

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PRODUÇÃO DE BUTANOL A PARTIR DE ETANOL
UTILIZANDO ÓXIDOS MISTOS DE Mg e Al**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Jana Marimon Simões

Santa Maria, RS, Brasil

2016

PRODUÇÃO DE BUTANOL A PARTIR DE ETANOL UTILIZANDO ÓXIDOS MISTOS DE Mg e Al

Jana Marimon Simões

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção de grau de **Mestre em Engenharia Química**.

Orientadores:

Prof^a. Dr^a. Nina Paula Gonçalves Salau

Prof. Dr. Marcio Schwaab

Santa Maria, RS, Brasil

2016

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**PRODUÇÃO DE BUTANOL A PARTIR DE ETANOL
UTILIZANDO ÓXIDOS MISTOS DE Mg e Al**

elaborada por

Jana Marimon Simões

como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre em Engenharia Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Nina Paula Gonçalves Salau, Dr^a. (UFSM)
(Orientadora)

Marcio Schwaab, Dr. (UFRGS)
(Co-orientador)

Pedro Juarez Melo, Dr. (UFRGS)
(Videoconferência)

Evandro Steffani, Dr. (UFRGS)
(Videoconferência)

Santa Maria, 30 de setembro de 2016.

RESUMO

PRODUÇÃO DE BUTANOL A PARTIR DE ETANOL UTILIZANDO ÓXIDOS MISTOS DE Mg e Al

AUTORA: JANA MARIMON SIMÕES

ORIENTADORES: NINA PAULA GONÇALVES SALAU E MARCIO
SCHWAAB

O butanol é um álcool com diversas aplicações em diferentes ramos industriais. Ele possui várias aplicações como solvente, e atualmente mostra-se um interessante componente para substituição da gasolina. Sua obtenção é feita a partir do petróleo, mas hoje em dia, diversas rotas de sínteses a partir de matérias-primas renováveis vêm sendo estudadas, sendo uma delas a reação de Guerbet. A presente preocupação com o meio ambiente mostra a necessidade de obtenção desse álcool através de uma rota limpa. O uso de catalisadores é uma excelente forma de sintetizar de forma limpa além de facilitar a reprodutibilidade. As hidrotalcitas são catalisadores de baixo custo, de fácil síntese e de inúmeras aplicabilidades. O presente trabalho tem por objetivo, investigar e analisar a produção de butanol a partir de etanol utilizando óxidos mistos de magnésio e alumínio obtidos a partir de hidrotalcitas com 4 diferentes razões molares de magnésio e alumínio. Para isso, foram feitas as sínteses das hidrotalcitas de magnésio e alumínio com razões molares iguais a 3, 5, 8 e 10 que posteriormente foram calcinadas para obtenção dos óxidos mistos. As estruturas dos materiais sintetizados foram analisadas para confirmar a formação desejada e para verificar as propriedades dos mesmos. Testes preliminares foram realizados em triplicata para entre eles escolher o catalisador mais adequado para uma tentativa de otimizar a obtenção de butanol variando os parâmetros de alimentação como a vazão de nitrogênio e a fração de etanol. Dois dos catalisadores obtiveram resultados não satisfatórios e os outros dois obtiveram resultados similares em termos de seletividade e rendimento em butanol. Para tomar a decisão entre os dois últimos catalisadores, testes de estabilidade foram realizados. Com o teste de estabilidade foi escolhido o catalisador de razão molar de magnésio e alumínio igual a 5. Com esse catalisador foram realizadas mais 8 reações, de acordo com o planejamento de experimentos do tipo estrela. E como resultados, para todas as reações, verificou-se que o aumento da conversão do etanol depende diretamente do aumento da temperatura. Observou-se que o comportamento da seletividade do butanol depende diretamente das frações de etanol e da vazão de nitrogênio na alimentação do reator. O eteno, produto da desidratação do etanol, foi o principal subproduto em temperaturas elevadas, indicando que esta reação é mais favorecida com a elevação da temperatura do que as reações que levam à produção de butanol. Por fim foi proposto um sistema reacional que explica a conversão do etanol em todos os produtos observados.

Palavras-chave: Etanol. Butanol. Hidrotalcitas. Catálise.

ABSTRACT

BUTANOL PRODUCTION FROM ETHANOL OVER Mg AND Al OXIDES MIXED

AUTHOR: JANA MARIMON SIMÕES

ADVISORS: NINA PAULA GONÇALVES SALAU E MARCIO SCHWAAB

Butanol is an alcohol with a number of applications in various industries. It has diverse applications as solvent, and now shown to be an interesting substitute component for gasoline. His achievement is made from oil, but these days, many routes of synthesis from renewable raw materials have been studied, one of them the Guerbet reaction. The present concern about the environment shows the need to obtain such alcohol through a clean route. The use of catalysts is a great way to synthesize cleanly and to facilitate reproducibility. The hydrotalcites are inexpensive catalysts, easy synthesis and numerous applicability. This study aims to investigate and analyze the production of butanol from ethanol using mixed oxides of magnesium and aluminum obtained from hydrotalcites with 4 different molar ratios of magnesium and aluminum. For this, the syntheses were made of magnesium and aluminum hydrotalcites with molar ratios equal to 3, 5, 8 and 10 that were further calcined to obtain mixed oxides. The structures of the synthesized materials were analyzed to confirm the desired formation and to verify the properties there of. Preliminary tests were performed in triplicate between them to choose the most suitable catalyst for an attempt to optimize butanol to obtain varying power parameters like nitrogen flow and the fraction of ethanol. Two of the catalysts obtained poor results and two others obtained similar results in terms of selectivity and yield of butanol. To make the decision between the last two catalysts, stability tests were performed. With the stability test was chosen as the molar ratio of magnesium and aluminum catalyst equal to 5. With this catalyst were made over 8 reactions, according to the planning of the star type experiments. And as a result, for all reactions, it was found that increasing conversion of ethanol depends directly on the temperature increase. It was observed that butanol selectivity behavior directly depends on the ethanol fractions and the nitrogen flow in the reactor feed. Ethylene, ethanol dehydration product was the major main product at elevated temperatures, indicating that this reaction is more favored with increasing temperature than the reactions which lead to the production of butanol. Finally it proposed a reaction system that explains the conversion of ethanol in all observed products.

Keywords: Ethanol. Butanol. Hydrotalcites. Catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema tridimensional das estruturas das argilas aniônicas	24
Figura 2 - A reação de Guerbet de forma resumida.	37
Figura 3 - Reação de Guerbet de forma ampliada.	37
Figura 4 - Reações de desidrogenação de álcoois primários.	38
Figura 5 - Mecanismos de reação de desidrogenação e desidratação de isopropanol sobre óxidos de Magnésio.	39
Figura 6 - Mecanismo de desidrogenação e desidratação direta.	40
Figura 7 - Mecanismo de formação de acetaldeído pela desidrogenação do etanol nos sítios ácidos e básicos do catalisador.	41
Figura 8 - Mecanismo de desidratação de etanol em etileno em cada sítio ácido e básico do catalisador.	41
Figura 9 - Mecanismo em etapa única de desidratação de etanol em etileno em cada sítio ácido e básico do catalisador.	42
Figura 10 - Reação de adição aldólica.	44
Figura 11 - Reação direta de acoplamento de Guerbet.	44
Figura 12 - Reação de desidratação do produto aldólico.	45
Figura 13 - Reação de condensação aldólica do acetaldeído nos sítios básicos e ácidos do catalisador.	47
Figura 14 - Dois possíveis mecanismos para reação de hidrogenação.	48
Figura 15 - Mecanismo de reação sugerido para óxidos mistos de Mg e Al derivados de hidrotalcitas.	55
Figura 16 - Mecanismo de reação do etanol sobre catalisador de CuMgAlO.	57
Figura 17 - Mecanismo da reação de etanol sobre óxidos mistos com ferro.	59
Figura 18 - DRX de uma hidrotalcita e seu respectivo óxido misto.	63
Figura 19 – Desenho esquemático da unidade de reação.	66
Figura 20 – Programação de temperatura utilizada na coluna do cromatógrafo de gás.	67
Figura 21 - Planejamento de experimentos tipo estrela.	70
Figura 22 - Difrátogramas de raios-X das hidrotalcitas.	72
Figura 23 – DRX's de todas as amostras de hidrotalcitas de magnésio e alumínio sobrepostas.	73
Figura 24 - Difrátogramas de raios-X dos óxidos mistos obtidos da calcinação das hidrotalcitas.	74
Figura 25 - DRX's de todas as amostras de óxidos mistos de magnésio e alumínio obtidos.	74
Figura 26 - Conversão de etanol e seletividades dos principais produtos de reação para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 3.	79
Figura 27 - Conversão de etanol e seletividades dos principais produtos de reação para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 5.	82
Figura 28 - Conversão de etanol e seletividades dos principais produtos de reação para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 8.	84
Figura 29 - Conversão de etanol e seletividades dos principais produtos de reação para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 10.	86

Figura 30 - Comparação da conversão de etanol para os 4 catalisadores comparados em função da temperatura de reação.....	87
Figura 31 - Comparação da seletividade a butanol para os 4 catalisadores comparados em função da temperatura de reação.....	88
Figura 32 - Comparação da seletividade a eteno para os 4 catalisadores comparados em função da temperatura de reação.....	89
Figura 33 - Comparação da seletividade a éter etílico para os 4 catalisadores comparados em função da temperatura de reação.....	90
Figura 34 - Comparação da seletividade a acetaldeído para os 4 catalisadores comparados em função da temperatura de reação.....	91
Figura 35 - Comparação da seletividade a butanal para os 4 catalisadores comparados em função da temperatura de reação.....	92
Figura 36 - Rendimento do butanol para os catalisadores de razão 3 e 5.....	95
Figura 37 - Teste de estabilidade para os catalisadores de razão molar Mg/Al 3 e 5 na temperatura de reação de 300° C. (a). Com o primeiro ponto da conversão do catalisador de razão molar Mg/Al 5 e (b) sem o primeiro ponto da conversão do catalisador de razão molar Mg/Al 5.....	97
Figura 38 - Teste de estabilidade para os catalisadores de razão Mg/Al 3 e 5 na temperatura de reação de 375° C.....	99
Figura 39 - Aspecto do catalisador antes de ser utilizado em reação (I), após um teste reacional preliminar (II) e após o teste de estabilidade a 375° C de 73h (III).....	100
Figura 40 - DRX da amostra do catalisador de razão molar Mg/Al 5 após o teste de estabilidade na temperatura de reação de 375°C durante o período de 73h.....	101
Figura 41 - Comparação da conversão de etanol e da seletividade dos principais produtos em função da temperatura de reação para vazão de N ₂ de 35,02 mL/min e %EtOH de 22,023%.....	103
Figura 42 - Comparação da conversão de etanol e da seletividade dos principais produtos em função da temperatura de reação para vazão de N ₂ de 35,02 mL/min e %EtOH de 7,947%.....	106
Figura 43 - Comparação da conversão de etanol e da seletividade dos principais produtos em função da temperatura de reação para vazão de N ₂ de 35,02 mL/min e %EtOH de 7,947%.....	108
Figura 44 - Comportamento da conversão de etanol e da seletividade de cada produto na reação 4.....	110
Figura 45 - Comportamento da conversão de etanol e da seletividade de cada produto na reação 5.....	112
Figura 46 - Comportamento da conversão de etanol e da seletividade de cada produto na reação 6.....	114
Figura 47 - Comportamento da conversão de etanol e da seletividade de cada produto na reação 7.....	116
Figura 48 - Comportamento da conversão de etanol e da seletividade de cada produto na reação 8.....	118
Figura 49 - Comparação da conversão do etanol em cada reação.....	119
Figura 50 - Comparação da seletividade a eteno em cada reação.....	120
Figura 51 - Comparação da seletividade a butanal em cada reação.....	121
Figura 52 - Comparação da seletividade a butanol em cada reação.....	122
Figura 53 - Comparação das reações com perfis similares para a seletividade a butanol.....	123
Figura 54 - Comparação da seletividade a buteno em cada reação.....	125
Figura 55 – Possível mecanismo para as reações.....	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Massas de cada componente utilizadas nas sínteses dos catalisadores com diferentes razões.....	61
Tabela 2 – Níveis utilizados para as duas variáveis no planejamento de experimentos.	69
Tabela 3 - Reações realizadas de acordo com o planejamento de experimentos. ...	70
Tabela 4 – Composição e valores reais das razões molares de magnésio e alumínio obtidos pela fluorescência de raios-x.	71
Tabela 5 - Valores de área específica, volume dos poros e tamanho dos poros para cada amostra sintetizada.	75
Tabela 6 - Valores de conversão de etanol e cálculo da conversão de etanol média para os catalisadores óxidos mistos de magnésio e alumínio. (a) com razão molar Mg/Al igual a 3, (b) 5, (c) 8 e (d) 10.....	77
Tabela 7 - Médias calculadas para a conversão do etanol e para as seletividades a butanol, eteno, éter etílico, acetaldeído, butanal e buteno para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 3.	79
Tabela 8 - Médias calculadas para a conversão do etanol e para as seletividades a butanol, eteno, éter etílico, acetaldeído, butanal e buteno para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 5.	81
Tabela 9 - Médias calculadas para a conversão do etanol e para as seletividades a butanol, eteno, éter etílico, acetaldeído, butanal e buteno para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 8.	83
Tabela 10 - Médias calculadas para a conversão do etanol e para as seletividades a butanol, eteno, éter etílico, acetaldeído, butanal e buteno para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 10.	85
Tabela 11 - Cálculo da média do rendimento do butanol para o catalisador de razão molar Mg/Al 3.	94
Tabela 12 - Cálculo da média do rendimento do butanol para o catalisador de razão molar Mg/Al 5.	94
Tabela 13 - Primeiros pontos do teste de estabilidade a 300 °C.....	98
Tabela 14 - Planejamento de experimentos.	102
Tabela 15 - Resultados obtidos na reação 1.....	102
Tabela 16 - Resultados obtidos na reação 2.....	105
Tabela 17 - Resultados obtidos na reação 3.....	107
Tabela 18 – Resultados obtidos na reação 4.....	109
Tabela 19 - Resultados obtidos na reação 5.....	111
Tabela 20 - Resultados obtidos na reação 6.....	113
Tabela 21 – Resultados obtidos na reação 7.....	115
Tabela 22 – Resultados obtidos na reação 8.....	117

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1. HIDROTALCITAS.....	23
2.1.1. Propriedades e aplicações	24
2.1.2. Síntese das hidrotalcitas	30
2.1.3. Obtenção dos óxidos mistos	33
2.2. BUTANOL	35
2.2.2. A reação de Guerbet	36
2.2.2.1. <i>Reação de desidrogenação e desidratação do álcool</i>	38
2.2.2.2. <i>Reação de condensação aldólica</i>	42
2.2.2.3. <i>Reação de hidrogenação</i>	48
2.2.3. Influências do catalisador na reação de Guerbet	48
2.2.3.1. <i>Magnésio</i>	50
2.2.3.2. <i>Alumínio</i>	51
2.2.3.3. <i>Magnésio e alumínio</i>	52
2.2.3.4. <i>Cobre</i>	56
2.2.3.5. <i>Ferro</i>	58
2.2.3.6. <i>Outros metais</i>	59
3. MATERIAIS E MÉTODOS	61
3.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	61
3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	62
3.2.1. Difração de raios-x	62
3.2.2. Fluorescência de raios-x	63
3.2.3. Análise textural	64
3.3. TESTES CATALÍTICOS.....	65
3.4. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	69
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	71
4.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA	71
4.3. ESTRUTURA CRISTALINA	71
4.4. PROPRIEDADES TEXTURAIS.....	75
4.5. TESTES CATALÍTICOS.....	76
4.4.1. Testes preliminares	76
4.4.2. Testes de estabilidade e escolha do catalisador	95
4.4.3. Otimização das condições reacionais	101

5. CONCLUSÕES	127
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

1. INTRODUÇÃO

O butanol, também conhecido como álcool butílico ou n-butanol, possui diversas aplicações. Produzido a partir de matérias-primas fósseis, ele costuma ser utilizado na fabricação de solventes para tintas automotivas e resinas acrílicas. Além disso, atualmente existem muitos estudos para utilizá-lo como aditivo ou até mesmo como substituto da gasolina. No Brasil, a demanda estimada para o butanol é de cerca de 50 mil toneladas por ano. O Brasil não é autossuficiente na produção e importa quase dois terços de sua necessidade anualmente, movimentando quase US\$ 100 milhões por ano.

Até 1914, o butanol era obtido através do processo de fermentação ABE onde se utilizava o amido como matéria-prima e a bactéria *Clostridium acetobutylicum*. Porém, com a popularização e os baixos preços do petróleo na década de 50, este método de produção do butanol foi sendo substituído pela obtenção do butanol não renovável obtido a partir de matérias-primas fósseis [1].

Durante a década de 70, devido à crise mundial do petróleo que levou o preço do barril de petróleo a valores absurdos, foram gerados incentivos fiscais e empréstimos bancários com juros abaixo da taxa de mercado, para os produtores de cana-de-açúcar e para as indústrias automobilísticas que desenvolvessem carros movidos a álcool, oferecidos pelo Proálcool (Programa Nacional do Álcool no Brasil). Assim, a produção industrial do butanol a partir do etanol se tornou destaque. Nessa época, a principal rota de produção do butanol a partir de etanol era realizada em três sistemas reacionais. Primeiramente ocorria a desidrogenação do etanol gerando hidrogênio e acetaldeído, seguido da separação do acetaldeído que era submetido à reação aldólica - uma reação química que envolve um íon enolato de um composto carbonílico com outra molécula de composto carbonílico, formando o cronotaldeído – e por último, o hidrogênio gerado no início do processo era usado na hidrogenação do cronotaldeído, obtendo-se o butanol.

Durante a década de 90, com a redução do preço do barril do petróleo, a síntese em três etapas a partir do etanol tornou-se inviável devido à queda dos subsídios da indústria alcoolquímica e com a facilidade de obtenção de matérias-primas fósseis.

Hoje em dia, com a preocupação com o meio ambiente, é necessária a substituição desse butanol proveniente de matérias-primas fósseis, também chamado de butanol não renovável, por um butanol renovável, proveniente de fontes renováveis e/ou com rotas limpas de produção, também chamado biobutanol ou butanol renovável.

Industrialmente, a empresa Rhodia, controlada pela belga Solvay, estuda construir no Brasil sua primeira fábrica global de bio n-butanol, em parceria com a americana Cobalt. O produto, que será extraído do bagaço da cana-de-açúcar em um processo semelhante ao da produção de etanol de segunda geração, será utilizado em larga escala pela empresa na produção de solventes, voltados para o segmento de tintas para a indústria.

Atualmente, muitos estudos são feitos sobre novas rotas de produção e obtenção do butanol renovável. No Brasil, é possível a produção de butanol tanto do caldo, bagaço ou da palha de cana, quanto de palha de cereais ou forrageiras [2]. A obtenção de butanol com maior destaque está sendo utilizando-se o etanol como principal matéria-prima [3].

Um ponto favorável de se usar etanol é que ele pode ser sintetizado por rotas renováveis, o chamado bioetanol, que no Brasil, possui alta produtividade e baixo custo de produção. Ele é obtido a partir da cana-de-açúcar, que, geralmente, obtém as maiores reduções de emissão de gases de efeito estufa devido à alta produtividade por hectare, que no Brasil é bem acima da média global. A geração de energia elétrica com o bagaço da cana, um subproduto da produção de etanol, torna estes resultados ainda melhores. Utilizando-se esse bioetanol como matéria-prima para obtenção do butanol renovável, fecha-se uma cadeia de produção praticamente toda limpa, o que traz vários benefícios para o meio ambiente e para a sociedade [4].

A maioria das pesquisas com publicações hoje em dia para obtenção de butanol a partir de etanol, utilizam o método de fermentação com uso de microorganismos. Como a eficiência e a estabilidade dos microorganismos são afetadas pela temperatura, pelo pH e outros parâmetros durante a fermentação, o uso de um catalisador heterogêneo (sólido inorgânico) pode ser uma vantagem, principalmente pelo fato de assegurar reprodutibilidade/repetitividade. O uso do

catalisador heterogêneo permite uma maior versatilidade nas condições reacionais como a temperatura e o pH de forma a otimizar a produção do produto desejado, além de sua maior estabilidade quando comparado com microorganismos [5].

