAS Mg/Al/Cr

Maria Elia Cabrera Navarrete e Renato Sprung

Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Departamento de Processos Químicos
Cidade Universitária Zeferino Vaz, s/n, Campinas, SP, Brasil, CEP: 13081-970, Fax: (019) 3788-3965 mail:
rsprung@feq.unicamp.br

Resumo

Estudo-se o efeito da substituição parcial e total de alumínio por cromo em hidrotalcitas Mg/Al calcinadas a 500 e 650°C sobre as conversões e seletividades dos produtos resultantes das reações de etanol a 350°C. A introdução de cromo aumenta a conversão total e a taxa global de consumo de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas a 650°C; o efeito é menos significativo para os materiais calcinados a 500°C. Os produtos principais das reações foram identificados como acetaldeído, n-butanol, éter etílico e etileno, e pequenas quantidades de crotonaldeído, butiraldeído e acetato de etila. A substituição de alumínio por cromo reduz drasticamente a formação de éter etílico e aumenta, paralelamente, o rendimento de acetaldeído. O rendimento de n-butanol aumenta de cerca de 30% para 50%, quando 10% do alumínio da hidrotalcita é substituído por cromo, e depois se reduz com o aumento do teor de cromo. Na ausência de cromo, o produto de maior rendimento, cerca de 70%, é o acetaldeído. O rendimento de etileno varia pouco com a introdução de cromo nas hidrotalcitas.

Palavra chave: hidrotalcitas MgAlCr, etanol, catálise

Introdução

Estudos das reações de etanol sobre diversos materiais catalíticos tem sido realizados continuamente pela importância de etanol em vários processos industriais e pela sua utilidade para estudos fundamentais de superfície de óxidos de metais (1). Atualmente no Brasil, o etanol é utilizado em automóveis como combustível, no consumo doméstico, nas indústrias químicas, farmacêuticas e de bebidas. Existem diversos produtos químicos que podem ser obtidos do etanol como o etileno, dicloroetano, acetaldeído, éter etílico, acetato de etila, crotonaldeído, butanol, ácido acético. Em particular o etanol é utilizado para a produção de n-butanol, que é muito utilizado na indústria de plastificantes (2). Neste caso, tem-se como intermediários acetaldeído e crotonaldeído. A condensação de álcoois também pode ser efetuada numa única etapa utilizando catalisadores básicos (3).

Materiais tipo hidrotalcita $Mg^{2+}_{1-x} Al^{3+}_x(OH)_2(CO_3^{n-})_{x/n} yH_2O$, conhecidos também como argilas aniônicas ou hidroxicarbonatos lamelares, são muito utilizados como precursores para a preparação de catalisadores básicos. A calcinação resulta em uma solução de óxidos de metais (4,5,6). O caráter básico pode ser variado por modificações da razão molar de cátions Mg/Al (7). Di Cosimo et al (8) reportaram resultados de conversão de etanol sobre hidrotalcitas MgAl calcinadas; foram obtidas quantidades apreciáveis de n-butanol, éter etílico e acetaldeído, além de quantidades menores de

etileno. Alumina resulta em conversões maiores, mas com predominância de etileno e éter etílico. A conversão sobre óxido de magnésio é bem menor do que a sobre as hidrotalcitas calcinadas, sendo o etanol convertido basicamente em acetaldeído e n-butanol.

Resultados semelhantes foram obtidos por Villanueva e Sprung (9). A temperatura de 350°C e utilizando hidrotalcitas calcinadas, cerca de 50% do etanol convertido resultou em éter etílico, 25% em n-butanol, e o restante em quantidades equivalentes de acetaldeído e etileno. Nas mesmas condições, a conversão sobre alumina foi bastante superior, rendendo 90% de etileno e apenas 10% de éter etílico. Sobre óxido de magnésio, foram observados apenas traços de acetaldeído. A presença simultânea de magnésio e alumínio na hidrotalcita calcinada favorece reações de condensação, em especial a desidratação em éter etílico.

Catalisadores que contêm óxido de cromo(III) são ativos em reações de desidrogenação (10,11). Parentis et al (11) mostraram que a desidrogenação de etanol em acetaldeído a 320°C está relacionada a íons Cr(III) presentes na superfície da sílica, que foi usado como suporte. A seletividade foi de 70%, observando-se também etileno entre os produtos.

A condensação de etanol em n-butanol envolve etapas de condensação aldólica (12). Visto que o cromo é ativo para a desidrogenação do etanol, a sua presença em hidrotalcita MgAl calcinadas poderia favorecer a formação de n-butanol. O objetivo deste trabalho foi o de verificar a influência da substituição parcial e total de cromo por alumínio

na hidrotalcita MgAl sobre a conversão de etanol e a distribuição de produtos obtida.

Metodologia

A síntese e calcinação de hidrotalcitas MgAlCr, bem como a sua caracterização, é reportada em outro trabalho (13). Foram utilizadas hidrotalcitas MgAlCr calcinadas a temperaturas de 500 e 650°C. A Tabela 1 mostra as áreas superficiais BET destes materiais. Na identificação da amostra, por exemplo HT20Cr500, HT refere-se à hidrotalcita, o número 20Cr à percentagem de cromo no total de íons trivalentes alumínio e cromo e 500 à temperatura de calcinação. A relação $(Cr + Al)/(Mg + Al + Cr)$ utilizada na síntese é a mesma em todas as amostras e igual a 0,334.

Difratogramas de Raios-X mostraram que a amostra HT100Cr500 é composta de cromato e óxido de magnésio e a amostra HT100Cr650, de cromita e óxido de magnésio. Os demais materiais apresentaram difratogramas típicos de uma estrutura de óxido de magnésio pobremente cristalina, usualmente identificado como óxido misto.

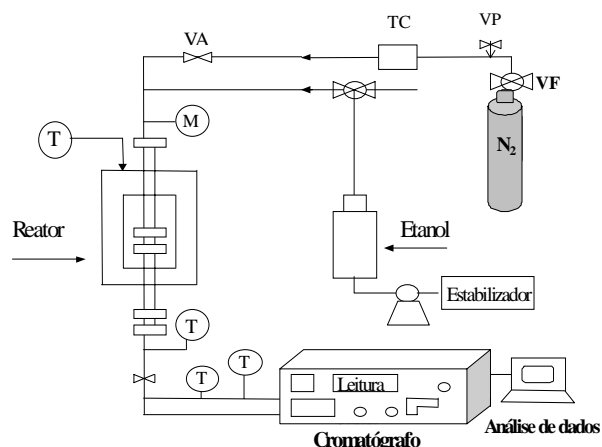
Tabela 1. Nomenclatura e Área BET das hidrotalcitas calcinadas (m²/g)

Amostra	Área BET	Amostra	Área BET
HT0Cr500	307,89	HT0Cr650	300,20
HT10Cr500	358,78	HT10Cr650	283,79
HT20Cr500	382,35	HT20Cr650	273,86
HT50Cr650	373,99	HT50Cr500	236,85
HT100Cr500	210,69	HT100Cr650	89,99

Os testes catalíticos foram realizados em um microreator tubular de leito fixo contendo 0,5 g de hidrotalcita calcinada, operado a 350°C e pressão atmosférica com uma alimentação de 2,27g/h de etanol diluído em uma corrente de nitrogênio, mantendo a relação molar N₂/Etanol igual a 2. A identificação de produtos de reação foi realizada num cromatógrafo a gás modelo C.G.35 acoplado diretamente ao sistema, utilizando H₂ como gás de arraste e uma coluna empacotada Porapak Q de aço inoxidável de 2 m de comprimento.

A Figura 1 apresenta o fluxograma da instalação experimental de testes catalíticos. Com fluxo de nitrogênio pelo reator, o sistema foi aquecido até a temperatura de 150°C, na qual foi mantido por uma hora para facilitar a retirada de umidade, e depois aquecido a 400°C, temperatura na qual foi mantido por mais uma hora para a limpeza do catalisador. A seguir foi feita a redução da temperatura do reator para 350°C e, após a estabilização do sistema, foi

iniciada a alimentação de etanol. As análises cromatográficas da massa reacional foram feitas ao longo de três horas e iniciadas 25 minutos após o início da alimentação do etanol. Após cada teste de reação, o catalisador foi submetido a análise de difração de raios-X pelo método do pó, utilizando um difratômetro marca Philips modelo X'Pert PW3050, com filtro de níquel e radiação CuK α .