Através da rota por catálise heterogênea, o etanol pode ser convertido em butanol usando óxidos mistos de magnésio e alumínio, obtidos por calcinação de hidrotalcitas. A necessidade de óxidos mistos se deve a três grupos principais de reações: desidrogenação, acoplamento, e desidratação, sistema também conhecido como reação de Guerbet. A desidrogenação de etanol forma como um produto primário o acetaldeído. A condensação aldólica de acetaldeído origina o 3-hidroxi-butiraldeído, cuja desidratação e posterior hidrogenação produz o n-butanol. Por outro lado, reações de desidratação levam à produção de éter dietílico e etileno. Cada reação é promovida por diferentes tipos de sítios do catalisador utilizado, como sítios ácidos forte, médio e fraco ou sítios básicos forte, médio e fraco [6].

Várias pesquisas utilizam a hidrotalcita como catalisador devido à rapidez, facilidade, reprodutibilidade e viabilidade de síntese. Assim, a obtenção de óxidos mistos obtidos através do tratamento térmico da hidrotalcita também possui vantagens em relação a outros catalisadores.

Utilizando-se os óxidos mistos de magnésio e alumínio gerados a partir de hidrotalcitas de magnésio e alumínio como catalisadores e o etanol como alimentação do reator, dependendo dos parâmetros e condições da reação, além do butanol, ainda se pode obter subprodutos/produtos com elevados valores agregados, como o eteno, buteno, metano, acetaldeído, acetona, éter dietílico, butanal e acetato de etila. O eteno e o buteno são olefinas leves importantes como matérias-primas e intermediários na indústria química e petroquímicas para produção de óxido de etileno, polietileno e estireno [7]. O metano é um gás com diversas aplicações como matéria-prima para fabricação de etanol, dióxido de carbono, cloreto de metila, amônia, diclorometano e acetileno. O acetaldeído é um intermediário importante para a produção de vários compostos orgânicos, como o ácido acético, anidrido acético, acetato de etila, aldeído crotônico, n-butanol, 2-etil-hexanol e piridinas e também é muito utilizado na indústria de alimentos. A acetona é um composto orgânico com diversas aplicações como solvente, extrator de óleos, e com aplicações na fabricação de fármacos, dentre outros. O éter etílico é muito utilizado como solvente de resinas e óleos, no preparo

de pólvora e seda artificial, e tem aplicações na medicina como anestésico local. O butanal é muito utilizado na fabricação de aceleradores de vulcanização, como resinas e plastificantes, e é uma matéria-prima importante para produção de aromas sintéticos. O acetato de etila possui aplicações como solventes e também pode ser utilizado como componente de formulações de essências artificiais de maçã, pera, framboesa, dentre outros. Por fim o 2-butenal é um crotonaldeído muito utilizado na indústria de alimentos.

O objetivo geral desse trabalho foi investigar e analisar a produção de butanol a partir de etanol utilizando óxidos mistos de magnésio e alumínio obtidos a partir de hidrotalcitas com diferentes razões molares de magnésio e alumínio como catalisador. Para atingir este objetivo, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- Sintetizar as hidrotalcitas com diferentes razões de magnésio e alumínio;
- Caracterizar as hidrotalcitas obtidas;
- Produzir os óxidos mistos de diferentes razões molares de magnésio e alumínio a partir das hidrotalcitas;
- Caracterizar os óxidos mistos obtidos;
- Avaliar a conversão do etanol e a seletividade do butanol em relação aos outros subprodutos/produtos obtidos, utilizando-se os óxidos mistos obtidos como catalisadores.
- Analisar a influência dos parâmetros de reação como vazão de nitrogênio e fração molar de etanol na alimentação do reator;
- Avaliar a estabilidade dos catalisadores que obtiveram maior seletividade para o butanol no ponto central do planejamento de experimentos.

A estrutura da dissertação está dividida em 5 capítulos, de forma que no capítulo 1, que é o presente capítulo, segue uma breve introdução a respeito das características, aplicações e obtenção do butanol e da hidrotalcita. No capítulo 2, inicialmente será feita uma revisão bibliográfica abordando características e aplicações de hidrotalcitas e sobre formas de obtenção do butanol a partir do etanol, explorando ao máximo a reação de Guerbet. Após a revisão bibliográfica, têm-se o capítulo 3, onde serão descritos os materiais e métodos utilizados para a síntese dos

catalisadores utilizados, assim como também os procedimentos de como as reações catalíticas foram desenvolvidas. Após, têm-se no capítulo 4 os resultados e discussões onde serão apresentados os resultados obtidos e feitas discussões relevantes sobre esses resultados. Ao fim, no capítulo 5, tem-se a conclusão do trabalho e as sugestões de trabalhos futuros, seguidos pelas referências bibliográficas deste trabalho de dissertação.

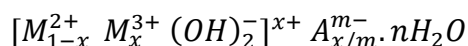
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. HIDROTALCITAS

Hidrotalcitas, também conhecidas como hidróxidos duplos lamelares (HDL) ou, ainda, “argilas aniônicas”, são materiais caracterizados por possuírem dois cátions metálicos na lamela de seus compostos. Esse tipo de material possui grande aplicação na área de catálise como catalisador e/ou como suporte para catalisadores devido à grande superfície básica. Também é bem visto como adsorvente, devido a elevados valores de área superficial específica e a boa estabilidade térmica. Além disso, hoje em dia já há o interesse e grandes estudos em seu uso como aditivo para polímeros, principalmente o PVC [8].

O termo Hidróxido Duplo Lamelar se refere à presença de dois cátions metálicos na lamela do composto. Esse tipo de composto possui camadas com estrutura do tipo brucita ($Mg(OH)_2$). A estrutura das hidrotalcitas é formada por cátions di e trivalentes ocupando os centros octaédricos enquanto que os vértices são preenchidos por ânions hidroxilas juntamente com moléculas de água. O domínio interlamelar é uma região de natureza desordenada e considerada em um estado quase líquido, constituído essencialmente de moléculas de água e ânions. Os ânions podem ser de várias espécies como $(CO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$, Cl^- , $(OH)^-$, $(NO_3)^-$, dentre outros, sendo que os carbonatos são os mais utilizados [8].

Esse tipo de composto é representado pela seguinte fórmula geral:



Onde:

M^{2+} = representa um cátion metálico divalente;

M^{3+} = representa um cátion metálico trivalente;

A^{m-} = representa um ânion intercalado com carga m^- .

A Figura 1 evidencia o empilhamento de camadas positivamente carregadas, com ânions ocupando o domínio interlamelar.

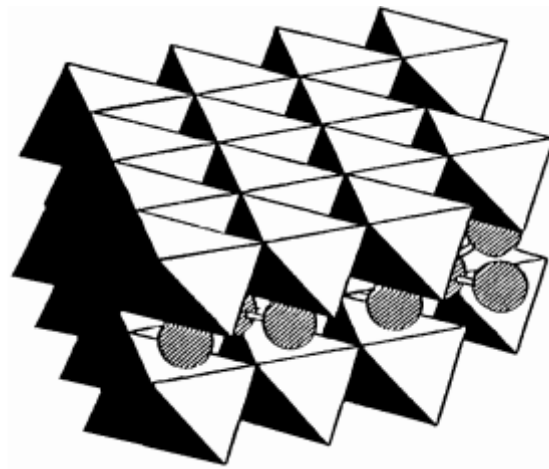


Figura 1 - Esquema tridimensional das estruturas das argilas aniônicas

Fonte: Crepaldi, 1998.

Um parâmetro muito importante e que influencia as propriedades do material é a razão entre os cátions di e trivalentes $\left(\frac{M^{2+}}{M^{3+}}\right)$ nas hidrotalcitas. Essa razão determina a densidade de carga presente na lamela da hidrotalcita que afeta a cristalinidade do material e seu poder de troca iônica. Na maioria das vezes, um aumento nesta razão diminui a cristalinidade do material enquanto que uma redução nesta razão gera um aumento da densidade de carga [8].

2.1.1. Propriedades e aplicações

Atualmente, há uma ampla variedade nos usos dos cátions di e trivalentes nas sínteses desse material. Os cátions divalentes mais utilizados são: Mg, Ni, Fe, Co, Cu, Zn, Ca e Mn, enquanto que os cátions trivalentes mais utilizados são: Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Co, Sc e Ga. Estudos mais recentes ainda mostram que o cátion divalente pode ser uma mistura de dois ou mais tipos de cátions divalentes [9].

Outra característica importante das hidrotalcitas é a presença de moléculas de água que fazem parte da estrutura cristalina do material. Essa água fica localizada na sua intercamada, juntamente com os ânions, e é chamada de água de hidratação.

Além dessas moléculas, dependendo da umidade do meio ambiente, moléculas de água também podem ser adsorvidas entre os cristalitos, o que pode influenciar na granulometria do material.

Em relação a essa característica de hidratação da hidrotalcita, outro ponto bastante estudado hoje em dia é o chamado poder de memória dos hidróxidos duplos lamelares, ou seja, a capacidade desse material de se regenerar após sofrer calcinação [10].

Tanto as hidrotalcitas como os óxidos mistos originados a partir delas possuem uma vasta área de aplicação em catálise, devido à grande faixa de opções para os cátions metálicos M^{2+} e para o M^{3+} , mas também devido à ilimitada combinação de cátions metálicos M^{2+} e M^{3+} , à liberdade de seleção dos ânions, e, à distribuição praticamente homogênea dos cátions nas camadas da brucita e dos ânions nos espaços interlamelares [9].

Nos últimos anos centenas de trabalhos foram publicados por ano sobre aplicações da hidrotalcita e dos óxidos mistos obtidos a partir dela na área da catálise [10]. Existem publicações sobre a capacidade de formação da ligação simples carbono-carbono (C – C) e da ligação dupla carbono-carbono (C = C) (A). Sobre a formação de ligação carbono-oxigênio (C – O), também chamada de epoxidação (B). Encontram-se, também, publicações sobre a formação da ligação carbono-nitrogênio (C – N), conhecida como n-arilação (C). Existem estudos sobre a capacidade de formação da ligação nitrogênio-oxigênio (N – O), também conhecida como n-oxidação de aminas secundárias e terciárias (D). Estudos sobre a capacidade desse material formar a ligação enxofre-oxigênio (S – O), também chamada de oxidação de sulfeto orgânico (E). Há uma grande pesquisa em relação à capacidade desse material na formação de nanotubos de carbono (CNT) (F). Ainda, encontram-se, estudos sobre seu uso na produção de hidrogênio (H_2) pela reforma de vapor (G). Outra área onde o uso desse material tem sido estudado é a decomposição total de compostos orgânicos voláteis (VOCs) (H). Também são encontradas, publicações sobre o uso desses materiais na área de decomposição fotocatalítica (I), e, por último sobre aplicações desse material na redução dos gases do efeito estufa (J).

(A) Na formação de ligações simples e ligações duplas carbono-carbono, estudos mostram o uso de hidrotalcitas e dos óxidos mistos oriundos destas, tanto

como suporte de catalisador como catalisador de base sólida. Como suporte de catalisador, hidrotalcitas com diferentes combinações de íons metálicos (NiAl, MgZnAl, MgMnAl, MgCoMnCuAl, CoCr, MgAlCr e MgAl) foram calcinadas a temperatura entre 200° C e 450° C e parcialmente ou totalmente cloradas, foi relatado que esses materiais são suportes eficazes para o catalisador de Ziegler para polimerização de olefinas. Ainda, é demonstrado que as hidrotalcitas tanto não calcinadas quanto calcinadas são suportes eficazes para catalisadores de metais nobres. Exemplo disso é a síntese de 4-metil-2-pentanona (metil isobutil cetona, MIBK) a partir de acetona e hidrogênio a pressão atmosférica com o uso de paládio em suporte de MgAl-HDL calcinado. Estudos mais recente sobre esse uso como suporte de catalisador demonstra a investigação de Rh (0) suportado em hidrotalcitas não calcinadas em reações cruzadas de halogênios que estão obtendo ótimos resultados em relação ao rendimento dos produtos [10].

Como catalisador heterogêneo de base sólida, os HDLs calcinados estão recebendo considerável atenção pelo ponto de vista ambiental e econômico devido à simplicidade de síntese, à fácil separação e reciclagem, e ao baixo custo. Um exemplo de aplicação dos MgAl-HDLs (Hidroxidos Duplos Lamelares de Magnésio e Alumínio) calcinados como catalisador heterogêneo é seu uso na reação Knoevenagel entre gliceraldeído acetonido (2,2-dimetil-1,3-dioxolano-4-carboxaldeído) e aceto acetato de etila para a produção de correspondente composto carbonil como importante intermediário para a química fina. Outra aplicação como catalisador heterogêneo dos MgAl-HDLs foi a produção de calcona, com grande interesse no mercado farmacêutico, obtida através da condensação Claisen-Schmidt entre o benzaldeído e a acetofenona. Recentemente, foi reportado, o uso de forma eficiente dos MgAl-HDLs calcinados reidratados na condensação aldólica do furfural com acetona para obtenção de 4- (2-furil) -3-buten-2-ona. A relativa estabilidade, a capacidade de reutilização e a escalabilidade dos HDLs calcinados nas reações de condensação aldólica foram recentemente demonstrados na reação aldólica de citral e acetona para formação de pseudoionona. Há, publicações sobre o uso de HDLs calcinados como catalisadores para reações de alquilação de aromáticos [10].

(B) Como exemplo de HDL em uma reação de epoxidação, tem-se a aplicação de ZnAl-HDL-Salen-Mn usando pivaldeído como aditivo na regioselectividade da epoxidação de dicitlopentadieno [10].

(C) Em reações de n-arilação, temos exemplificado o uso de CuAl-HDL como catalisador com K_2CO_3 gerando uma alta atividade para aaminação do p-nitroclorobenzeno com benzilamina. Outra aplicação foi o uso de CuFe-HDL na catálise de n-arilação da anilina, benzilamina, ciclohexilamina e indol com bromobenzeno e iodobenzeno [10].

(D) Como aplicação na n-oxidação de aminas secundárias e terciárias temos a utilização do MgAl-HDL, que é uma base fraca, mas foi tornado forte pela intercalação do ânion OBu^- , na n-oxidação de n-metilmorpholina e butilamina usando H_2O_2 como oxidante em benzonitrila-metanol [10].

(E) Na formação de ligações S – O, temos o uso dos HDL's como suporte para os polioxometalatos (POMs) que ficam localizados nas interlamelas das hidrotalcitas. Esse posicionamento dos POMs gera uma rápida reação, com elevado rendimento, alta seletividade e leva a uma oxidação assimétrica. Como exemplo de aplicação tem-se o uso de HDL- OsO_4 na obtenção de t-butanol a partir de sulfóxidos com a presença de um ligante quiral [10].

(F) Na formação de nanotubos de carbono (CNTs), foi feita a primeira síntese de multi nanotubos de carbono pela decomposição/deposição de acetileno utilizando-se $Co_{1.7}Al$ -HDL calcinados como catalisadores. Mais recentemente, utilizando-se do método de micro-ondas para garantir a dispersão de Co em $CoZnAl$ -HDL calcinados, utilizado como catalisador, para produção de nanotubos de carbono a través do método de deposição de vapor químico catalítico (CCVD). Outro método de obtenção dos nanotubos de carbono com alta atividade por meio de $NiMgAl$ -HDL calcinados como catalisadores. Mais recentemente, utilizando-se HDL calcinados, foi possível a obtenção de nanotubos de carbono N-doped (NCNTs) através da pirólise de etilenodiamina sobre $NiMgAl$ -HDL calcinado. Ainda, foi possível o aumento de escala para produção de NCNTs a partir de metano e acetonitrila utilizando-se derivados de Co_2Al -HDL calcinados [10].

(G) Na produção de H_2 , pode-se exemplificar que o uso das hidrotalcitas como catalisadores, cuja síntese foi realizada por 3 métodos diferentes de $CoMgAl$ -HDL, pelo método de coprecipitação de nitratos de Co, Mg, e Al, coprecipitação de nitratos de Mg e Al com ânion de quelato de cobalto pré-sintetizado, e troca do ânion do $MgAl-NO_3$ pelo ânion do quelato de cobalto, melhoram a atividade catalítica na reforma a vapor de CH_4 . Outra aplicação, foi na reforma a vapor de CH_4 usando-se

uma hidrotalcita calcinada de NiCuAl, que gerou um maior rendimento de hidrogênio. Hidrotalcitas calcinadas de CuZnAl também obtiveram ótimos resultados na reforma a vapor de metanol com alta seletividade para produção de hidrogênio [10].

(H) Na decomposição de componentes orgânicos voláteis, tem-se o uso de hidrotalcitas, com substituição total do Mg pelo Mn e Co, com elevada atividade na oxidação total do tolueno [10].

(I) Na decomposição via fotocatalise, foram testados óxidos mistos de ZnAl oriundos de hidrotalcitas e esse material se mostrou com poder elevado de absorção de luz UV e elevada atividade na decomposição do corante laranja de metila. Em outro estudo, foi investigada a decomposição de compostos orgânicos sobre ZnSn-HDL calcinada que mostrou que tem maior poder que o ZnAl-HDL calcinado. Também, foi investigada a degradação do ácido 2,4-diclorofenoxiacético sobre MgZnAl-HDL calcinado que mostrou grande atividade. Ainda, foi realizado um estudo que compara o uso do óxido misto de NiTi, obtido pela calcinação da hidrotalcita, com o P25, produto comercial de alta atividade na fotocatalise, na decomposição do azul de metileno sobre a irradiação da luz visível [10].

(J) Na redução dos gases do efeito estufa, a pesquisa pioneira foi feita através da utilização de CuMgAl-HDL e CoMgAl-HDL, ambos calcinados como catalisadores para remoção de NO_x e SO_x em uma unidade de FCC. Outra descoberta interessante foi que se substituindo o Mg²⁺ ou o Al³⁺ por Ni³⁺ ou Mn²⁺, respectivamente, nas hidrotalcitas de Mg₂Al calcinadas a atividade catalítica do catalisador aumenta consideravelmente na decomposição do N₂O [10].

A grande aplicabilidade de hidrotalcitas e seus óxidos mistos na área da catálise é tão extensa devido à facilidade na obtenção de catalisadores com sítios ativos ácidos e básicos em um mesmo material, além da possibilidade de alteração da força ácida e básica destes sítios. Essa versatilidade se dá principalmente devido à mudança dos metais di- e trivalentes e a proporção entre estes. Ainda com a possibilidade de se controlar as demais condições de síntese, podem ser obtidos materiais (hidrotalcita e os respectivos óxidos mistos) com propriedades únicas em relação à força, tipos e proporções de sítios básicos e ácidos.

Sabe-se que a natureza, a densidade e a força dos sítios básicos dependem da quantidade de alumínio presente no material, e que um aumento na quantidade de alumínio aumenta a quantidade de sítios básicos fracos e médios [11]. São essas

características e propriedades da força desses sítios básicos e sítios ácidos que determinam o tipo de reação que o material é capaz de realizar. Por exemplo, sabe-se que uma reação de desidrogenação do etanol, gerando acetaldeído e a reação de condensação aldólica em n-butanol envolvem uma superfície formada com pares de sítios com ácidos de Lewis forte e sítios básicos.

Atualmente, há estudos que mostram a influência da adição de cobre e da influência da adição/substituição dos cátions de alumínio por cátions de ferro aos óxidos mistos de magnésio e alumínio na estrutura do óxido misto obtido.

Ao obter uma hidrotalcita de CuMgAlOH alterando-se a quantidade de Cu em 1, 5, 10 e 20% em massa, observou-se que o tamanho dos cristais aumenta com o aumento da quantidade de cobre de 10 para 20% em massa. Outro fato observado foi a diminuição da área específica da hidrotalcita calcinada com o aumento da quantidade de cobre de 10 para 20% em massa. Em uma análise mais profunda, pode-se observar que com o aumento na quantidade de cobre, há uma diminuição na quantidade total de sítios básicos dos óxidos mistos de CuMgAlO, e conseqüentemente, uma diminuição nos sítios básicos fracos, moderados e fortes. Enquanto que o aumento de cobre não influenciou de forma direta a quantidade total de sítios ácidos, chegando-se a conclusão que não há correlação entre o aumento de cobre e a quantidade total de sítios ácidos [12].