VA= Válvula Agulha
 VP= Válvula Reguladora de Pressão
 TC= Tubo Capilar com Medida de Queda de Pressão
 M = Manômetro
 T = Termopares

Fig 1. Fluxograma da instalação experimental

A conversão total de etanol foi calculada a partir de:

$$X_{\text{total}} = \left(\frac{\text{moles de etanol consumidos}}{\text{moles de etanol alimentados}} \right) \times 100$$

O rendimento global do componente i é definido como:

$$\eta_i = \left(\frac{\text{moles de etanol consumidos para formar o produto i}}{\text{total de moles de etanol consumidos}} \right) \times 100$$

Resultados e Discussão

A Figura 2 mostra que a conversão total de etanol e as conversões parciais de etanol em produtos sobre a amostra HT50Cr500 ao longo de 210 minutos de operação do reator. Esta amostra tem 50% do alumínio substituído por cromo e foi calcinada a 500°C. A figura mostra a formação de butanol, acetaldeído, éter e outros. Em "outros"

estão incluídos etileno, acetato de etila, butiraldeído e crotonaldeído. A conversão total sofre uma leve redução ao longo do tempo de operação do reator. Este comportamento é seguido pela conversão parcial de etanol em todos os produtos, com exceção do acetaldeído, cuja formação se mantém inalterada. Após o teste foi percebido um escurecimento do catalisador na região de entrada do leito, indicando depósitos de produtos condensados possivelmente insaturados. Nesta região ainda existe pouco hidrogênio, que se forma ao longo do reator, e pode ser a causa dos depósitos. Qualitativamente, as mesmas observações foram efetuadas nos testes catalíticos com os demais materiais calcinados a 500°C. No entanto, as reduções das conversões e a massa de catalisador escurecida por depósitos aumentam com o aumento do teor de cromo nas amostras. A conversão de etanol em acetaldeído é constante ao longo do tempo de operação do reator em cada teste.

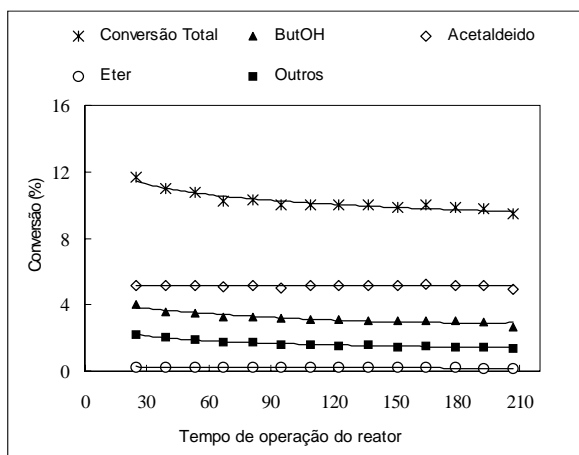


Fig 2. Conversões totais e parciais em função de tempo de reação do reator para a hidrotalcita HT50Cr calcinada a 500°C.

A Figura 3 mostra as conversões totais e parciais de etanol para o material HT50Cr650 com 50% de cromo substituído por alumínio calcinado a 650°C. A comparação com a Figura 2 permite ver o efeito da temperatura de calcinação sobre os resultados. Os produtos formados nos dois experimentos são os mesmos. No entanto as reduções nas conversões ao longo do tempo de operação do reator são menos pronunciadas do que no caso do material calcinado a 500°C. Da mesma forma, a quantidade de catalisador escurecida na entrada do leito é também menor que para o material calcinado a 500°C. O mesmo comportamento foi observado para os demais materiais calcinados a 650°C. Para

esta temperatura de calcinação, a redução das conversões ao longo do tempo e os depósitos na entrada do leito aumentam com o aumento do teor de cromo. O efeito do aumento da temperatura de calcinação sugere que os sólidos tem uma distribuição de sítios mais uniforme quando calcinados na temperatura mais elevada.