Recentemente, um estudo foi publicado sobre a substituição parcial e total do alumínio pelo ferro nos óxidos mistos de MgAl derivados de hidrotalcitas. Nesse estudo foi observado que a cristalinidade do material diminuiu à medida que o alumínio vai sendo substituído pelo ferro, sendo que o óxido misto de Mg-Fe na ausência de alumínio foi o que possuiu a menor cristalinidade. Outra observação feita foi em relação à área superficial, onde o material obtido com maior valor de área foi o material que possuía magnésio, alumínio e ferro em sua composição, seguido do material com apenas magnésio e alumínio e o óxido misto de menor área superficial encontrada foi o de magnésio e ferro. Essa substituição parcial e total do alumínio pelo ferro, também, influenciou na densidade dos sítios básicos que diminuiu com o aumento de ferro e diminuição de alumínio até a completa substituição, mas não influenciaram na capacidade de adsorção do material. Outra observação importante foi a diminuição na concentração dos sítios ácidos com o aumento de ferro [13].

2.1.2. Síntese das hidrotalcitas

Devido à facilidade de síntese das hidrotalcitas, esse material possui diversos métodos para a sua obtenção. O método de síntese influencia diretamente nas propriedades do material, principalmente na sua cristalinidade e no tamanho de sua área específica.

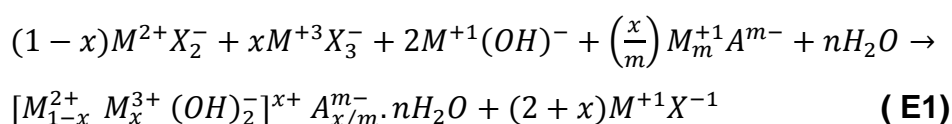
Os métodos mais conhecidos e utilizados são o método do sal-óxido, o método hidrotérmico e o método de coprecipitação. Outros métodos, menos utilizados, que geram materiais com cristalinidade e características estruturais inferiores, são o método da hidrólise induzida, o método eletroquímico e o método sol-gel [8].

A síntese realizada pelo método do sal-óxido consiste na reação que ocorre quando são adicionadas quantidades constantes da solução do sal formado pelo cátion trivalente e o ânion a ser intercalado, sobre a suspensão do óxido do metal divalente, de forma que se aguarde um tempo entre a adição de uma alíquota a outra até obtenção de pH constante.

Este método possui limitações como, por exemplo, antes de realizar a síntese é necessário verificar se será possível a obtenção do óxido do metal divalente e se este reagirá com a solução do metal trivalente. Deve-se cuidar também, para que esse metal não reaja de forma imediata com a água. Por último, deve-se garantir que o metal trivalente formará um sal solúvel com o ânion a ser intercalado.

A síntese realizada pelo método hidrotérmico é realizada a elevadas temperaturas e pressões. Nesta, são utilizados os dois cátions na forma de óxidos suspensos em água e, a essa suspensão, é adicionada a solução do ácido cuja base conjugada se deseja intercalar.

O método mais utilizado para síntese de hidrotalcitas é o método de coprecipitação, também conhecido como Método de sal-base. A reação que ocorre nesse método é apresentada a seguir [8]:



Onde:

M^{+1} = cátion monovalente (geralmente Na^+ ou K^+);

M^{2+} = cátion metálico divalente (Mg^{2+} , por exemplo);

M^{3+} = cátion metálico trivalente (Al^{3+} , por exemplo);

A^{m-} = representa um ânion intercalado com carga m , como Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} ;

X^{-1} = um ânion monovalente, como $(\text{NO}_3)^-$, $(\text{ClO}_4)^-$, Cl^- .

Esse método ainda pode ser dividido em duas vertentes: o método de coprecipitação a pH constante e o método de coprecipitação a pH variável.

O método de coprecipitação a pH constante consiste na adição simultânea da solução contendo os sais di e trivalentes e da solução contendo o hidróxido e o ânion a ser intercalado.

O método de coprecipitação a pH variável consiste na adição de uma solução contendo os cátions di e trivalentes de interesse sobre uma solução contendo o hidróxido e o ânion a ser intercalado.

Os principais aspectos que devem ser levados em consideração para a síntese desse material são as características dos cátions, a capacidade de estabilização da estrutura lamelar pelo ânion intersticial, a velocidade de adição, o tratamento térmico pós-síntese para cristalização e, para o método com pH variável, o pH da solução ao final da síntese.

Antes de se escolher os cátions de interesse para a síntese das hidrotalcitas, devem ser levadas em consideração as regras do isomorfismo e do isodimorfismo, onde, a diferença entre seus raios iônicos e o tamanho dos cátions mais os ligantes (hidroxilas), deve ser próxima, seus números de coordenação devem ser os mesmos e suas energias reticulares devem ser próximas [8].

Outro aspecto importante antes de iniciar a síntese é analisar a capacidade de estabilização do ânion em relação à hidroxila. Esse aspecto influencia principalmente quando a síntese é realizada pelo método de coprecipitação com valores de pH muito elevados, pois caso o ânion tenha menor capacidade de estabilização que a hidroxila,

ocorrerá a formação de compostos que também contenham a hidroxila como ânion interlamelar [15].

A agitação da solução formada durante a síntese interfere diretamente na cristalinidade do material sintetizado. Normalmente, os materiais mais cristalinos são obtidos com forte agitação juntamente com adição de uma solução a outra de forma lenta.

Outro aspecto que ajuda na cristalinidade do material é o tratamento hidrotérmico realizado após a adição das soluções. Ocorre um aumento na cristalinidade do material conforme há aumento da temperatura desse tratamento até 200° C. Para temperaturas acima de 200° C, existe a formação de subprodutos em grande proporção [8].

Outro ponto importante na síntese da hidrotalcita, quando sintetizada pelo método de coprecipitação, é o monitoramento do pH para valores elevados de razão M^{2+}/M^{3+} e a escolha correta da temperatura de envelhecimento. Um estudo de síntese de hidrotalcitas de magnésio e alumínio [15] mostrou que na síntese de hidrotalcitas com faixa de razão nominal Mg^{2+}/Al^{3+} variando de 1 a 20, quando a síntese foi realizada com pH 9,5 e temperatura de envelhecimento de 20° C, o valor máximo dessa razão no material sintetizado não passou de 3 para todas as razões nominais consideradas. Realizando-se a mesma síntese, com os valores da razão Mg^{2+}/Al^{3+} nominal de 2, 5, 12 e 20, mas com o pH da síntese nos valores de 9,5, 10, 10,5 e 11, a razão no material sintetizado ficou próxima do valor nominal para síntese realizada com pH 11, porém, apareceram certas impurezas nessa condição. Nos outros valores de pH o valor real obtido não alcançou o valor nominal. No mesmo estudo, foi verificado, que se realizando a síntese para razão nominal de Mg^{2+}/Al^{3+} de 12, com pH 11 e temperaturas de envelhecimento de 20, 30, 50, 80 e 100° C, foi possível verificar que o valor da razão real Mg^{2+}/Al^{3+} mais próxima da nominal, foi obtida na síntese realizada com temperatura de envelhecimento de 80° C [16].

Pelo método de coprecipitação, ao final do tratamento térmico, também chamado de envelhecimento, cuja duração pode variar dependendo da cristalinidade que se deseja, deve-se realizar uma lavagem a quente com água deionizada para eliminação total do sódio ou do potássio, elementos utilizados na solução básica, até obtenção de pH em torno de 7 e, assim, garantir que estes metais sejam removidos.

Após essa lavagem, deve-se colocar o material para secar por cerca de 12h em estufa a 100° C para obtenção da hidrotalcita sólida. Ao fim, deve-se moer e peneirar o material até a granulometria desejada [11].

Nos últimos anos, um novo método de síntese de hidrotalcitas foi estudado, realizando-se uma combustão [17]. Esse método é baseado na decomposição explosiva de alguns combustíveis orgânicos como ureia e glicerina. Um exemplo de aplicação é a utilização da sacarose como combustível. Inicialmente é feita a síntese dos óxidos mistos, partindo da solução dos nitratos e do carbonato de sódio, precursores da hidrotalcita de interesse. O combustível foi adicionado à mistura obtida e suspensa em água. A suspensão foi, então, aquecida até total evaporação da água. A pasta formada foi, na sequência, transferida para uma mufla onde as temperaturas de aquecimento variaram de 450 a 850° C, para que a combustão acontecesse. O processo de combustão durou cerca de 5 minutos e, assim, os óxidos mistos foram obtidos. Para obtenção das hidrotalcitas, os óxidos mistos foram colocados em contato com uma solução de Na_2CO_3 , e os sólidos suspensos foram separados por centrifugação. Foi feita a lavagem com água a quente e a secagem do material obtido. A hidrotalcita obtida foi comparada com hidrotalcitas de mesma razão de cátions sintetizadas pelo método de coprecipitação e pelo método sol-gel. Foi observado que a razão real obtida pelo método de combustão foi sempre inferior à razão real obtida nos outros métodos, sendo que a razão dos métodos mais comuns foi mais próxima da razão nominal. Outra conclusão que favorece os métodos mais convencionais foi a distribuição dos íons metálicos nos vértices dos sólidos que ficam organizados de forma mais homogênea nos métodos mais tradicionais [17].

2.1.3. Obtenção dos óxidos mistos

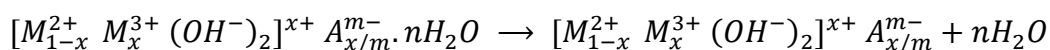
Para obtenção dos óxidos mistos oriundos de hidrotalcitas, deve-se calcinar o pó da hidrotalcita obtida.

Em um estudo realizado, foi verificado que o HDL mantém sua estrutura cristalina até a temperatura de cerca de 270° C, passando a coexistir com óxidos de magnésio que começam a se formar até uma temperatura de 400° C, onde ocorre a

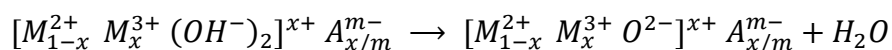
perda do carbonato, ficando totalmente decomposto. A quantidade de carbono, proveniente do carbonato, na amostra decresce a partir de 300° C até 500° C quando todo o carbonato já foi decomposto. Observa-se um grande aumento na área específica e no volume de poros da amostra calcinada.

Em um estudo mais recente, foi observada que a formação dos óxidos através do aquecimento dos HDLs envolve a desidratação, a desidroxilação, a decomposição dos ânions e, a segregação dos óxidos dependendo da temperatura [10]. Para hidrotalcitas de magnésio e alumínio, as faixas de temperatura onde cada etapa acontece são mostradas abaixo [14]:

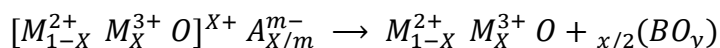
(1) Desidratação (temperatura entre 100-250° C):



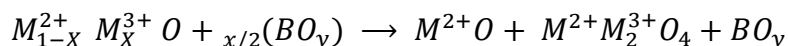
(2) Desidroxilação (temperatura entre 350-450° C, e na faixa entre 420-470° C acontece simultaneamente a descarbonização):



(3) Decomposição do ânion (temperatura aproximadamente em 450° C)



(4) Formação dos óxidos (temperatura entre 500 até bem acima de 700° C)



Onde:

M^{2+} = representa um cátion metálico divalente;

M^{3+} = representa um cátion metálico trivalente;

A^{m-} = representa um ânion intercalado com carga m^- ;

$M^{2+}O$ = representa o óxido misto com o metal M^{2+} ;

$M^{2+}M_2^{3+}O_4$ = representa o óxido misto com fase de espinélio;

BO_y = representa o ânion que sofreu decomposição.

Para hidrotalcitas sintetizadas com outros cátions metálicos, essas faixas podem sofrer alterações, como é o caso da substituição do Mg^{2+} por Co^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}

e Co^{2+} que sofrem reação de oxidação instantânea durante aquecimento ao ar, alterando, assim, as faixas de temperatura onde ocorre a desidratação e a desidroxilação [14].

O colapso da estrutura lamelar dos hidróxidos duplos lamelares ocorre, normalmente, a temperatura de 500°C . Isso significa que a difusão dos íons metálicos para outros sítios durante a calcinação pode ser ignorada. Uma das características dos óxidos mistos obtidos após a calcinação, das hidrotalcitas, realizada com temperatura inferior a 600°C é a facilidade que o material tem de voltar à estrutura de hidrotalcita caso o material seja exposto a uma solução aquosa, ou até mesmo se ficar durante muito tempo absorvendo a umidade do ar. Como citado anteriormente, é o chamado efeito de memória [9].

2.2. BUTANOL

O butanol possui diversas aplicações como citado anteriormente, além do interesse em sua vasta aplicabilidade, este álcool possui diversas vantagens em relação ao etanol, que é uma das fontes de energia limpas atuais [5]. Exemplos disso são a sua imiscibilidade a água, o fato de não ser corrosivo e a densidade energética do butanol ser tão próxima à da gasolina (cerca de 90%) [4]. Por esses motivos o butanol e suas rotas de síntese vem sendo muito pesquisadas.

O butanol é, em geral, produzido por três rotas primárias: 1) fermentação de carboidratos (biomassa de 1ª e 2ª geração) para produção de butanol, 2) desidratação de etanol a butanol pela reação de condensação de Guerbet e 3) Gaseificação de biomassa celulósica para gerar gás de síntese e, a partir deste, produzir butanol cataliticamente [18].

Apesar de a primeira rota primária ser bem conhecida para a produção de butanol, o processo da fermentação ABE, onde ocorre a formação de uma mistura de acetona (A), butanol (B) e etanol (E) se utilizando a bactéria *Clostridium acetobutylicum*, esta apresenta como desvantagens a baixa viabilidade econômica devido à dificuldade de obtenção de grandes quantidades de matéria-prima a custo competitivo, a baixa seletividade a butanol, a toxicidade do butanol aos

microorganismos mesmo em baixas concentrações e os grandes volumes de água e diversos subprodutos envolvidos no processo, o que demanda gastos com processos de separação ineficientes e de grande demanda energética [2].

A segunda rota primária apresenta como desvantagem o custo do etanol. Entretanto, há boas perspectivas do aumento da produção do etanol de segunda geração no país, o que levaria a uma redução deste custo. O desafio atual é sintetizar o butanol a partir do etanol utilizando-se a reação de Guerbet em apenas um passo. Isso diminuiria o tempo de síntese e processos secundários que são utilizados hoje em dia para separação de subprodutos e/ou purificação do butanol.

A terceira rota primária apresenta como desvantagens a baixa seletividade e a formação de diversos álcoois, o que também demanda gastos com energia para a sua purificação.

2.2.2. A reação de Guerbet

A reação de Guerbet é um método que permite a fácil obtenção da formação de ligação carbono-carbono (C-C) normalmente com álcoois inativos. Esse tipo de reação também é conhecida como química do “hidrogênio emprestado”. A reação de Guerbet é um processo potencialmente importante para aumentar o valor de álcoois de cadeia curta. Óxidos metálicos, fosfatos metálicos, e metais de transição suportados, tais como o cobre, são componentes importantes de catalisadores heterogêneos para a reação [27].

A reação de Guerbet envolve uma complexa sequência de muitas outras reações, tais como reações de hidrogenação, aldolização, desidratação e hidrogenação. Resumidamente, nessa reação, um álcool é desidrogenado para formar um acetaldeído, que em seguida faz uma reação de condensação aldólica e sofre rehidrogenação nos produtos insaturados dessa condensação para formar longas cadeias de álcool como produto da reação [18]. A Figura 2 mostra a reação de Guerbet de forma reduzida [3] enquanto que a Figura 3 mostra a mesma de forma mais detalhada [29].

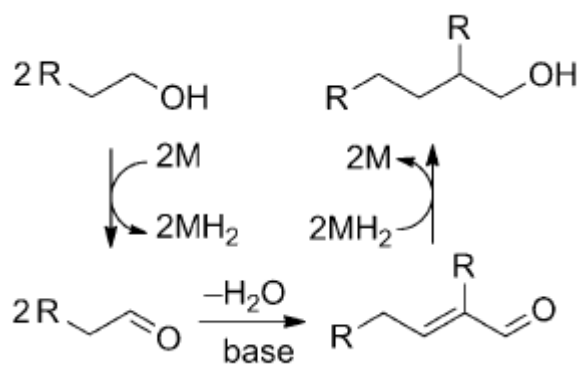
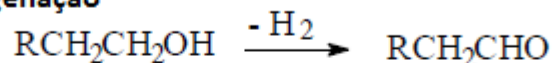
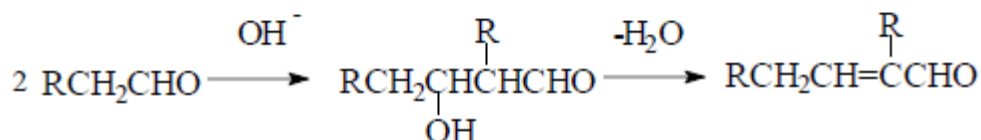


Figura 2 - A reação de Guerbet de forma resumida.

Reação de desidrogenação



Reação aldólica



Reação de hidrogenação

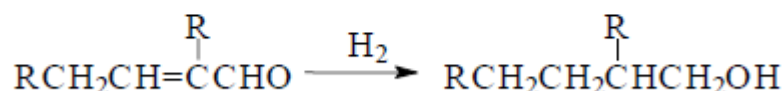


Figura 3 - Reação de Guerbet de forma ampliada.

Os problemas dessa reação são que o etanol é em particular um reagente difícil de desidrogenar e a condensação aldólica do acetaldeído catalisada por base é difícil de controlar e, geralmente, acaba produzindo misturas de produtos oligoméricos e poliméricos.

Dependendo do tipo de álcool utilizado na reação (primário com secundário, de cadeia longa com cadeia curta), produtos ramificados ou não ramificados serão formados. Além disso, quando diferentes álcoois estão presentes na reação, tanto as reações de auto-acoplamento e as reações de acoplamento cruzado podem ocorrer [18].

Na reação de Guerbet, a chave da seletividade deve ser o esforço dos catalisadores no controle da reação aldólica do acetaldeído catalisada por sítios básicos, de modo que apenas os produtos diméricos sejam obtidos, evitando as misturas usuais de oligômeros maiores. Muitos autores reconhecem a importância de combinar um composto de metal alcalino com um componente separado capaz de catalisar a hidrogenação e desidrogenação, tais como o cobre.

2.2.2.1. Reação de desidrogenação e desidratação do álcool

A primeira transformação na reação de Guerbet converte o álcool em um intermediário de aldeído ou cetona através da reação de desidrogenação. Entretanto, em paralelo também pode ocorrer a conversão do álcool em éter e olefina, produtos indesejados que ocorrem através da reação de desidratação. Reações de desidratação sobre óxidos básicos também podem ocorrer por duas vias distintas.

A Figura 4 mostra reações de desidrogenação (R1 e R2) de dois álcoois primários [18].

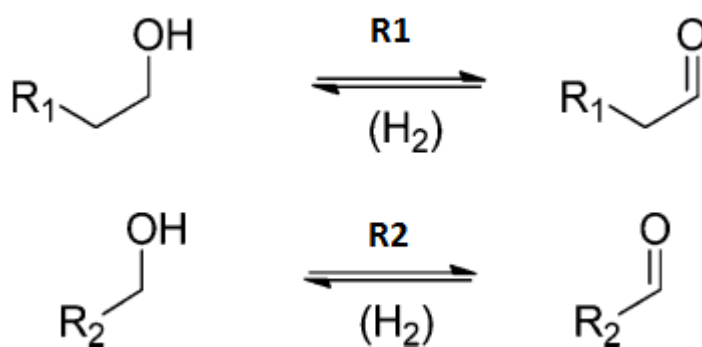


Figura 4 - Reações de desidrogenação de álcoois primários.

A desidrogenação de álcoois em aldeídos (C_2H_4O ou C_3H_6O) requer pares de sítios ácidos de Lewis fracos e sítios básicos fortes de Bronsted, a fim de formar e estabilizar intermediários de alcóxidos.

Um primeiro mecanismo proposto para desidratação foi a reação catalisada por base. O passo chave é a remoção do β -hidrogênio do alcóxido adsorvido. O intermediário teria de ser estabilizado com uma interação entre o oxigênio e a superfície do ácido de Lewis. Um segundo mecanismo de desidratação proposto acontece através de um intermediário alcóxido estável.

Na Figura 5, cada hidrogênio envolvido na reação de desidrogenação é transferido através da interação com o ânion da superfície de um óxido de magnésio e, na Figura 6, a reação de recombinação de hidrogênio envolve transferência direta do hidrogênio de um grupo hidroxila da superfície.