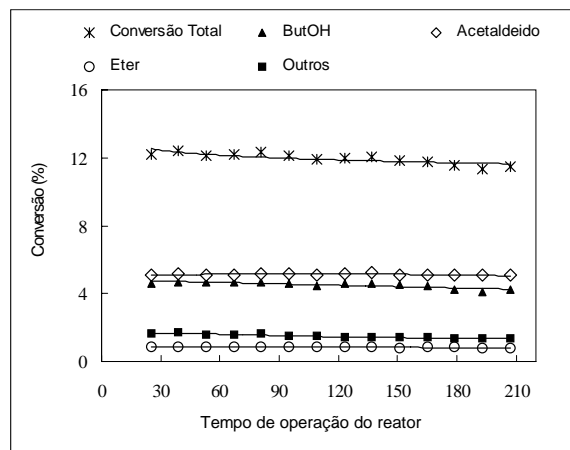


Fig 3. Conversões totais e parciais em função de tempo de reação do reator para a hidrotalcita HT50Cr calcinada a 650°C.

Difratogramas de raios X dos materiais após os testes catalíticos foram idênticos aos dos obtidos antes dos testes, com exceção da amostra HT100Cr500. Os difratogramas deste material, antes e depois do teste catalítico é apresentado na Figura 4.

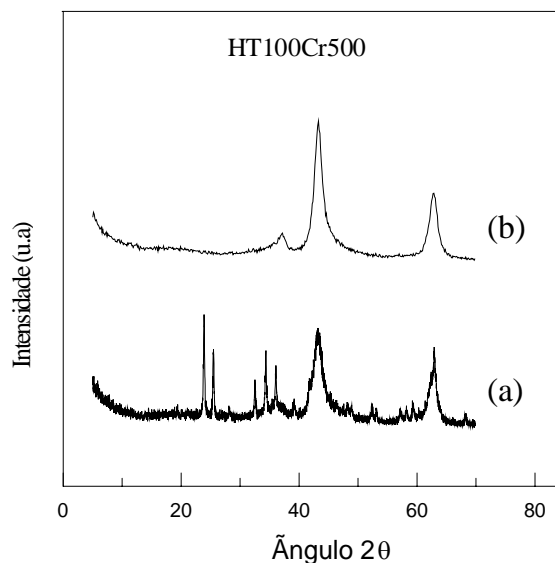


Fig 4. Difratogramas de raios X da hidrotalcita HT100Cr calcinada a 500°C antes e depois do teste catalítico.

O difratograma antes de se efetuar o teste catalítico, Figura 4(a), mostra claramente as reflexões correspondentes a uma fase de cromato de magnésio ($MgCrO_4$) e outra de óxido de magnésio. Depois do teste catalítico, Figura 4(b), o cromato não foi mais detectado, restando apenas uma fase com estrutura de óxido de magnésio semelhante aos demais compostos. Isto demonstra que o cromo (VI) presente no cromato foi reduzido para cromo (III) durante a reação, possivelmente pelo H_2 formado no sistema.

A Figura 5 apresenta as conversões totais de etanol calculadas após três horas de operação do reator para todos os materiais catalíticos testados. Observa-se imediatamente que as conversões totais sobre os materiais calcinados a $650^\circ C$ são maiores do que as sobre os materiais calcinados a $500^\circ C$, com exceção da amostra com 100% de substituição de alumínio por cromo HT100Cr. Para esta amostra existe uma redução muito grande da área superficial com o aumento da temperatura de calcinação, conforme mostrado na Tabela 1, de 211 para $90\text{ m}^2/g$. O menor efeito do aumento da temperatura de calcinação é observado para o material que não contém cromo, HT0Cr. A maior conversão foi obtida para o material HT10Cr, que tem apenas 10% de alumínio substituído por cromo, HT10Cr.