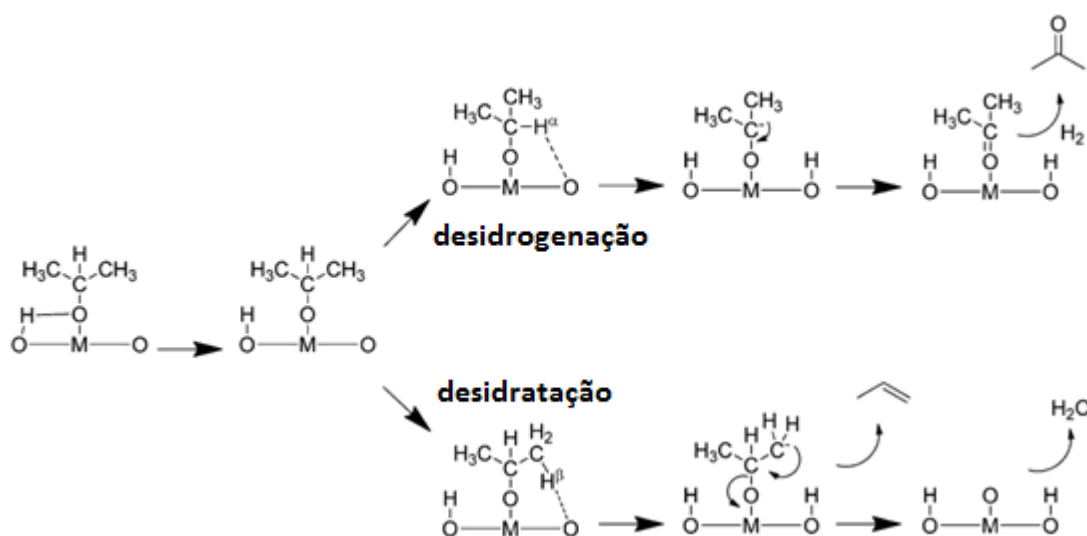


Figura 5 - Mecanismos de reação de desidrogenação e desidratação de isopropanol sobre óxidos de Magnésio.

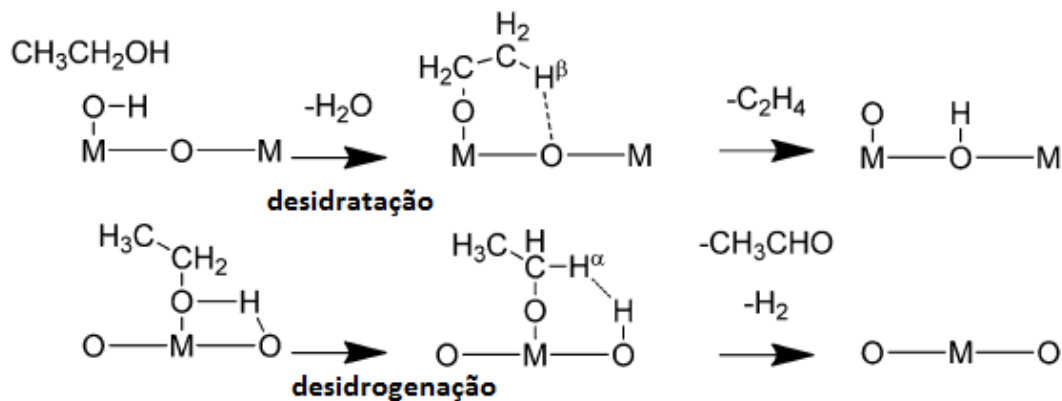


Figura 6 - Mecanismo de desidrogenação e desidratação direta.

Quando a reação é feita com etanol, o acetaldeído é um produto de superfície primário. A formação de espécies de carboxilato de superfície parece estar diretamente relacionada com o acetaldeído intermediário. A formação do acetaldeído é o primeiro passo da reação de Guerbet, e ela ocorre em pares de sítios ácidos e sítios básicos fortes. O primeiro é relacionado à adsorção do etanol e o último à captação de hidrogênio [18].

A desidrogenação de um álcool primário no correspondente aldeído é geralmente mais rápida do que a desidratação do álcool, quando estas reações ocorrem em óxidos básicos. A desidrogenação envolve a adsorção inicial de etanol em pares de sítios básicos e ácidos fortes, que quebram a ligação O-H formando uma superfície etóxi intermediária. Em seguida, o α -hidrogênio no grupo etóxi é captado por outro sítio básico forte. O mecanismo de formação de acetaldeído é representado na Figura 7, em que A e B são os sítios ácidos de Lewis e sítios básicos de Bronsted, respectivamente [18]:

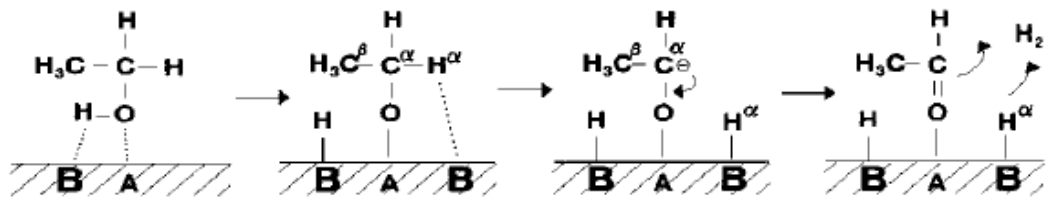


Figura 7 - Mecanismo de formação de acetaldéido pela desidrogenação do etanol nos sítios ácidos e básicos do catalisador.

A desidratação de álcoois ocorre em óxidos que contêm pequenos cátions carregados que exibem propriedades ácidas. A formação de olefinas, como o eteno, ocorre na reação de desidratação de álcool predominante sobre óxidos ácidos. Entretanto a desidratação do etanol com formação de éter etílico pode também ocorrer.

A desidratação do etanol em etileno sobre óxidos mistos de Mg-Al ocorre através de dois mecanismos. Um mecanismo requer ambos os sítios básicos fracos e ácidos de Lewis. Inicialmente, a adsorção da molécula de etanol e a ruptura da ligação O-H no par de sítios ácidos dá origem a um grupo etóxi de superfície. Em seguida, a abstração do próton mais ácido no intermediário etóxi acontece no sítio básico com formação de um carbânion por ruptura de ligação C-H. A formação da olefina tem lugar na etapa final [18]. A Figura 8 mostra um mecanismo de desidratação do etanol pelos diferentes tipos de sítios presentes no catalisador.

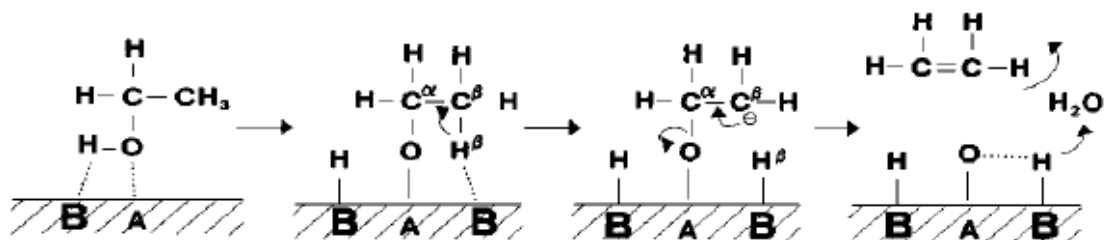


Figura 8 - Mecanismo de desidratação de etanol em etileno em cada sítio ácido e básico do catalisador.

Um segundo mecanismo, apresentado na Figura 9, ocorre em etapa única e envolve sítios ácidos de Lewis e sítios básicos com força balanceada para a formação de íons intermediários. O sítio ácido é responsável pela abstração de OH [18].

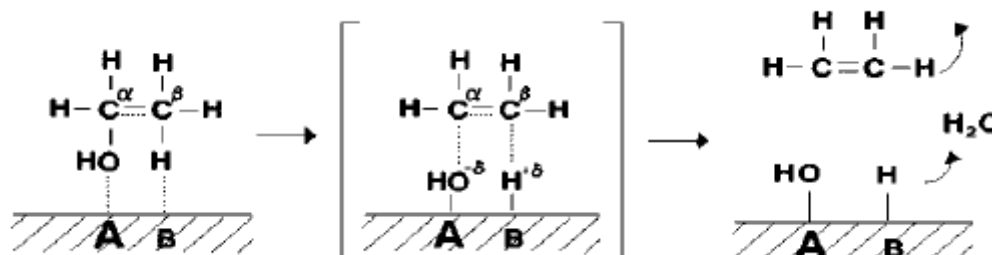


Figura 9 - Mecanismo em etapa única de desidratação de etanol em etileno em cada sítio ácido e básico do catalisador.

Taxas de desidratação do etanol aumentam abruptamente em amostras contendo uma elevada densidade de pares $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$ e sítios básicos fracos e médios. Assim, as amostras com valores mais elevados de grupos ácidos favorecem a reação de desidratação do álcool no sentido de etileno [31].

As vias de desidratação paralelas para formar éteres envolvem duas espécies adsorvidas de álcool adjacentes interagindo com locais vizinhos de pares de sítios ácido-base.

2.2.2.2. *Reação de condensação aldólica*

A reação de acoplamento do álcool tem recebido várias propostas de mecanismos. O caminho mais comumente aceito envolve uma reação de aldolização como passo de formação da ligação carbono-carbono (C-C), com um intermediário contendo um carbonilo não adsorvido. Esta via inclui quatro tipos diferentes de reações: desidrogenação, aldolização, desidratação e de hidrogenação.

Uma vez que a condensação aldol ocorre entre duas moléculas que contêm espécie carbonilo, ambos os álcoois envolvidos na reação de acoplamento devem ser

desidrogenados. A localização e o estado químico do hidrogênio envolvido nesse passo é um desafio. No caso de catalisadores que incluem um metal de transição, tal como cobre, o hidrogênio pode ser libertado a partir da superfície após a reação de desidrogenação, ficando na fase gasosa o hidrogênio e o aldeído em equilíbrio com o álcool. No caso de óxidos mistos, sem metais de transição, a localização do hidrogênio pode variar. Ele pode permanecer adsorvido na sua superfície para hidrogenar depois os produtos, ou pode desorver como di-hidrogênio, ou, ainda, a desidrogenação pode ser acoplada a um passo de hidrogenação pela reação Meerwin-Ponndorf-Verley (MPV).

A reação aldol ocorre sobre catalisadores básicos e provavelmente prosseguem através da superfície de um enolato. O enolato funciona como um nucleófilo e ataca outros aldeídos ou cetonas presentes no sistema. Esta reação de adição cria uma ligação entre o α -carbono de uma molécula com o carbono do carbonilo de outra molécula e é provavelmente responsável pela natureza ramificada de diversos álcoois de Guerbet.

No caso de os álcoois reagentes não forem o mesmo, existem quatro opções de produtos, onde a seletividade depende da taxa de desidrogenação e da formação do enolato. Podem ser obtidos dois produtos de acoplamento cruzado diferentes formados a partir dos diferentes enolatos, e dois produtos formados por auto-acoplamento. Por exemplo, se duas moléculas de etanal forem submetidas a uma condensação aldólica, seguida de hidrogenação, então, é formado butanol em forma de álcool linear porque os intermediários reativos são um enolato primário e um aldeído. Se um enolato secundário é formado, ou um enolato ataca uma cetona, isto é, na auto-condensação de propano-1-ol ou a condensação de propano-1ol com propan-2-ol, um álcool ramificado é formado [18].

A Figura 10 mostra a reação de adição aldólica (R3).

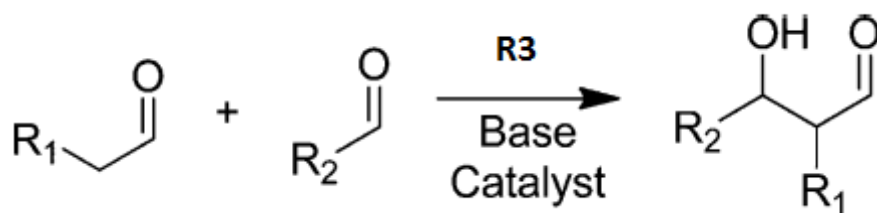


Figura 10 - Reação de adição aldólica.

Um segundo caminho possível para a reação de acoplamento de Guerbet envolve uma reação direta de acoplamento de superfície resultando em desidratação de um álcool e o hidrogênio ligado ao α -carbono de um segundo [17]. Esta reação pode envolver dois álcoois (R7), ou pode envolver uma reação direta de um aldeído e um álcool (R8), como mostram a Figura 11.

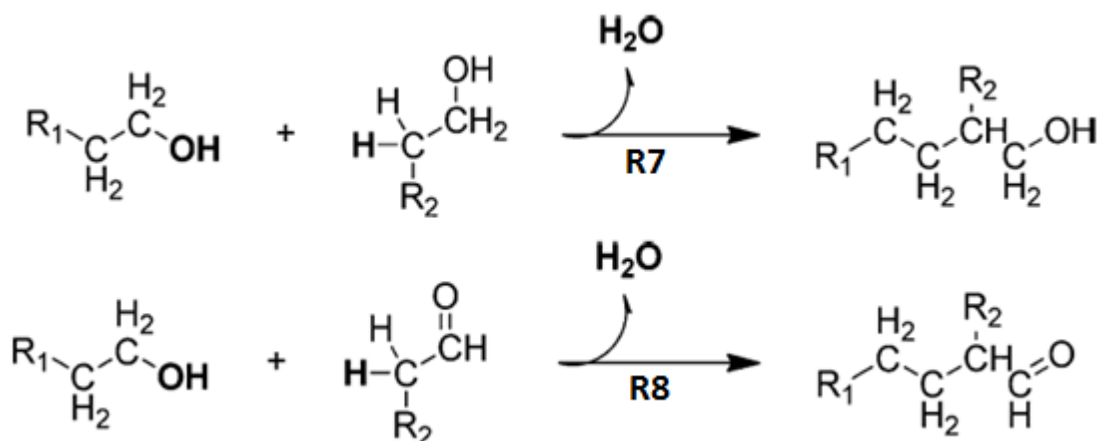


Figura 11 - Reação direta de acoplamento de Guerbet.

O aldol intermediário produzido no auto-acoplamento de etanol possui diversos produtos finais que podem ser derivados dele. Um exemplo é a produção de buta-1,3-dieno, derivado do acoplamento de duas moléculas de etanol.

Para muitas das aplicações que envolvem condensações em fase líquida com uma base solúvel, a água é removida para impedir a formação de ácido carboxílico a partir do reagente ou do aldeído produzido. A remoção da água pode ser realizada

através de uma destilação ou com o uso de um dessecante, tal como magnésio ou o óxido de cálcio.

A Figura 12 mostra a reação de desidratação do produto de aldol (R4).

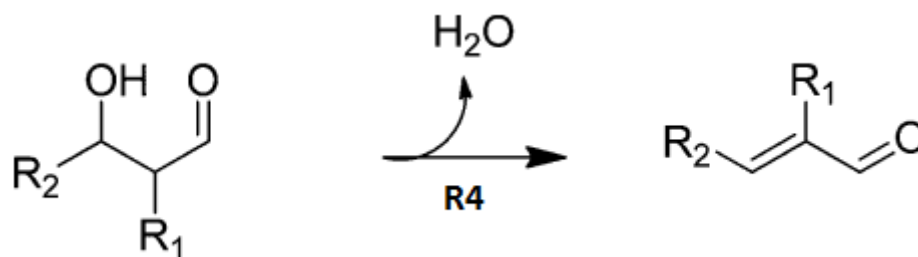


Figura 12 - Reação de desidratação do produto aldólico.

Em um catalisador sólido, a adsorção do grupo carbonilo é provável que ocorra em um sítio aceptor de elétrons ou em sítios ácidos de Lewis. Este local estabiliza a molécula, e permite a remoção catalisada por base de um átomo de hidrogênio a partir do α-carbono. Este passo de remoção do hidrogênio forma um enolato de superfície em que o carbânion pode, em seguida, atacar um aldeído adsorvido próximo ou uma cetona.

O produto da reação de superfície aldólica pode, em seguida, se dessorver, se desidratar e se dessorver novamente. Pode, ainda, quebrar para produzir produtos, tais como a 2-propanona a partir do produto de aldol de etanal. Também pode executar outra aldolização, ou, ainda, pode continuar a reagir para produzir um produto completamente hidrogenado, tal como na reação de Guerbet.

A reação em catalisadores bifuncionais é vista em parte como o resultado da estabilização de uma superfície intermediária através de uma interação do ácido de Lewis. Esta interação permite também grandes redes de produtos da reação de aldolização em temperaturas elevadas, uma vez que uma forte interação entre os produtos intermediários oxigenados e os sítios ácidos de Lewis previne a dessorção, especialmente quando existem vários grupos funcionais em uma única molécula [18].

Uma vez que a condensação aldólica ocorre facilmente a uma temperatura baixa, é provável que o passo de desidrogenação limite a reação de acoplamento do álcool sobre óxidos de metais básicos e fosfatos.

Um estudo realizou uma série de reações de condensação aldólica de acetaldeído e butilaldeído, na presença e ausência de um catalisador metano ruthenium-bis (difenilfosfonil) para a obtenção do biocombustível n-butanol a partir de etanol. Os resultados dessas reações sugerem que o catalisador de rutênio polariza a condensação aldólica para dar os produtos desejados de compostos C₄, aumentando a taxa de reação de acoplamento do acetaldeído, mas reduzindo a velocidade da reação aldólica com álcoois em produtos C₄ ou superiores. Eles concluíram que os resultados obtidos sugerem um regime durante a catálise em que a condensação aldólica de etanol é favorecida em relação a formação de compostos C₄ ou superiores e de aldeídos. Mas a hidrogenação de compostos C₄ ou superiores e aldeídos é favorecida em relação à de acetaldeídos [3].

Em 1931, o acoplamento de etanol na presença de H₂ foi observado sobre misturas de catalisadores como MgO, Al₂O₃, e CuO_x. Em 1933, foi observada a auto-condensação de etanol a pressões elevadas sobre materiais contendo cobre e óxido de magnésio. Em 1937, foi observado o acoplamento de álcool superiores (C₄₊) com H₂ sobre misturas de MgO, Al₂O₃, e CuO_x. Em 1953, o acoplamento de vários álcoois sobre cal de soda (hidróxido de cálcio e hidróxidos alcalinos) foi estudado.

Entre 1956 e 1970, foram estudados sais de metal alcalino dissolvidos em álcool com a adição de um agente de desidrogenação insolúvel tal como o cobre ou o níquel que foi eficaz em vários acoplamentos de álcoois (C₂-C₁₀₊). Em 1977, um metal alcalino solúvel ou sal de metal alcalino combinado com um sal de chumbo insolúvel foram relatados como agentes de acoplamento do álcool. Até meados dos anos 1980, os metais alcalinos foram bem reconhecidos como importantes componentes na catálise de acoplamento de álcool [25].

Duas características principais são necessárias para a reação de acoplamento alcoólica. A primeira característica está relacionada com a acidez e a basicidade do catalisador. Sistemas de acoplamento de álcool geralmente têm materiais básicos em forma de metal alcalino, hidróxido, ou sal dissolvido no meio reacional ou, no caso de catalisadores heterogêneos, com base sólida, tal como o magnésio, como um

componente crítico. A segunda característica de um catalisador necessária para o acoplamento de álcool é a capacidade de facilitar a desidrogenação do álcool à temperatura da reação. Alguns metais típicos utilizados como agentes de desidrogenação incluem platina, níquel e cobre.

Para a condensação aldólica é necessário um arranjo atômico superficial específico que compreenda o conjunto de um sítio básico adjacente a dois sítios ácidos. Além disso, este arranjo também deve acomodar as espécies intermediárias desta reação. Este sistema deve ser capaz de adsorver duas moléculas de acetaldeído, remover um próton de um desses aldeídos e promover o ataque nucleofílico. Da mesma forma que a desidrogenação de etanol, a condensação aldólica do acetaldeído a n-butanol em óxidos básicos envolve a formação de um carbânion intermediário em um par de sítios básicos e ácidos fortes [11]. A Figura 13 mostra um mecanismo de condensação aldólica do acetaldeído nos sítios do catalisador.