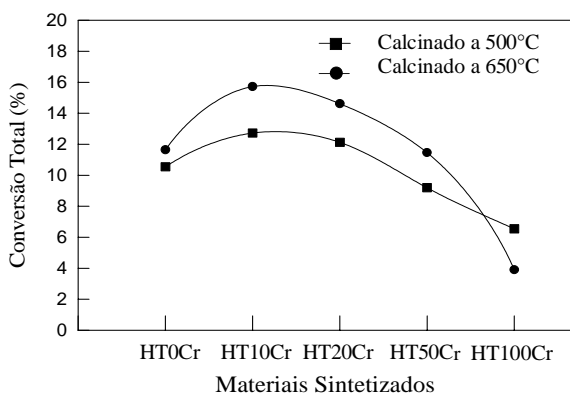


Fig 5. Conversões totais de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas na temperatura de 500 e $650^\circ C$.

A Figura 6 mostra as taxas médias globais de conversão de etanol calculadas por unidade de área superficial, utilizando as áreas BET apresentadas na Tabela 1. A Figura mostra que as taxas médias são maiores para todos os materiais calcinados a $650^\circ C$, incluindo o material HT100Cr. O menor efeito do aumento da temperatura de calcinação sobre a taxa é para o material sem cromo. Para os materiais calcinados a $650^\circ C$, a substituição de cromo por alumínio, independente da proporção, resulta num aumento da taxa média.

A taxa é máxima para o material com 10% de alumínio substituído por cromo, embora a redução com o aumento do teor de cromo não seja muito significativa. Para os materiais calcinados a $500^\circ C$, a taxa pouco se altera com a introdução de cromo.

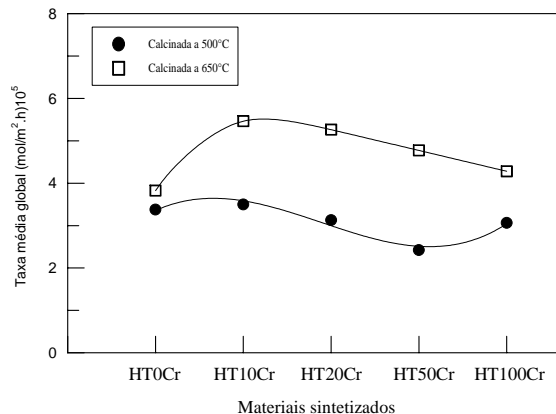


Fig 6. Taxas médias globais de conversão de etanol sobre hidrotalcitas calcinadas.

A Figura 7 apresenta os rendimentos globais dos produtos das reações de etanol para os materiais calcinados a $500^\circ C$. Éter etílico, n-butanol, acetaldeído e etileno são os principais produtos das reações. Em menor proporção, tem-se acetato de etila, butiraldeído e crotonaldeído. Com exceção de acetato de etileno e etileno, os demais são produtos de condensação. Acetato de etila é o único produto efetivamente resultante da adição de cromo à hidrotalcita, mas o seu rendimento não é significativo. Crotonaldeído e butiraldeído, embora de rendimentos pequenos, fazem parte da rota de condensação aldólica junto com o n-butanol; todos estes produtos requerem a formação de ligações C-C, favorecida sobre óxidos básicos. Éter etílico e etileno são produtos típicos de catalisadores ácidos e requerem a quebra de uma ligação C-O. Finalmente, o acetaldeído é produto de desidrogenação.

A substituição de alumínio por cromo em proporções crescentes nas hidrotalcitas tem dois efeitos muito significativos: o aumento contínuo do rendimento de acetaldeído de cerca de 8% até 62% e a redução contínua do rendimento de éter etílico de 53% para zero%. O rendimento de n-butanol aumenta de 28 para 48% com a substituição de apenas 10% do alumínio por cromo, mas a seguir decresce continuamente com o aumento do teor de cromo até atingir 26% na ausência de alumínio. Apesar de haver no início uma correspondência entre os aumentos dos rendimentos de acetaldeído e n-butanol, a presença de mais acetaldeído na fase gasosa não implica necessariamente no

aumento da produção de n-butanol. Comparado ao catalisador sem cromo, a mudança mais drástica na distribuição dos produtos de condensação é obtida com a substituição de 10% de alumínio por cromo: redução do rendimento de éter de 53% para cerca de 15% e aumento do rendimento de n-butanol de 28 para 48%, além de pequenos aumentos nos rendimentos de crotonaldeído e butiraldeído. É portanto possível favorecer a produção de n-butanol com a adição de cromo.

Convém acrescentar que o rendimento de etileno sofre pouca alteração com a substituição de alumínio por cromo; oscila entre valores de 5 a 10%. Dos produtos com baixo rendimento, observe-se o aumento crescente do rendimento de crotonaldeído com o aumento do teor de cromo; pode ser a causa dos depósitos observados na entrada do leito fixo e da redução da conversão ao longo do tempo de operação do reator, como sugerido anteriormente.

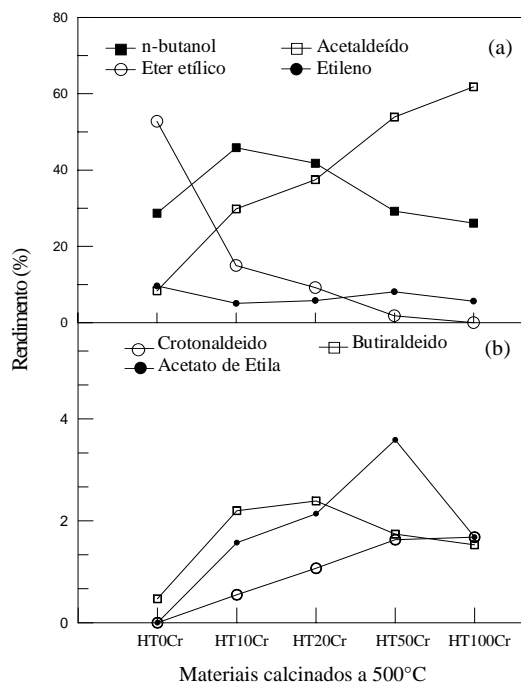


Fig 7. Rendimentos globais dos produtos das reações de etanol sobre materiais calcinados a 500°C.

A Figura 8 mostra os rendimentos dos produtos das reações de etanol sobre os materiais calcinados a 650°C. O comportamento dos rendimentos com a substituição de alumínio por cromo segue o mesmo padrão dos rendimentos para os materiais calcinados a 500°C, Figura 7, inclusive no que se refere a valores numéricos. Valem portanto as mesmas considerações feitas no caso anterior.

Destaque-se apenas que para o material HT100Cr, que não contém alumínio, não foi observada a presença de etileno; além disso, o rendimento de acetaldeído foi significativamente superior e o de n-butanol, inferior ao do material calcinado a 500°C. Estes resultados não surpreendem considerando-se que HT100Cr foi a única hidrotalcita que calcinada nas temperaturas de 500 e 650°C resultou em fases diferentes. Quando calcinada a 500°C, obteve-se uma mistura de cromato e óxido de magnésio. Durante a reação, ocorre a redução do cromo (VI) e formação do óxido misto com estrutura de óxido de magnésio conforme mostrado na Figura 4. Esta fase é semelhante a dos demais materiais calcinados a 500°C, e permite a conversão de etanol em etileno. Etileno é portanto formado tanto na presença do alumínio como do cromo no óxido misto. Quando calcinada a 650°C, a hidrotalcita transforma-se em óxido de magnésio e cromita (uma fase espinélica), que não sofre modificações durante a reação. Este material suprime a formação de etileno, reduz o rendimento de n-butanol e aumenta o de acetaldeído. Nas condições dos testes, cromo na forma de cromita não favorece a conversão de etanol em etileno.