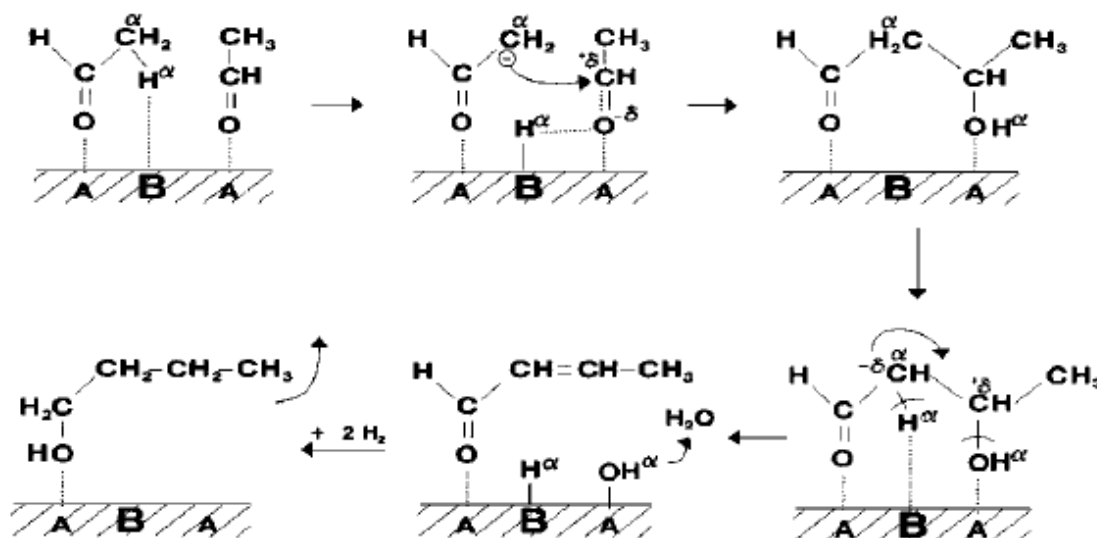


Figura 13 - Reação de condensação aldólica do acetaldeído nos sítios básicos e ácidos do catalisador.

A condensação do acetaldeído, no entanto, é uma reação bimolecular entre espécies de acetaldeído adjacentes adsorvidas. A condensação de moléculas

adsorvidas de acetaldeído para formar n-butanol requer a formação de um carbânion intermediário. Este passo envolve também uma elevada densidade de sítios básicos e a formação de n-butanol requer não apenas pares de sítios ácidos fortes, mas também uma elevada densidade de sítios básicos.

2.2.2.3. Reação de hidrogenação

Os dois últimos passos da reação de Guerbet para formação de álcoois de cadeias maiores estão representados na Figura 14, como reações de hidrogenação (R5 e R6), que podem ocorrer em qualquer ordem.

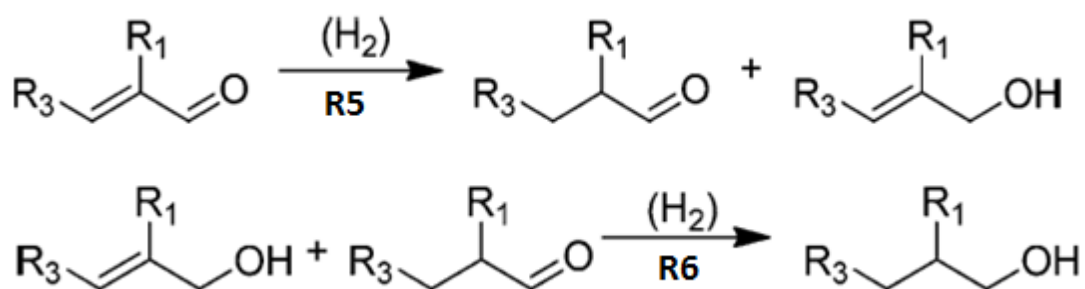


Figura 14 - Dois possíveis mecanismos para reação de hidrogenação.

Estes passos podem ser realizados em um catalisador de hidrogenação, tal como o cobre ou o níquel, se este estiver presente no catalisador ou ao longo de um óxido de metal a temperaturas suficientemente elevadas com uma fonte adequada de hidrogênio, tal como o álcool reagente [18].

2.2.3. Influências do catalisador na reação de Guerbet

A principal influência no mecanismo e na obtenção de produtos na reação de Guerbet é o catalisador e suas características. A obtenção de cada produto e o tipo

de reação que ocorre preferencialmente depende diretamente do tipo de catalisador utilizado na reação. A reação depende das características do catalisador como a densidade e força de sítios ácidos e básicos. O catalisador ótimo para a obtenção de butanol pela reação de Guerbet necessita tanto de sítios ácidos quanto básicos e o rendimento máximo de butanol é função direta da proporção destes sítios. Os sítios básicos são responsáveis pelas reações de desidrogenação de acetona e hidrogenação de butenal e butanal. Já na reação de condensação aldólica de duas moléculas de acetaldeído são necessários sítios básicos e ácidos, formando o 3-hidroxi-butiraldeído, que é desidratado em sítios ácidos formando o butenal. Assim, apesar de uma maior necessidade de sítios básicos, a presença de sítios ácidos é fundamental para que todo este sistema reacional ocorra de forma eficiente.

Por outro lado, a presença de sítios ácidos leva, inevitavelmente à produção de eteno e éter dietílico, oriundos da desidratação de etanol, bem como buteno, oriundo da desidratação de butanol. Este por sua vez, pode ser hidrogenado em sítios básicos levando a formação de butano. Assim, a escolha de um catalisador que apresente a proporção mínima necessária para que as reações de produção de butanol ocorra é fundamental para minimizar a formação de subprodutos. É claro que alguns destes subprodutos, como as olefinas eteno e buteno e mesmo o éter dietílicos são compostos de interesse na indústria química e a sua produção não é necessariamente um problema, apesar de levar a uma maior complexidade na separação dos produtos [11].

A utilização de um metal aumenta a capacidade, em alguns casos, de operar em temperaturas mais baixas, porque a desidrogenação dos álcoois ocorre muito mais facilmente do que através de óxidos básicos, tais como o MgO. No entanto, a presença do metal pode levar à decomposição do reagente causando uma diminuição na seletividade para o álcool desejado [11].

Alguns autores indicam que a reação de condensação de duas moléculas com 2 carbonos aconteça através de um intermediário do tipo aldol, que requer que o álcool reagente seja desidrogenado. O acoplamento do tipo aldol seguido de desidratação e de hidrogenação produz o álcool saturado que é o produto de Guerbet. Reações secundárias podem desoxigenar completamente o intermediário para formar hidrocarbonetos insaturados a partir do etanol, tais como o 1,3-butadieno ou podem

se quebrar para formar moléculas, tais como a acetona ou o 2-metilpropeno a partir do etanol na presença de água [25].

Dois fatores parecem influenciar a taxa de acoplamento para formar o álcool saturado. Elevadas temperaturas aumentam a taxa de acoplamento, assim como a desidrogenação e as taxas de desidratação. O segundo fator que afeta a taxa de acoplamento é a concentração do aldeído intermediário.

Materiais contendo sítios ácidos, juntamente com sítios básicos, tais como os óxidos mistos de Mg/Al ou a hidroxiapatita, produziram alguns 1,3-butadieno também como produto da reação de acoplamento de etanol a n-butanol.

Sabendo-se que as características básicas e ácidas do catalisador possuem forte influência na obtenção do butanol e seus intermediários pela reação de Guerbet, diversas pesquisas mostram a incorporação e/ou a substituição de metais ao óxido misto de magnésio para, assim, avaliar a sua atividade e seletividade ao butanol.

2.2.3.1. *Magnésio*

Hidrotalcitas calcinadas de Mg contém superfície com sítios básicos fracos (grupos OH^-), médios (pares Mg-O) e fortes (ânions O^{2-}). As principais características relacionadas ao óxido de magnésio puro (MgO) são a elevada densidade de sítios básicos fortes relacionados ao O^{2-} e a menor densidade de sítios ácidos de Bronsted. Assim, o óxido de magnésio puro exibe sítios básicos fracos, médios e fortes e sua característica ácida é considerada muito baixa.

As reações que requerem sítios básicos fortes, tais como a desidrogenação, a condensação, e a desidratação, envolvem a formação inicial de etóxido de superfície sobre um par de sítios ácidos fortes de Lewis. O MgO puro exibe baixa atividade devido à presença predominante de centros básicos de O^{2-} isolados, o que dificulta a etapa de formação do intermediário etóxido. O MgO forma predominantemente acetaldeído e n-butanol por meio de reações favorecidas em materiais fortemente básicos [19, 24].

Estudos mostram que o MgO puro catalisa a desidrogenação de etanol para acetaldeído em taxas muito baixas [19]. Apesar da sua elevada densidade de sítios básicos fortes, o MgO não foi capaz de promover a condensação de etanol. O MgO gera compostos com 4 carbonos somente em temperaturas muito elevadas. Esse comportamento catalítico do MgO pode ser associado à sua baixa acidez [24].

Outro estudo também mostra que o MgO leva a uma conversão baixa de etanol e que o acetaldeído é o único produto obtido sob as condições de reação avaliadas. Os autores argumentam que isto está relacionado com a presença de sítios básicos isolados do MgO, já que sítios básicos isolados não favorecem a reação de condensação aldólica, que é necessária para a formação de butanol. De fato, para a condensação aldólica são necessários pares de sítios ácido-base [19].

Outro estudo mostrou que a seletividade para 1-buteno é maior para catalisadores com características fortemente básicas, como é o caso do óxido de magnésio [30].

2.2.3.2. Alumínio

Catalisadores compostos exclusivamente por Al_2O_3 , isto é, alumina, tem característica ácida predominante, mas apresentam pares de sítios ácidos fortes e sítios básicos fracos. Quando se emprega este óxido, ocorrem preferencialmente somente reações de desidratação, levando à formação de etileno e éter dietílico. Assim, apesar da alumina apresentar sítios básicos fracos, estes não são capazes de desidrogenar o etanol e nem de sintetizar compostos C_4 através da condensação aldólica [29, 32].

Reações de desidratação parecem ocorrer em sítios ácidos de Lewis ou de Bronsted presentes na superfície do Al_2O_3 que se tornam abundantes em amostras mistas ricas em alumínio. Quando utilizado um catalisador de alumina pura ou um óxido misto rico em alumínio, a maioria do produto gerado é o reagente desidratado, o éter dietílico ou o eteno, devido à elevada densidade de sítios ácidos fortes. A alumina pura exibe a mais elevada atividade, no entanto, produtos de desidrogenação

e de condensação não são formados por causa da ausência de pares de sítios básicos fortes [11].

2.2.3.3. *Magnésio e alumínio*

Quando a mistura física de $MgO + Al_2O_3$ é usada, a amostra apresenta sítios básicos fortes e moderados assim como sítios ácidos, e observa-se, a formação quase única de etileno a partir de etanol. Este resultado mostra que os sítios básicos fortes e moderados devem ser adjacentes aos sítios ácidos para sintetizar compostos C_4 . Os sítios ácidos estão relacionados à adsorção do acetaldeído e à adsorção de hidrogênio. Os sítios básicos geram espécies carbânions, as quais reagem com o acetaldeído adsorvido formado pela desidrogenação e formam, assim, o acetaldol. Este composto é desidratado e hidrogenado prontamente gerando o n-butanol [25].

Um método para aumentar os pares ácido-base do catalisador é realizado através da incorporação de alumínio, um ácido de Lewis mais forte do que o magnésio no óxido de Mg. Com o acréscimo de Al nos óxidos mistos, a taxa de desidratação também aumentou, como consequência dos novos sítios ácidos de Lewis associados ao alumínio [29]. Por outro lado, foi observado que óxidos mistos de Mg/Al tem uma taxa mais elevada de desidrogenação.

A densidade de sítios básicos fracos e médios na superfície aumenta com o aumento do teor de Al na amostra. Em amostras de baixo teor de Al, a densidade de sítios básicos é claramente inferior em comparação com MgO puro porque a formação de uma fase AlO_γ na superfície cobre parcialmente os pares de Mg-O e diminui a concentração de ânions O^{2-} superficiais. A teores intermediários de alumínio, uma fase de óxido misto de Mg-Al é formada pela incorporação de íons Al^{3+} na matriz de MgO e faz com que a quantidade de defeitos de superfície aumente a recuperação parcial da densidade de sítios básicos. Em amostras com elevados valores de Al a densidade de sítios básicos diminui [29].

A introdução de Al^{3+} na estrutura MgO aumenta drasticamente a densidade superficial de sítios ácidos fortes de Lewis, assim, a formação de grupos básicos OH fracos em amostras de hidrotalcitas aumentam com o teor de Al e, como resultado, a

densidade de sítios básicos médio diminui [11]. Essa introdução, ainda, eliminou os sítios básicos fortes do MgO. Também foi estabelecido que a incorporação de Mg^{2+} na rede de Al_2O_3 no caso de MgAl com razão 1:1 diminuiu a quantidade de sítios ácidos e gerou sítios básicos de força média em Al_2O_3 . Um aumento na razão Mg/Al diminui a densidade de sítios básicos fracos e diminui a densidade de sítios básicos moderados [17]. A densidade de sítios básicos sobre MgO puro diminui quando pequenas quantidades de Al são adicionadas.

As amostras oriundas de hidrotalcitas de $Mg_{1-x}Al_xO$ apresentam três tipos diferentes de sítios básicos: íons isolados O^{2-} , pares $Mg^{2+}-O^{2-}$ e grupos OH. As suas concentrações relativas dependem do teor de Al. Além disso, verificou-se que a contribuição de pares $Al^{3+}-O^{2-}$ para a basicidade da superfície não é importante. Em contraste, os sítios ácidos de Lewis da superfície são fornecidos por ambos os cátions Mg^{2+} e Al^{3+} . A acidez de Lewis fornecida pelos cátions metálicos é mais forte do que a dos grupos OH de Bronsted.

Óxidos mistos de Mg/Al derivados de hidrotalcitas com razão molar igual a 3 revelam a presença de sítios básicos de diferentes forças, assim como a presença significativa de sítios ácidos. Em geral, este material parece proporcionar um bom desempenho para as reações que envolvem compostos com grupos carbonilo, enquanto que o seu desempenho não é tão bom para os álcoois, uma vez que os grupos ácidos promovem a desidratação competitiva do álcool dando origem a olefinas. No entanto, a atividade de ambos os tipos de sítios parece ser sintonizável pela mudança da temperatura de reação.

A taxa de desidratação de álcool em éteres e olefinas aumenta acentuadamente com o aumento do teor de Al. As amostras de Mg_yAlO_x ricas em Al contêm uma elevada densidade de pares de sítios $Al^{3+}-O^{2-}$ e densidade de sítios básicos moderados. A combinação dos dois promove a formação de etileno ou de propileno a partir do álcool. Em amostras Mg_yAlO_x , os sítios ácidos necessários para a formação de éter provavelmente consistem de cátions Al^{3+} , enquanto que os sítios básicos são fornecidos pelos ânions O^{2-} correspondentes. A abundância de superfícies com pares $Al^{3+}-O^{2-}$ explica as altas taxas de formação de éter observadas em Al_2O_3 e em amostras Mg_yAlO_x ricas em Al.

Reações de condensação aldólica em amostras Mg_yAlO_x também envolvem a formação de um carbânion intermediário com pares de sítios de ácido de Lewis fortes e bases de Bronsted, e, conseqüentemente, eles também são favorecidos em amostras ricas em Mg. As taxas de formação de $n-C_4H_8O$ e $n-C_4H_9OH$ ou $iso-C_4H_9OH$ e $iso-C_4H_8O$ são mais lentas do que as reações de desidrogenação porque em condensações bi moleculares aldólicas não só as propriedades da superfície ácido-base são relevantes, mas também o arranjo dos átomos de superfície é necessário para absorver as espécies adjacentes e os fatores estéricos relacionados com a natureza química dos álcoois utilizados como reagentes e aldeídos intermediários [17].

Óxidos mistos de Mg-Al são os mais seletivos para o n-butanol, sendo que sua seletividade aumenta quando a densidade de sítios básicos fortes aumenta, ou seja, quanto maior for a concentração de Mg. Também é observado que uma seletividade muito elevada para o etileno está associada à presença de sítios ácidos sobre a superfície destes óxidos mistos [32].

Um estudo comparou óxidos mistos de MgAl derivados de hidrotalcitas com razão molar igual a 1 e 3 para a seletividade do n-butanol. O óxido com a maior concentração de Mg era o mais seletivo para o n-butanol. A produção de n-butanol através do óxido misto Mg/Al com razão molar igual a 3 foi quase imediata, surgindo no primeiro minuto de reação. Em contraste a evolução de H_2 apareceu após aproximadamente 20 min indicando, assim, que o primeiro passo de desidrogenação que produz acetaldeído foi seguido rapidamente pela reação de condensação aldólica do acetaldeído e hidrogenação de 2-butenal formando o n-butanol. A produção de n-butanol através do óxido misto Mg/Al com razão molar igual a 1 foi mais lenta após aproximadamente 10 min sob as condições de reação. Neste caso o hidrogênio foi observado desde o tempo inicial de reação. A formação de acetaldeído também ocorreu no óxido misto Mg/Al com razão molar igual a 1 no entanto, a sua evolução através de reações de condensação parece avançar de forma mais lenta do que sobre o óxido misto Mg/Al com razão molar igual a 3. A presença constante de espécies carboxilato, que quando presentes nos sítios ativos podem dificultar a evolução adicional de acetaldeído através de reações de condensação, sobre o óxido misto MgAl com razão molar igual a 1 poderia dar razão à evolução mais lenta do

acetaldéido a 2-butenal. Em contraste, a hidrogenação de 2-butenal a n-butanol facilmente ocorre no catalisador óxido misto Mg/Al com razão molar igual a 3 [25].

A interação inicial do etanol resultou em todos os casos em espécies etóxido. Sobre o MgO e óxidos mistos de MgAl, o etóxido facilmente evolui para o acetaldéido seguido da condensação aldólica para formação de n-butanol. No entanto, o acetaldéido pode também ser facilmente convertido a espécies de carboxilato que impedem o passo de condensação aldólica. A força motriz para a formação desses carboxilatos pode estar relacionada com a disponibilidade das espécies de oxigênio na superfície (O^{2-} , OH^-). Estes fatos parecem ser mais favorecidos no óxido misto de Mg/Al com razão molar igual a 1 do que ao longo do óxido misto Mg/Al com razão molar igual a 3.

A formação de acetaldéido é favorecida pelo baixo teor de Al, enquanto que a formação de n-butanol pela reação de condensação aumenta com o aumento de alumínio até atingir um máximo que não é obtido com a amostra com maior quantidade de alumínio. A taxa de formação de etileno e éter dietílico aumenta com o teor de Al na amostra [25]. A Figura 15 mostra um mecanismo de reação para a síntese de butanol a partir de etanol em óxidos misto de Mg/Al oriundos de hidrotalcitas.

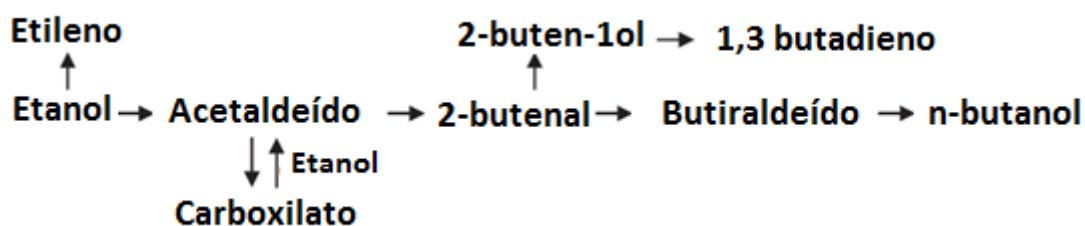


Figura 15 - Mecanismo de reação sugerido para óxidos mistos de Mg e Al derivados de hidrotalcitas.

2.2.3.4. Cobre

Cobre suportado em óxido misto de Mg-Al mostraram um aumento na taxa e na seletividade para o produto acoplado, em comparação com outras misturas físicas e metais suportados sobre catalisadores de óxidos mistos Mg-Al [29].

Estudos comprovam que as taxas intrínsecas diminuíram com o aumento do tempo de reação, que deve ser, em parte, devido à água produzida pela reação de acoplamento, que altera o suporte de óxido misto de Mg-Al. A adição de água à mistura reagente diminuiu as taxas de produção de n-butanol, suportando a hipótese de que a água tem um efeito prejudicial sobre o catalisador.

A adição de cobre gerou o rendimento mais elevado de n-butanol observado ao longo da reação. Foram observados grandes aumentos nas taxas de desidrogenação e nos produtos de acoplamento sobre as amostras com cobre. O aumento da taxa de desidrogenação para a amostra com Cu provavelmente foi causado pelo aumento observado na taxa de acoplamento através do aumento da concentração do aldeído em fase gasosa.

Também foi observado que quando o cobre é incorporado nos materiais, a desidrogenação do álcool e a hidrogenação do aldeído, ocorrem rapidamente, o que significa que tanto o álcool quanto o aldeído irão produzir o produto acoplado [23]. Assim, o cobre facilita a desidrogenação do álcool e promove as reações de hidrogenação dos produtos de acoplamento adsorvido.

Analisou-se a seletividade quando se utilizou cobre para dois produtos principais da reação partindo do etanol, o butanol e o 1,1-dietoxietano. Foi observado que a seletividade para o butanol, de fato diminui regularmente a partir de 42% a 18% de cobre, enquanto que a seletividade do 1,1-dietoxietano passa por um valor máximo em 10% de Cu. No alto teor de cobre foi observada uma diminuição nas seletividades tanto para butanol quanto para o 1,1-dietoxietano, e um aumento na seletividade para o acetato de etila. Assim, conclui-se que nos catalisadores com cargas elevadas de cobre ou os óxidos de cobre puro, a via principal é a condensação de etanol com acetaldeído resultando na formação de acetato de etila [26].

Em relação à influência do cobre nas características do catalisador, foi observado que a densidade de sítios ácidos do catalisador não é correlacionada com o teor de cobre. Por outro lado, uma relação direta foi evidenciada na densidade de sítios básicos destes catalisadores e, conseqüentemente, na seletividade para n-butanol. A densidade de sítios básicos dos catalisadores diminui com o aumento do teor de cobre e a seletividade para n-butanol aumenta quando a densidade de sítios básicos fortes aumenta [32]. A Figura 16 indica os mecanismos possíveis a partir do etanol com o catalisador com cobre.

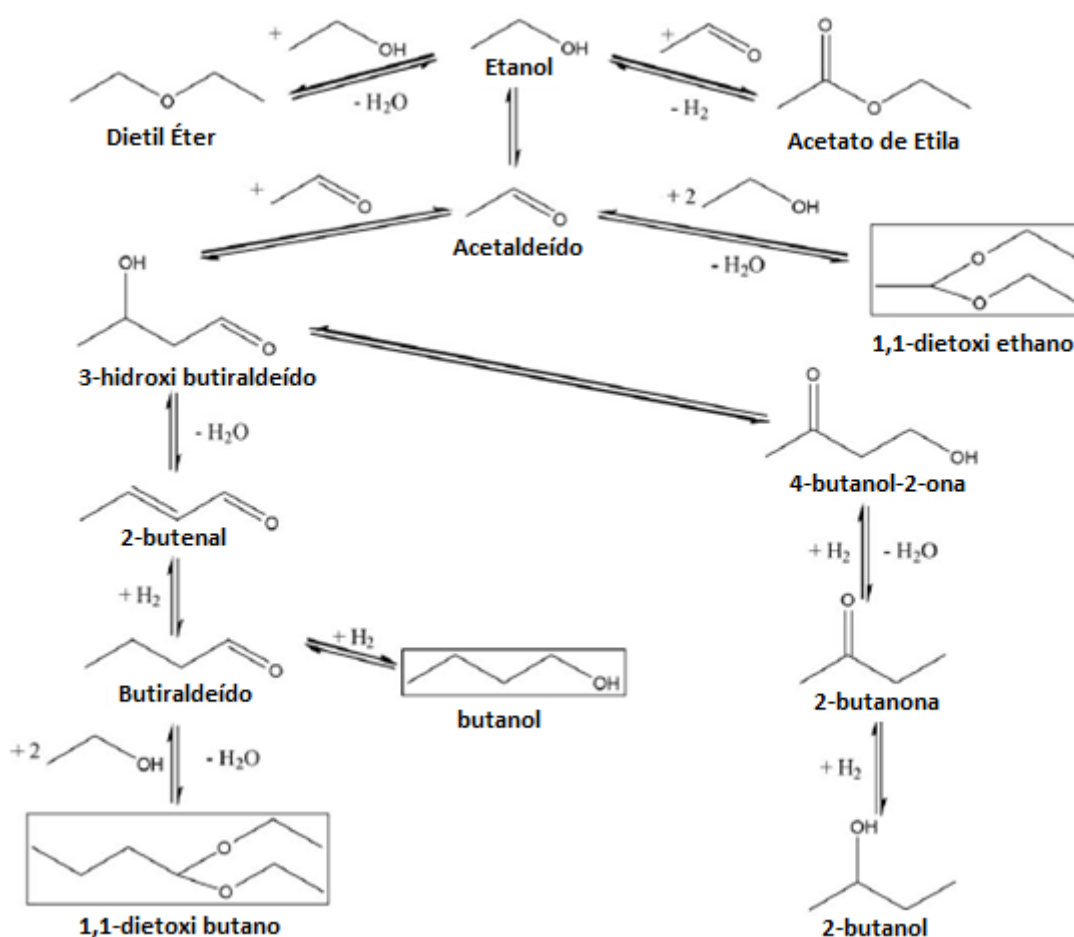


Figura 16 - Mecanismo de reação do etanol sobre catalisador de CuMgAlO.

2.2.3.5. Ferro

Analisou-se a influência da substituição de Al em óxidos mistos de Mg-Al por Fe. A substituição completa de Fe nos materiais de Mg-Al causou uma diminuição na área específica. Mais importante ainda, a incorporação de Fe diminuiu o caráter ácido dos materiais e, por conseguinte, diminuiu a seletividade para o etileno formado durante a conversão do etanol [14].

O Fe no catalisador embora diminua a densidade de sítios ácidos muito mais do que a densidade de sítios básicos, não significa que pode melhorar a taxa de conversão de etanol para acetaldeído. Chegou-se à conclusão que o Fe não influencia significativamente na reação de etanol para etanal porque a energia de ativação para essa reação não sofreu alteração [14].

Como é geralmente assumido que as etapas de desidrogenação são catalisadas por sítios básicos, ao passo que as reações de desidratação são catalisadas por sítios ácidos, sugere-se que a substituição do Al por Fe no óxido misto desempenha um papel mais importante nas propriedades dos sítios ácidos dos catalisadores do que nas propriedades dos sítios básicos.

O etileno pode ser formado por dois mecanismos diferentes, o primeiro envolve apenas sítios ácidos, enquanto que o segundo envolve fortes sítios básicos, sendo necessários sítios ácidos muito fracos apenas para estabilizar as espécies etóxi. Uma vez que também são necessários sítios ácidos fracos para a formação de acetaldeído, conclui-se que todos os materiais testados têm estes sítios, ao passo que os sítios ácidos observados correspondem aos locais mais fortes. Portanto, esses sítios mais ácidos são os responsáveis pela formação de etileno.

No que diz respeito aos produtos de condensação, os produtos observados foram o 2-butenal, produto de condensação de aldol primário, o butanal, o 2-buten-1-ol, o 1-butanol, o 1,3-butadieno e o 1-butenol.

No caso do 2-butenal, este é o produto de condensação primária, que é submetido a reações de hidrogenação adicional, desidrogenação e desidratação. No entanto, a seletividade tende a ser mais elevada para compostos contendo Fe, o que está em boa concordância com as maiores concentrações de acetaldeídos

encontrados para este material. Tal como no caso da desidrogenação do etanol, a reação envolve a presença de sítios básicos fortes e sítios ácidos muito fracos, sendo que é a concentração destes últimos sítios controlam a reação.

No que diz respeito aos compostos com 4 carbonos, foi observado que os compostos 1-buteno e 1,3-butadieno são formados pela desidratação de 1-butanol e 2-buten-1-ol, respectivamente.

Embora a substituição completa leve a uma diminuição da área específica, os materiais resultantes apresentam diferentes equilíbrios entre sítios ácidos e básicos, diminuindo acentuadamente a concentração de sítios ácidos mediante a adição de ferro. Como consequência, a seletividade para o acetaldeído, para a acetona e para os produtos da condensação aumenta bastante, especialmente para os óxidos mistos de Mg-Fe, enquanto que a seletividade para etileno diminui [25]. A Figura 17 mostra um possível mecanismo de reação do etanol sobre óxidos mistos contendo ferro.

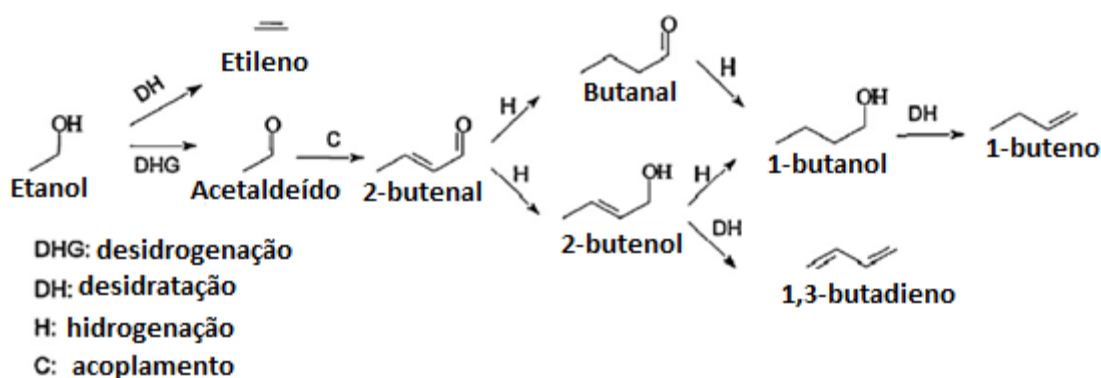


Figura 17 - Mecanismo da reação de etanol sobre óxidos mistos com ferro.

2.2.3.6. Outros metais

Foram feitos testes utilizando-se um metal alcalino, tal como o lítio, o sódio, o potássio e o céscio. Foi observado que a adição de sais de metais alcalinos aumenta a basicidade do catalisador, e, assim, leva a um aumento da seletividade para

produtos de desidrogenação. Porém, esses metais alcalinos não indicaram aumento na seletividade para produtos da reação de acoplamento [22].

Outros estudos apontam um aumento na taxa de condensação de acetona pela adição de sódio. Isso foi observado devido à presença de novos sítios básicos com o aumento de sódio [28]. No entanto, a taxa de acoplamento do etanol não aumentou com o aumento na concentração de sódio, o mesmo ocorreu com a concentração de etanal na fase gasosa.

Outros materiais testados com sucesso para as reações de acoplamento do etanol foram os catalisadores do tipo zeólita X impregnados com rubídio [20, 33].

Há estudos em busca de materiais bifuncionais ácido-base, utilizados no acoplamento dos álcoois, que mostram a hidroxiapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$. Esse material foi considerado mais eficaz nas reações de desidrogenação e de acoplamento quando comparado com a utilização de óxidos de cálcio. Embora o fosfato tricálcico (β -TCP) leve a uma taxa mais elevada na reação de acoplamento do álcool em comparação com a hidroxiapatita, esse material levou a uma elevada seletividade a olefinas indesejadas. Além disso, foi testado e observado um aumento na seletividade para os produtos de desidrogenação e de acoplamento com o aumento das concentrações de Ca [21, 22, 23].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. SÍNTESE DOS CATALISADORES

Foram realizadas sínteses de hidrotalcitas de magnésio e alumínio com razão molar nominal de Mg^{2+}/Al^{3+} de 3, 5, 8 e 10 pelo método hidrotérmico a pH constante no valor de 10. Foram feitas soluções de 200 mL com o nitrato de magnésio hidratado ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e o nitrato de alumínio hidratado ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) em água deionizada. As massas desses nitratos foram calculadas em relação à estequiometria de cada razão molar.

Foi feita outra solução de 100 mL com o hidróxido de potássio (KOH) para obtenção pH 10 e outra solução de 100 mL com o carbonato de potássio (K_2CO_3) de 1 mol/L. Essas duas soluções foram adicionadas em um mesmo béquer onde foram agitadas vigorosamente, enquanto que a solução de nitratos era gotejada de forma lenta, com o uso de uma bomba peristáltica com vazão de cerca de 1 mL/min. As massas dos compostos utilizados e as respectivas razões molares nominais das hidrotalcitas encontram-se na Tabela 1:

Tabela 1 - Massas de cada componente utilizadas nas sínteses dos catalisadores com diferentes razões.

Razão molar (Mg^{2+}/Al^{3+})	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (g)	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (g)	KOH (g)	K_2CO_3 (g)
3	57,64	28,13	26,65	27,64
5	64,1	18,76	25,25	27,64
8	68,37	12,5	24,31	27,64
10	69,93	10,23	23,97	27,64

Após a completa adição da solução de nitratos sobre a solução de KOH e de K_2CO_3 deixou-se a solução em agitação por mais 30 minutos. Foi obtida uma solução pastosa com pH 10. Após, essa solução foi inserida em uma estufa com temperatura

controlada de 60° C por 16 horas, para realizar o tratamento de envelhecimento. Após o envelhecimento, o sobrenadante obtido foi lavado a quente se utilizando água deionizada fervente até a obtenção de pH final 7, para garantir a remoção do potássio presente na solução de síntese. Após a lavagem, o sólido obtido foi colocado em uma estufa a cerca de 100° C para secagem do material no período de 12 h. Por fim, o material foi moído e peneirado a 300 meshs.

A calcinação das hidrotalcitas obtidas, de razão nominal de Mg/Al 3, 5, 8 e 10, foi realizada com temperatura de 600 °C por um período de 10 horas, após o calcinador atingir a temperatura. Para atingir os 600 °C, utilizou-se uma taxa de aquecimento no calcinador de 5 °C por minuto. Após as 10 horas o calcinador resfriou até atingir a temperatura ambiente, cerca de 10 horas, para enfim realizar a retirada das amostras.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.2.1. Difração de raios-x

A difração de raios-X é uma técnica eficiente para identificação das fases presentes no catalisador, além de permitir a obtenção de parâmetros da estrutura cristalina. Essa técnica foi utilizada para garantir a obtenção do material com estrutura desejada. Através desta técnica foi possível comprovar que as estruturas de hidrotalcita e de óxido misto, foram alcançadas.

As reflexões intensas e simétricas em valores de 2θ de 11,7°, 23,6°, 60,2° e 61,8° e mais largas e assimétricas em 34,7°, 39,1° e 46,3° são características dos materiais tipo hidrotalcitas como mostra a Figura 18 retirada da literatura. A Figura 18 mostra um difratograma de hidrotalcita e outro do óxido misto obtido por ela.

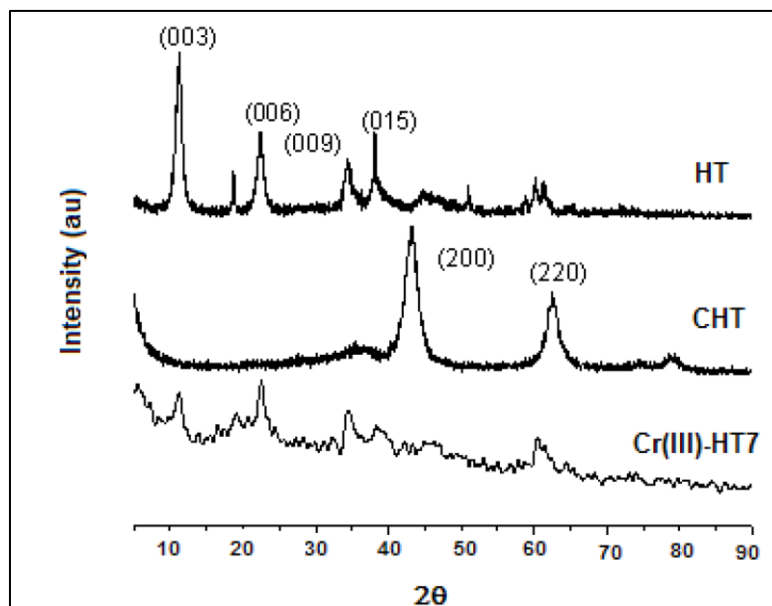


Figura 18 - DRX de uma hidrotalcita e seu respectivo óxido misto.

Fonte: Crepaldi, 1998.

Onde HT corresponde à hidrotalcita e CHT corresponde ao seu óxido misto, originado após a calcinação da hidrotalcita.

Após a obtenção dos sólidos correspondentes a cada razão nominal de Mg^{2+}/Al^{3+} , as estruturas cristalinas dessas hidrotalcitas foram identificadas por difração de raios-X, em um difratômetro de raios-X da marca Rigaku, modelo Miniflex 300, com radiação $Cu\ K\alpha$ ($\lambda = 1,54051\ \text{Å}$) e fonte de energia com 30 kV e 10 mA. Os difratogramas foram obtidos em ângulos entre 5° e 70° com passo de $0,05^\circ$ por 1,2 s. Essa análise também foi realizada para as amostras após a calcinação, ou seja, para os óxidos mistos obtidos.

3.2.2. Fluorescência de raios-x

A análise por fluorescência de raios-X pode ter fins qualitativos ou quantitativos e se baseia na medição das intensidades dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas como elétrons, prótons ou íons produzidos em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas.

As amostras foram medidas em um Bruker S8 Tiger com comprimento de onda dispersivo em espectrômetro de fluorescência de raio X equipado com um tubo de 4 kW Rh Raio-X, contador de cintilação, fluxo contador proporcional com o fluxo de gás P10 (10% de metano em argônio), máscara automática, colimador, filtro e cristal cambistas, e carregador de amostra robótico.

As amostras (cerca de 125mg) foram misturadas com ácido bórico (cerca de 125 mg), homogeneizadas, e prensadas em pastilhas de 12 mm de diâmetro. As pastilhas foram colocadas em suportes de corpo de mola de aço inoxidável com janelas individuais de 8 mm de diâmetro e colocados no instrumento de fluorescência. A máscara de raio-X de 8 mm foi colocada manualmente no suporte de máscara. A rotina automática Quant Express foi utilizada com a opção "análise completa" sob vácuo. A rotina Quant Express realizou três exames que cobrem 56 a 0.5 keV com filtro automático, colimador, cristal (LIF (200) ou cristais PET) e seleção em 7 min. Os dados espectrais foram avaliados manualmente com o programa pectra Plus [SpectraPlus / Eval2, versão 2.2.413, Bruker AXS, 2010] com o "método de calibração" Elements "com a amostra original e massas de ácido bórico considerados para cada pastilha.

3.2.3. Análise textural

As propriedades texturais dos catalisadores sintetizados, e as isotermas características foram determinadas por meio da técnica de adsorção e dessorção estática de N₂ a 77 K, em equipamento ASAP 2020, Micromeritics. Para a determinação da área específica, utilizou-se o método BET (Brunauer-Emmett-Teller). As amostras foram tratadas *in situ*, sob vácuo, a 200 °C, para remoção de umidade e impurezas das superfícies dos catalisadores.

3.3. TESTES CATALÍTICOS

Os testes reacionais foram realizados em unidade de reação em leito fixo com fluxo contínuo em linha comum com sistema de cromatógrafo a gás, localizados no prédio do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Maria. A unidade é constituída de forno (Sanchis) equipado com termopar do tipo K, com controle digital de temperatura (Novus, N480D) e reator de quartzo em formato de “U” com diâmetro interno de 4 mm onde o catalisador é adicionado. A vazão do gás inerte (Nitrogênio) é controlada com o auxílio de controladores de vazão mássica, Mass-Flow® Controller MKS. Antes da entrada do reator, o etanol, acondicionado em um saturador com temperatura controlada, é alimentado através do borbulhamento do gás inerte, que carrega a fração vaporizada do etanol para o reator.

As linhas de alimentação de reagentes, de saída de produtos do reator e da entrada de produtos para o sistema de cromatógrafo a gás são aquecidas a 140° C, 160°C e 200°C respectivamente, com controle de temperatura (Novus, N1200), para evitar a condensação dos gases.

A quantificação dos gases de reação nas amostras é atualmente realizada em um cromatógrafo a gás com detector FID - detector de ionização por chama - (CG2014, Shimadzu) usando uma coluna capilar CARBONPLOT (30m x 0,32 mm x 1,50µm). Também foi utilizado um cromatógrafo a gás com espectrômetro de massas (CGMS-2010, Shimadzu) para facilitar a identificação dos compostos produzidos na reação, utilizando também a coluna capilar CARBONPLOT (30m x 0,32 mm x 1,50µm), em condições de análise similares às utilizadas no primeiro cromatógrafo citado. A Figura 19 mostra o desenho esquemático da unidade de reação.