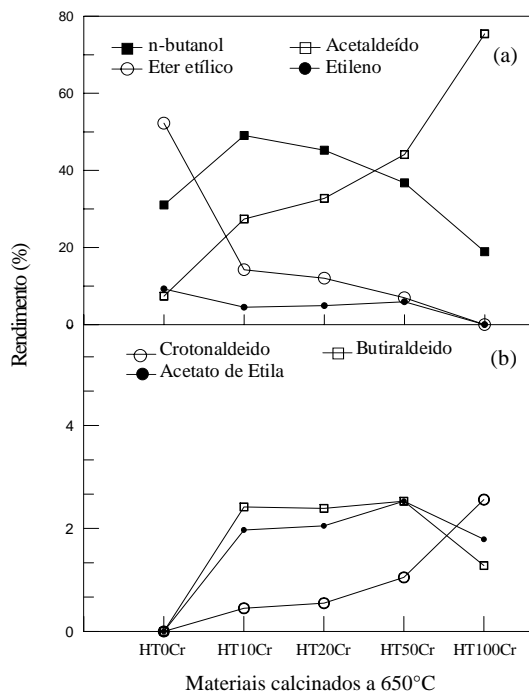


Fig 8. Rendimentos globais dos produtos das reações de etanol sobre materiais calcinados a 650°C.

Iglesia et al (14) trazem uma discussão relevante sobre reações de condensação de etanol e

acetaldeído. Etanol condensa por uma rota de condensação aldólica em sólidos básicos, com a dissociação inicial em par de sítios ácido-base. O grupo etóxido formado não participa da condensação antes de perder outro hidrogênio para formar uma espécie aldeídica adsorvida. Não é necessária a formação de acetaldeído na fase gasosa. A condensação requer a quebra de ligação C-H em carbono posição alfa em sítios básicos (ânions oxigênio).

Nas mesmas condições utilizadas no presente trabalho, a conversão de etanol sobre óxido de magnésio é bem menor do que a sobre hidrotalcitas MgAl calcinadas e tem acetaldeído como único produto(9). A mesma referência reporta conversões elevadas de etanol sobre alumina, com cerca de 90% de rendimento em etileno. Sobre as hidrotalcitas MgAl calcinadas, o etanol tem conversões intermediárias e elevado rendimento de éter etílico, semelhante ao encontrado no nosso trabalho. A condensação em éter etílico utiliza portanto uma combinação dos cátions alumínio e magnésio, além de ânions oxigênio. Espécies presentes no alumínio devem condensar com espécies etóxido adsorvidas no magnésio, cuja conversão é baixa na ausência do alumínio.

Os nossos resultados mostram que a substituição de 10 % de alumínio por cromo, reduz drasticamente o rendimento de éter etílico e aumenta o de n-butanol. Na nossa interpretação, a presença de cromo permite uma sequência alternativa de transformação das espécies etóxido em intermediários aldeídicos, que por sua vez podem seguir a rota da condensação aldólica em n-butanol. Em consequência o rendimento de éter diminui e o de butanol aumenta. Com o aumento do teor de cromo, o rendimento de éter continua a baixar mas o de n-butanol também diminui, apesar do de acetaldeído aumentar. A introdução de cromo não parece criar sítios básicos necessários para a ativação da ligação C-H na condensação aldólica.

Conclusões

Hidrotalcitas MgAlCr calcinadas a 500 e 650°C, com proporções variadas de alumínio e cromo, foram testadas como catalisadores para a conversão de etanol a 350°C. Ao longo de três horas de operação do reator de leito fixo, a conversão de etanol sofreu uma leve redução. Depósitos de produtos condensados foram observados na entrada do leito após os testes. A conversão total de etanol é maior sobre os materiais calcinados a 650°C do que sobre os calcinados a 500°C, com exceção da conversão do material que não contém alumínio. As taxas médias

globais são sempre maiores para os materiais calcinados a 650°C; para estes, a introdução de cromo resulta em aumento da taxa. No caso dos materiais calcinados a 500°C, a variação da taxa com a introdução de cromo é pouco significativa. Os principais produtos das reações são éter etílico, n-butanol, acetaldeído e etileno. Os rendimentos dos produtos sobre os materiais calcinados a 500 e 650°C são equivalentes. A substituição de 10% do alumínio da hidrotalcita por cromo, reduz o rendimento de éter etílico de 52% para cerca de 15%, aumenta o de n-butanol de cerca de 30 para 50% e do acetaldeído de cerca de 10 para 30%. Proporções maiores de cromo favorecem apenas o rendimento de acetaldeído, que atinge cerca de 70% para o material que não contém alumínio. Os resultados indicam que a produção de n-butanol pode ser favorecida com a introdução de cromo em hidrotalcitas MgAl.