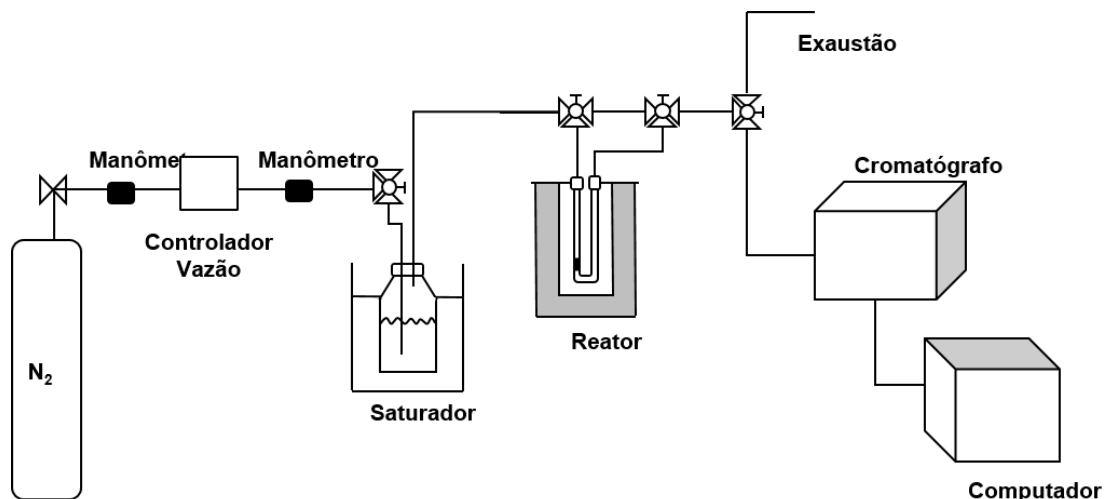


Figura 19 – Desenho esquemático da unidade de reação.

Conforme dito anteriormente, antes da entrada do reator, o etanol é aquecido em um saturador onde é borbulhado o gás inerte. A temperatura do saturador é ajustada em função da queda de pressão no leito catalítico de modo a manter a fração de etanol desejada na vazão de alimentação dos reagentes no reator. A fração de etanol desejada é obtida pela Equação de Antoine, que fornece a pressão de saturação de etanol na temperatura do saturador. Assim, a fração de etanol que entra na alimentação é obtida pela equação 2 (E2).

$$x_{C_2H_6O} = \frac{P_{etOH}^{Sat}}{P_{Tot}} \quad \text{(E2)}$$

Onde:

- $x_{C_2H_6O}$: é a fração molar de etanol;
- P_{etOH}^{Sat} : é a pressão de saturação de etanol calculada pela Equação de Antoine;
- P_{Tot} : é a pressão absoluta do gás na entrada da unidade.

Os experimentos foram realizados em leito fixo, com 300 mg de catalisador em cada reação, com fluxo contínuo, em linha comum com sistema de cromatógrafo a gás. Todas as reações foram realizadas com temperatura de forno programada onde a primeira temperatura de reação era 250 °C, essa temperatura era mantida por um

período de 32 minutos, quando o cromatógrafo pegava a amostra, e o forno começava a aumentar 25 °C, e demorava 5 minutos para estabilizar em 275 °C. Novamente o forno ficava em 275 °C por cerca de 32 minutos, tempo em que o cromatógrafo pegava a amostra e voltava a subir mais 25 °C. As temperaturas do forno nas reações analisadas, seguiram esse procedimento em todas as reações testadas, e as temperaturas analisadas foram 250, 275, 300, 325, 350, 375 e 400 °C.

Inicialmente, foi realizado um procedimento analítico onde os produtos de reação foram identificados por cromatografia gasosa com espectrômetro de massas. Já o cromatógrafo de gás realizava a detecção dos compostos por meio de um detector do tipo ionização em chama (FID), mantido a 250 °C. O método de separação e análise dos produtos na coluna era realizado com temperatura inicial em 50 °C durante 4 minutos, uma taxa de aquecimento (T1) de 15 °C/min até atingir 100 °C onde se mantinha em 100 °C por 1 minuto, seguido de uma nova taxa de aquecimento (T2) de 10 °C/min até atingir 150 °C, onde uma nova taxa de aquecimento (T3) de 15 °C/min era realizada até a coluna atingir 250 °C onde era mantido por 9 minutos. Ao fim dos 9 minutos a análise era concluída e a coluna demorava cerca de 8 minutos para resfriar e estabilizar em 50 °C, quando era feita a próxima injeção de amostra. A Figura 20 mostra a rampa de temperatura utilizada no método de análise da coluna do cromatógrafo de gás.

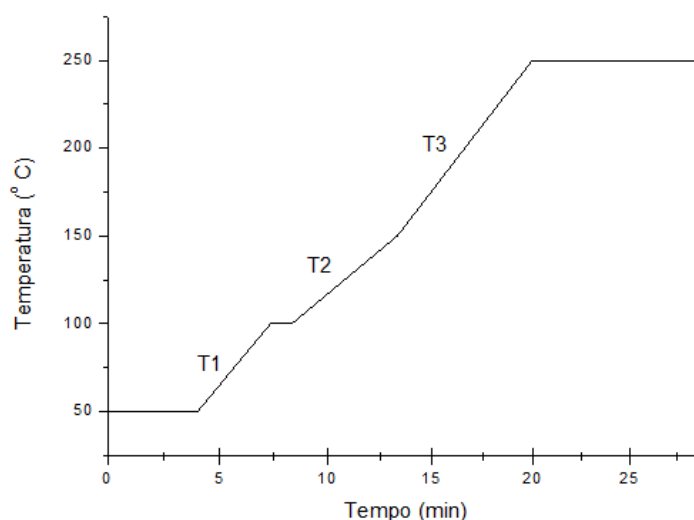


Figura 20 – Programação de temperatura utilizada na coluna do cromatógrafo de gás.

A fração mássica de cada composto orgânico (w_{ci}), obtidos em cada reação eram calculados pela equação (E3).

$$w_{ci} = \frac{\frac{A_i}{f_i}}{\sum_{i=1}^{NC} \frac{A_i}{f_i}} \quad (\text{E3})$$

Onde:

- A_i = área cromatográfica do composto i ;
- f_i = fator de resposta do composto i no detector de ionização por chama;

NC = número total de compostos orgânicos detectados no cromatógrafo.

A conversão de fração mássica (w_{ci}) para fração molar (y_i) foi feita utilizando-se a equação E4.

$$y_i = \frac{w_{ci}/MM_i}{\sum_{j=1}^{NP} w_j/MM_j} \quad (\text{E4})$$

Onde:

- MM_i e MM_j = massa molar de cada composto i e j .

A conversão do etanol (X) em cada reação era obtida pela equação (E5), que consiste em um balanço de átomos de carbono, permitindo o cálculo da conversão somente com as medidas de fração molar dos produtos.

$$X(\%) = 100 * \frac{\sum_{i=1}^{NP} y_{ci} * n_i}{2 * y_{EtOH} + \sum_{i=1}^{NP} y_{ci} * n_i} \quad (\text{E5})$$

Onde:

- y_{ci} = fração molar dos produtos da reação;
- n_i : número de átomos de carbonos do composto i ;
- y_{EtOH} fração molar de etanol na saída do reator e;
- NP = número total de compostos gerados na reação.

O rendimento (R_i) de cada produto da reação era dado pela equação (E6):

$$R_i(\%) = 100 * \frac{y_{ci}}{\sum_{i=1}^{NP} y_{ci}} \quad (\text{E6})$$

Onde:

- y_{ci} = fração molar dos produtos da reação;

3.4. PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Inicialmente, foram feitos testes preliminares em triplicata com 4 catalisadores de óxidos mistos derivados de hidrotalcitas com razões molares nominais Mg/Al de 3, 5, 8 e 10. Nestes testes a vazão de nitrogênio foi mantida em 35 mL/min e a fração de etanol na alimentação (% EtOH) foi mantida em 15%. Na sequência, foram feitos testes de desativação dos catalisadores para auxiliar na escolha de qual catalisador apresenta as melhores características para ser utilizado no planejamento de experimentos.

As reações foram realizadas de acordo com planejamento de experimentos do tipo estrela, onde o ponto central (PC) corresponde ao teste preliminar feito em triplicata. A Tabela 2 mostra os valores da fração de etanol na alimentação e da vazão de nitrogênio utilizada para o planejamento de experimentos.

Tabela 2 – Níveis utilizados para as duas variáveis no planejamento de experimentos.

%EtOH	N2
(X1)	(X2)
22,07	49,14
$(+\sqrt{2})$	$(+\sqrt{2})$
20	45
(+1)	(+1)
15	35
(0)	(0)
10	25
(-1)	(-1)
7,93	20,86
$(-\sqrt{2})$	$(-\sqrt{2})$

A Figura 21 ilustra graficamente o planejamento de experimento realizado.

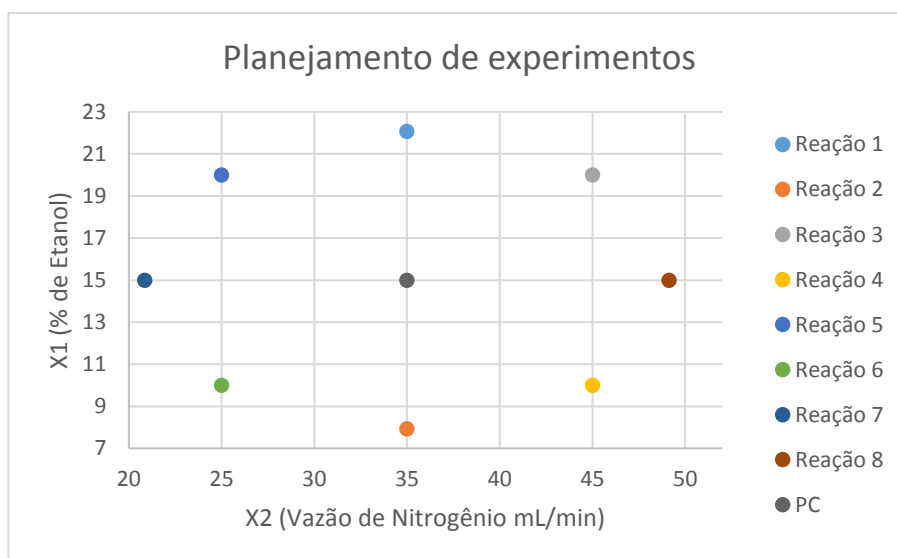


Figura 21 - Planejamento de experimentos tipo estrela.

A partir da escolha do catalisador realizada com os resultados dos testes preliminares e de desativação, foram feitas as reações como mostra a Tabela 3, de acordo com o planejamento de experimento tipo estrela selecionado.

Tabela 3 - Reações realizadas de acordo com o planejamento de experimentos.

Reação	N2 (mL/min)	% EtOH
R1	35	22,07
R2	35	7,93
R3	45	20
R4	45	10
R5	25	20
R6	25	10
R7	20,86	15
R8	49,14	15
PC	35	15

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

A Tabela 4 mostra o valor real da razão magnésio e alumínio em cada amostra obtido pela fluorescência de raios-X.

Tabela 4 – Composição e valores reais das razões molares de magnésio e alumínio obtidos pela fluorescência de raios-x.

Razão Molar Nominal Mg/Al	Fração Mássica		Fração Molar		Razão Molar Real Mg/Al
	Al	Mg	Al	Mg	
3	0,272	0,728	0,252	0,748	2,968
5	0,178	0,822	0,163	0,837	5,130
8	0,121	0,879	0,110	0,890	8,051
10	0,098	0,902	0,089	0,911	10,269

Pelos valores obtidos conclui-se que os valores reais da razão molar Mg/Al em cada amostra se mostram bem próximas dos valores nominais.

4.3. ESTRUTURA CRISTALINA

Os difratogramas de raios-X obtidos para as hidrotalcitas de magnésio e alumínio para as razões molares Mg/Al de 3, 5, 8 e 10 são apresentados na Figura 22.

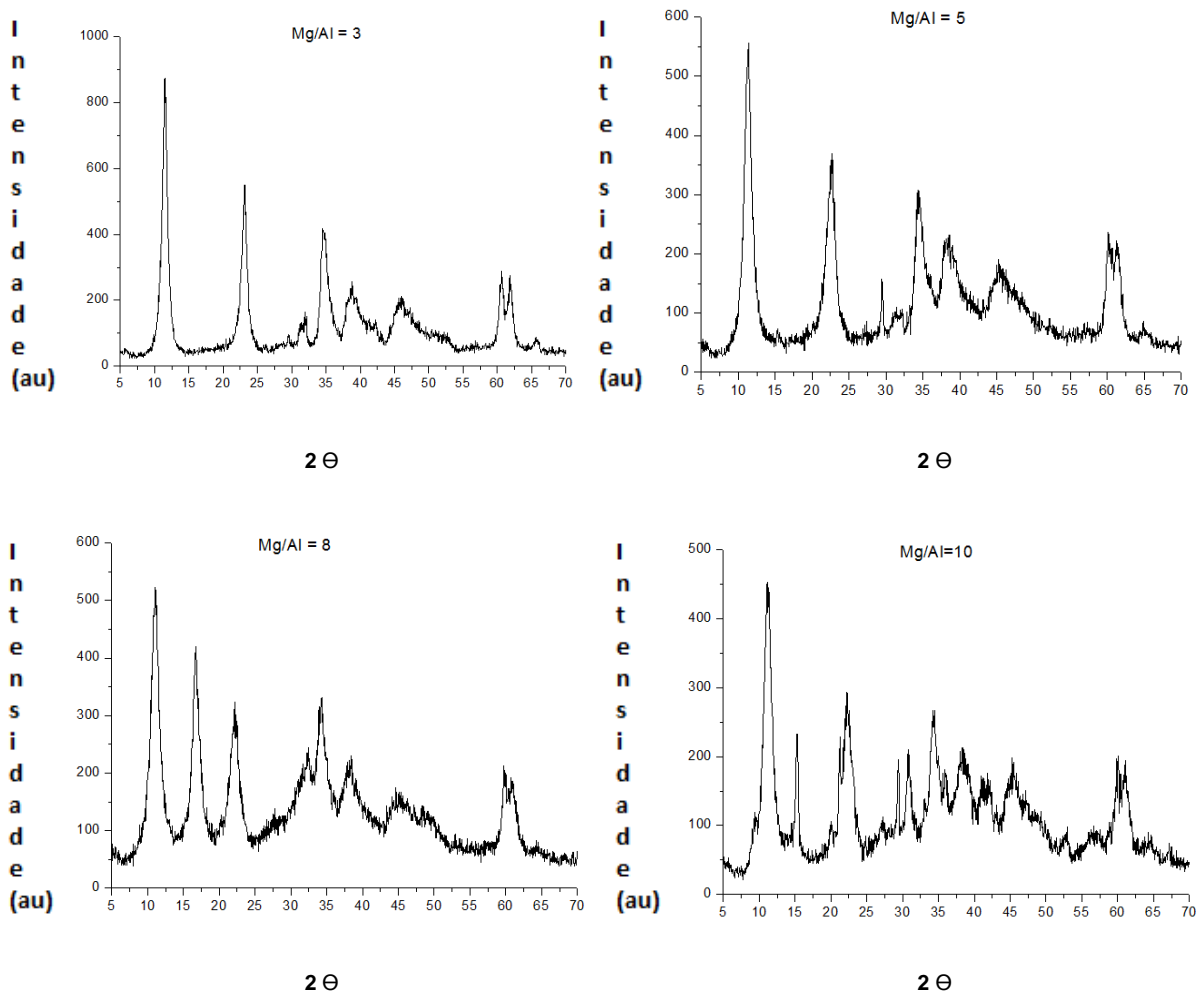


Figura 22 - Difratoigramas de raios-X das hidrotalcitas.

Pode-se observar que em todos os difratogramas, a estrutura da hidrotalcita foi obtida. Para as amostras com razões maiores, onde há a presença maior de magnésio, observam-se picos característicos de óxidos de magnésio puro, devido a sua elevada quantidade.

A Figura 23 mostra os difratogramas de raio-X das 4 amostras de hidrotalcitas sobrepostas para melhor análise da altura e largura dos picos.

Comparação DRX amostras não calcinadas

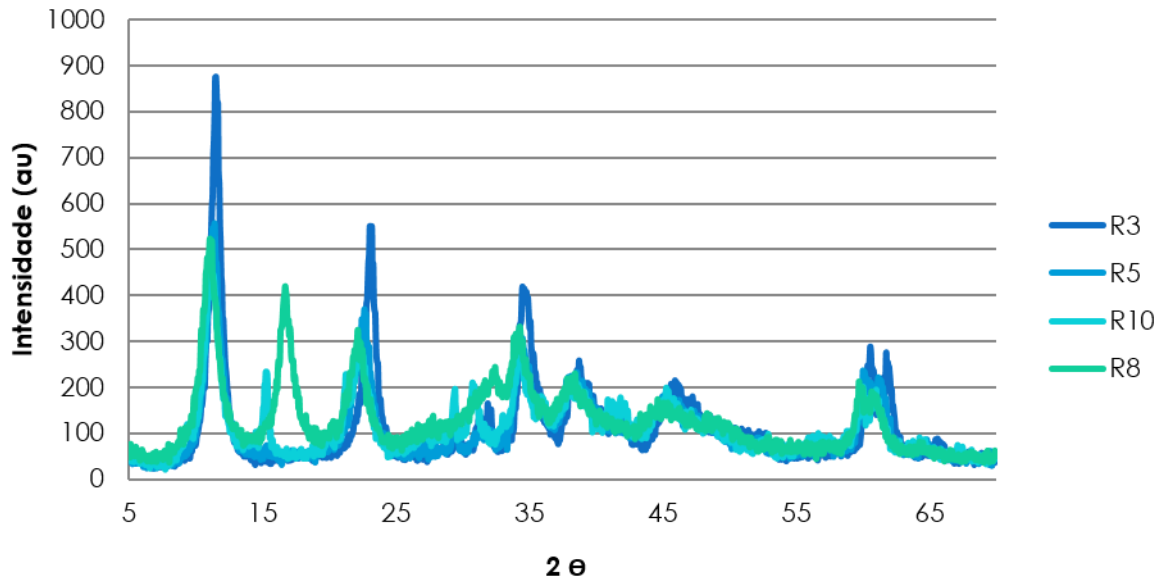
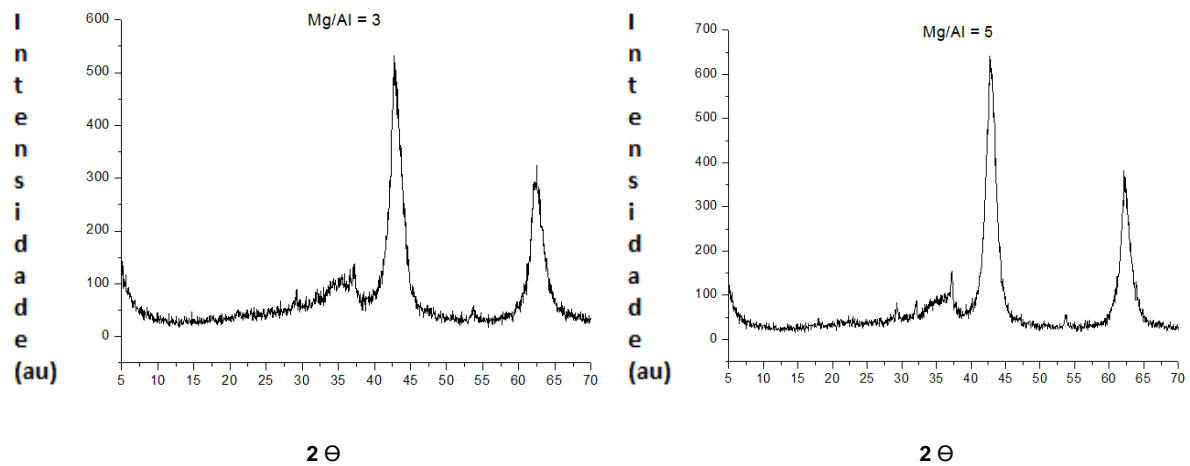


Figura 23 – DRX's de todas as amostras de hidrotalcitas de magnésio e alumínio sobrepostas.