Agradecimentos

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Elia agradece à Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann -Tacna pela licença outorgada para a realização de seus estudos de pós-graduação.

Bibliografia

1. Idriss H., Seebauer E.G. (2000). Reaction of Ethanol over metal oxides. *J.Mol. Catal A: Chem*, Vol. 152: 201-212.
2. Da Fonseca Anciães A. W., Bezerra de Figueireido D., Cassiolato J.E., Guedes Pinto L.C., De Souza Paula M.C., Zamboni S.P. (1981). *Avaliação Tecnológica do Alcool Etílico*. Editora CNPq, 3ª Edição, Brasília-Brasil, 357-359.
3. Gines, J.L., Iglesia, E. (1998). Bifunctional Condensation Reactions of Alcohols on Basic Oxides Modified by Cooper and Potassium. *J. Catal*, Vol. 176: 155-172.
4. Cavani F., Trifiro F., Vaccari A. (1991). Hydrotalcite – Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications, *Catal.Today*, Vol. 63: 327-335.
5. Klopogge J.T., Hickey L., Frost R.L. (2001). Heating Stage Raman and Infrared emission Spectroscopic Study of the dehydroxylation of synthetic Mg-hydrotalcite, *Appl. Clay. Sci.*, Vol. 18: 37-49.
6. Rao K.K., Gravelle M., Valente J.S., Figueras F. (1998). Ativation of MgAl Hydrotalcite Catalyst for Aldol Condensation Reactions, *J.Catal*, Vol. 173: 115-121.
7. Kagunya W., Jones W. (1993). Aldol Condensation of acetaldehyde using calcined layered double hydroxides, *Appl. Clay. Sci.*, Vol. 10: 95-102.

8. Di Cosimo J.I., Díez V.K., Xu M., Iglesias E., Apesteguía C.R. (1998). Structure and surface and catalytic properties of Mg-Al Basic oxides, *J. Catal*, Vol. 178: 499-510.
9. Villanueva S.B.L., Sprung R. (2003). Reações de Etanol sobre hidrotalcitas de Mg e Al calcinadas: efeito da temperatura de reação na distribuição de produtos, *12º Congresso Brasileiro de Catálise*, Organizador, Angra dos Reis Rio de Janeiro, 16-19 de Setembro de 2003, Vol. I, 180-183.
10. Cavani F., Koutyrev M., Trifiró F., Bartolini A., Ghisletti D., Lezzi R., Santucci A., Del Piero G. (1996). Chemical and Physical Characterization of Alumina supported Chromia-Based Catalyst and their Activity in Dehydrogenation of Isobutane. *J.Catal.*, Vol. 158: 236-250.
11. Parentis M., Bonini N., Gonzo E. (1998). Deshidrogenación y Oxidesidrogenación de alcoholes sobre Cr/SiO₂, *Actas do XVI Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Cartagena de Indias, Colombia, Vol. II, 23 a 28 de Agosto de 1998, 261-262.
12. Di Cosimo J.I., Apesteguía C. R., Ginés M. J. L., Iglesia E. (2000). Structural Requirements and Reaction Pathways in Condensation Reactions of Alcohols on Mg_yAlO_x Catalysts, *J. Catal*, Vol. 190: 261-275.
13. Cabrera Navarrete M. E., Sprung R. (2005) Preparação e Caracterização de hidrotalcitas Mg/Al/Cr, *XXI Congresso Interamericano de Engenharia Química*, a ser realizado, Lima-Perú, 24 al 27 de Abril de 2005.
14. Iglesia E., Barton, D.G., Biscardi J. A., Gines M. J. L., Soled S. L. (1997). Bifunctional Pathways in Catalysis by solid Acids and Bases, *Catal. Today*, Vol. 38: 339-360.