Os difratogramas de raios-X obtidos para os óxidos mistos de magnésio e alumínio para as razões molares Mg/Al de 3, 5, 8 e 10 encontram-se na Figura 24



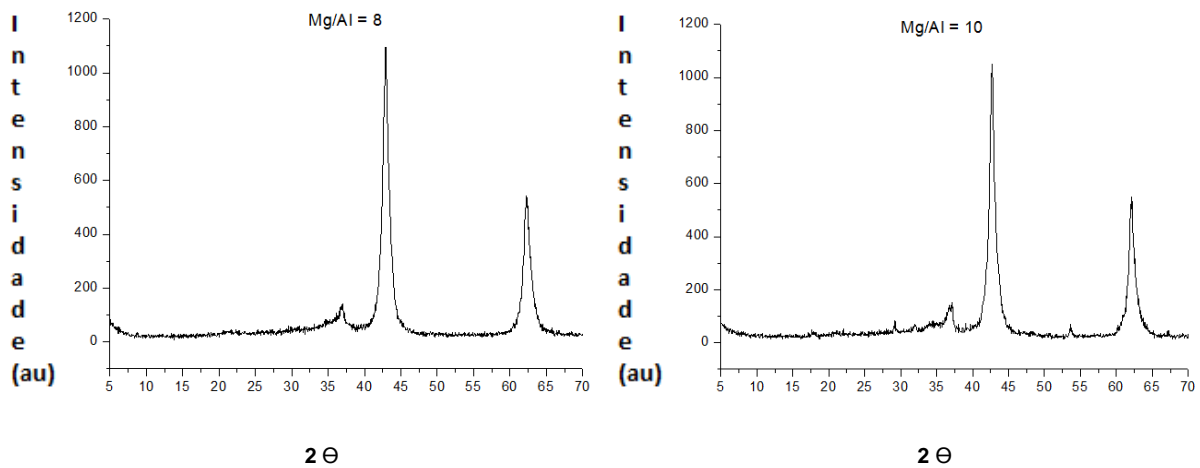


Figura 24 - Difratomogramas de raios-X dos óxidos mistos obtidos da calcinação das hidrotalcitas.

A Figura 25 mostra os difratogramas de raio-X de cada uma das 4 amostras, sobrepostas na Figura 24, para melhor análise dos picos.

Comparação DRX amostras calcinadas

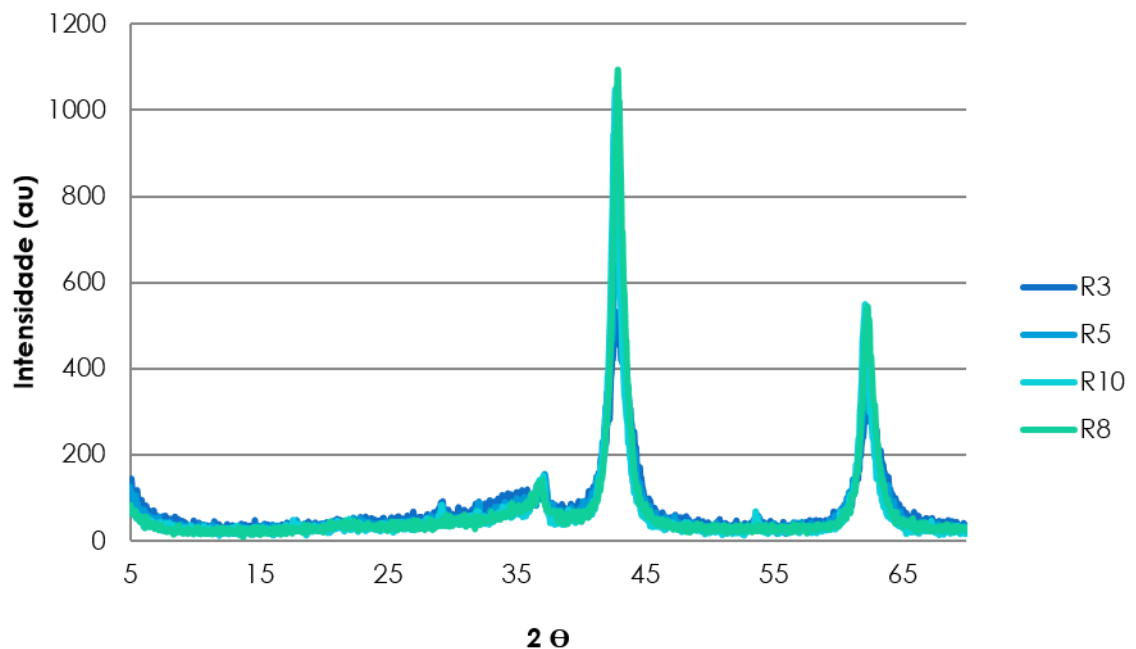


Figura 25 - DRX's de todas as amostras de óxidos mistos de magnésio e alumínio obtidos.

Os difratogramas de raios-X dos óxidos mistos, oriundos de hidrotalcitas, também foram satisfatórios e similares aos da literatura, confirmando a formação da estrutura dos óxidos mistos de magnésio e alumínio que se desejava. Para razões maiores, assim como nos DRX's das hidrotalcitas, também são observados picos correspondentes a essa maior quantidade de magnésio correspondente a óxidos de magnésio puros.

4.4. PROPRIEDADES TEXTURAIIS

Os valores de área específica, volume dos poros e tamanho dos poros, obtidos para cada amostra sintetizada, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de área específica, volume dos poros e tamanho dos poros para cada amostra sintetizada.

Razão Nominal Mg/Al	Área Específica (m²/g)	Volume dos Poros (cm³/g)	Tamanho dos Poros (Å)
3	188,7029	0,619387	103,698
5	164,0952	0,756643	143,994
8	136,3985	0,701481	172,394
10	180,2212	0,892265	158,402

Pode-se observar que para todas as amostras, as áreas específicas obtidas são elevadas, sendo o menor valor obtido para a amostra com razão molar Mg/Al igual a 8, que ficou acima de 130 m²/g, o que é uma característica das hidrotalcitas. O volume dos poros obtido para todas as amostras também foi elevado, sendo o maior valor para a amostra com a maior quantidade de magnésio, a amostra de razão molar Mg/Al de 10. O tamanho dos poros também mostrou um elevado valor para todas as

amostras, sempre acima de 100 Å, sendo que a amostra com maior volume dos poros obtido foi a amostra de razão molar Mg/Al de 8 que é a que possui menor área específica dentre as amostras.

É observada uma diminuição da área específica e um aumento no volume dos poros à medida que a razão molar Mg/Al aumenta de 3 até 8, sendo que a amostra de razão molar Mg/Al de 10 não segue esse comportamento, o que deve ser devido à elevada concentração de magnésio ou a algum erro experimental mais pronunciado neste caso. A amostra de razão molar Mg/Al de 5 obteve valores elevados e intermediários na área específica, no tamanho e no volume do poro. Todos os resultados obtidos são satisfatórios e acompanham os resultados dos DRX's, sendo todos característicos de hidrotalcitas e de seus óxidos mistos.

As isotermas de adsorção obtidas para todas as amostras foram do tipo IV, que representa a adsorção em multicamada e a condensação capilar em materiais mesoporosos, típico de catalisadores derivados de compostos do tipo hidrotalcita.

4.5. TESTES CATALÍTICOS

4.4.1. Testes preliminares

Os testes preliminares foram feitos em triplicata, isto é, em 3 experimentos reacionais, utilizando catalisadores óxidos misto de magnésio e alumínio com 4 razões molares distintas: 3, 5, 8 e 10. Foi usada uma massa de catalisador de 300 mg em um reator de quartzo em formato de "U" com diâmetro interno de 4 mm em cada um dos experimentos reacionais realizados.

Foram obtidos como produtos principais de reação: o butanol, o eteno, o éter etílico, o acetaldeído, o 2-butenal, o butanal e o buteno. Outros compostos obtidos em menor quantidade, tais como, o metano, a acetona, o acetato de etila, também foram identificados, assim como surgiram compostos de baixíssima concentração que não foram passíveis de identificação.

A partir dos resultados obtidos nos 3 experimentos reacionais para cada um dos catalisadores óxidos misto de magnésio e alumínio com razões molares 3, 5, 8 e 10, respectivamente, foi feita uma média da conversão de etanol, conforme mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Valores de conversão de etanol e cálculo da conversão de etanol média para os catalisadores óxidos mistos de magnésio e alumínio. (a) com razão molar Mg/Al igual a 3, (b) 5, (c) 8 e (d) 10.

CATALISADOR RAZÃO 3				
CONVERSÃO DE ETANOL				
T (°C)	R3_1 (%)	R3_2 (%)	R3_3 (%)	R3_MÉDIA (%)
250	0,95	1,11	2,32	1,46
275	2,9	3,19	2,35	2,81
300	7,34	5,36	10,18	7,63
325	12,01	8,87	14,8	11,89
350	16,55	14,54	18,68	16,59
375	27,4	23,04	24,98	25,14
400	44,25	35	43,66	40,97

(a)

CATALISADOR RAZÃO 5				
CONVERSÃO DE ETANOL				
T (°C)	R5_1 (%)	R5_2 (%)	R5_3 (%)	R5_MÉDIA (%)
250	1,37	2,25	2,79	2,14
275	3,78	5,81	5,89	5,16
300	10,48	13,12	14,11	12,57
325	17,03	20,11	17,91	18,35
350	27,69	32,13	26,6	28,81
375	35,53	31,5	41,67	36,23
400	57,25	86,43	69,95	71,21

(b)

CATALISADOR RAZÃO 8				
----------------------------	--	--	--	--

CONVERSÃO DE ETANOL				
T (°C)	R8_1 (%)	R8_2 (%)	R8_3 (%)	R8_MÉDIA (%)
250	3,18	2,98	3,52	3,23
275	2,43	3,72	3,5	3,22
300	3,73	5,52	5,96	5,07
325	4,5	6,29	6,33	5,71
350	6,73	9,46	9,08	8,42
375	13,21	17,01	17,27	15,83
400	29,49	40,47	37,04	35,67

(c)

CATALISADOR RAZÃO 10 CONVERSÃO DE ETANOL				
T (°C)	R10_1 (%)	R10_2 (%)	R10_3 (%)	R10_MÉDIA (%)
250	0,97	1,05	1,73	1,25
275	1,49	1,56	2,29	1,78
300	2,17	2,47	3,59	2,74
325	3,01	3,75	5,1	3,95
350	4,13	6,52	8,39	6,35
375	9,84	11,5	20,01	13,78
400	20,64	27,05	36,3	27,99

(d)

Para a seletividade dos produtos principais obtidos, o butanol, o eteno, o éter etílico, o acetaldeído, o butanal e o buteno, também foi realizado o cálculo da média das suas seletividades para os 3 experimentos reacionais realizados para cada um dos catalisadores óxidos mistos de magnésio e alumínio com diferentes razões molares.

O resultado das médias obtidas para a conversão do etanol e para as seletividades aos produtos de reação, na presença do catalisador óxido misto de magnésio e alumínio com razão molar 3, é visto na Tabela 7.

Tabela 7 - Médias calculadas para a conversão do etanol e para as seletividades a butanol, eteno, éter etílico, acetaldeído, butanal e buteno para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 3.

CATALISADOR DE RAZÃO 3							
T (°C)	Conversão (%)	Butanol (%)	Eteno (%)	Éter Etílico (%)	Acetaldeído (%)	Butanal (%)	Buteno (%)
250	1,46	0	1,78	18,59	43,96	18,35	0
275	2,81	32,72	2,79	26,5	27,45	7,74	0
300	7,63	54,25	2,6	19,97	17,16	2,79	0
325	11,89	47,61	4,35	21,83	20,32	1,93	0,18
350	16,59	37,74	9,7	25,33	21,54	1,48	0,85
375	25,14	32,69	18,27	24,93	17,78	1,04	44,08
400	40,97	22,18	33,61	20,44	14,18	0,85	15,05

Para melhor visualização e análise dos resultados obtidos, os dados da Tabela 7 foram ilustrados na Figura 26, para o catalisador óxido misto Mg/Al de razão molar 3.

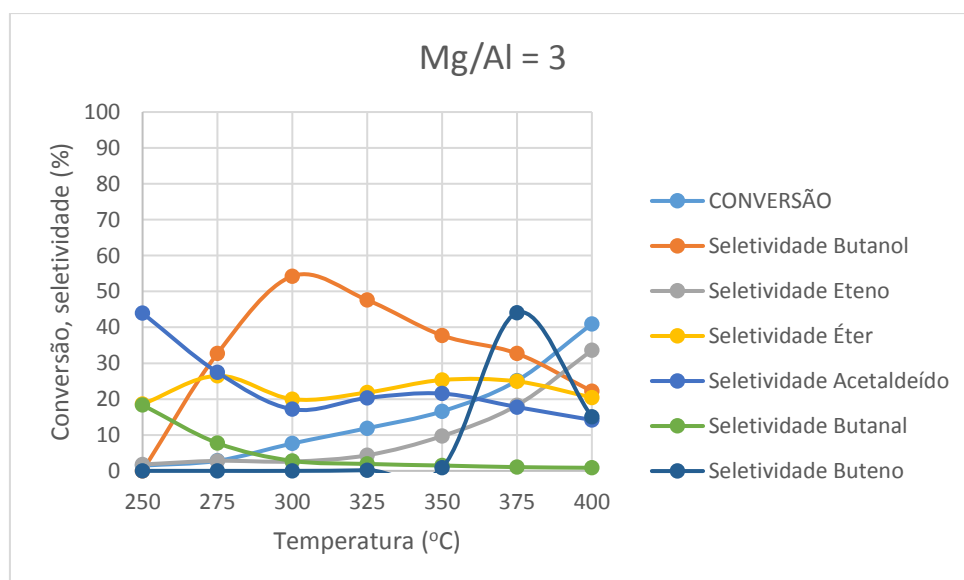


Figura 26 - Conversão de etanol e seletividades dos principais produtos de reação para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 3.

Analisando-se a Figura 26, pode-se observar que o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 3 apresenta baixa conversão, porém com elevada seletividade a butanol, principalmente na temperatura de reação de 300° C, onde se atinge o valor de 54,25%, o maior valor de seletividade obtida para todos os experimentos reacionais na presença deste catalisador. Nesta mesma temperatura é observado um dos valores mais baixos para a conversão de etanol, ou seja, 7,63%.

Pode-se observar que a conversão de etanol, mesmo baixa, aumenta de forma direta com o aumento da temperatura e que a seletividade a eteno acompanha esse comportamento. Isto indica que à medida que a temperatura e a conversão de etanol aumentam, a tendência é de que a reação de desidratação para formação de eteno seja favorecida. Na temperatura de reação de 400° C, tanto a conversão de etanol quanto a seletividade a eteno atingem seus valores mais elevados quando na presença do catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 3, 40,97% e 33,61%, respectivamente. Assim a queda na seletividade não deve ser atribuída ao aumento da temperatura, mas sim a um maior aumento na taxa de desidratação em comparação à taxa de produção de butanol.

Observa-se que na temperatura mais baixa de reação, ou seja, a 250° C, o produto de reação predominante é o acetaldeído e há formação de butanal. Não há a formação de butanol e a formação de eteno é quase nula. Isto indica que, na temperatura de reação de a 250° C, a reação de desidrogenação é a reação favorecida, juntamente com a reação aldólica, porém, a reação de hidrogenação do butanal para formação de butanol não ocorre nessa temperatura.

Na temperatura de reação de 375° C, observa-se uma elevada seletividade a buteno (44,08%), indicando que o butanol pode ter sido formado nessa temperatura, mas foi desidratado a buteno devido à elevada temperatura.

A formação de éter etílico se mantém quase constante em todas as temperaturas de reação, indicando que a taxa de reação de desidratação através do acoplamento de duas moléculas de etanol não é modificada significativamente.

O resultado das médias obtidas para a conversão do etanol e para as seletividades aos produtos de reação, na presença do catalisador óxido misto de magnésio e alumínio com razão molar 5, é visto na Tabela 8.

Tabela 8 - Médias calculadas para a conversão do etanol e para as seletividades a butanol, eteno, éter etílico, acetaldeído, butanal e buteno para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 5.

CATALISADOR DE RAZÃO 5							
T	Conversão	Butanol	Eteno	Éter	Acetaldeído	Butanal	Buteno
(°C)	(%)	(%)	(%)	Etílico	(%)	(%)	(%)
				(%)			
250	2,14	10,98	1,2	17,09	38,73	23,97	0
275	5,16	33,84	2,99	22,99	27,65	7,66	0,16
300	12,57	44,73	4,21	22,62	20,64	3,59	0,22
325	18,35	31,71	8,53	29,47	21,75	2,41	0,84
350	28,81	28,74	15,45	28,62	18,13	1,53	2,15
375	36,23	21,84	17,56	26,48	15,47	1,06	4,42
400	71,21	4,21	29,71	19,96	12,17	0,93	9,82

Para melhor visualização e análise dos resultados obtidos, os dados da Tabela 8 foram ilustrados na Figura 27, para o catalisador óxido misto Mg/Al de razão molar 5.

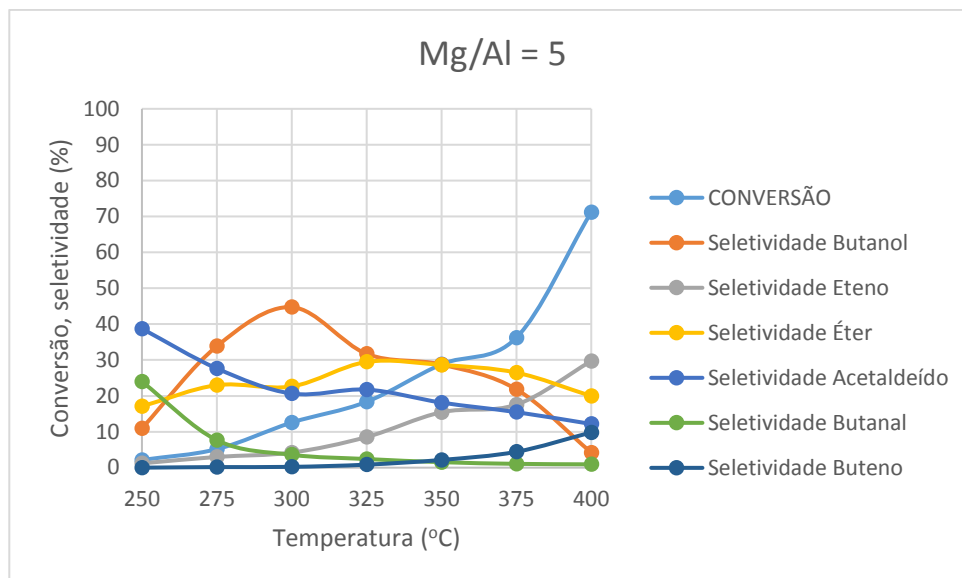


Figura 27 - Conversão de etanol e seletividades dos principais produtos de reação para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 5.

Analisando-se a Figura 27, observa-se que o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 5 apresenta um comportamento muito próximo ao do catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 3. Neste catalisador a conversão aumenta com o aumento de temperatura e a seletividade a eteno acompanha esse comportamento. Valores máximos para a conversão de etanol e seletividade a eteno, 71,21% e 29,71%, respectivamente, são atingidos na temperatura de 400° C.

Assim como na presença do catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 3, a seletividade a butanol atinge um valor máximo na temperatura de reação de 300° C, ou seja, 44,73%. O valor de conversão de etanol correspondente, nesta temperatura, foi 12,57%.

Na menor temperatura de reação, ou seja, em 250° C, observou-se a formação predominante de acetaldeído (38,73%), a formação de butanal (23,97%) e neste caso, já ocorre a formação de butanol (10,98%). Isto indica que, nessa temperatura, ocorrem a desidrogenação, a reação aldólica e a hidrogenação do butanal em butanol. Além disso, ocorre uma reação paralela de desidratação do etanol em éter etílico (17,09%). Como nessa temperatura de reação a seletividade a acetaldeído é maior que a seletividade aos outros produtos de reação, conclui-se que nessa temperatura, com

conversão extremamente baixa (2,14%), a reação predominante é a de desidrogenação do etanol.

A formação de éter etílico se mantém quase constante em todas as temperaturas, conforme já observado para o catalisador com razão molar igual a 3. Nos experimentos reacionais realizados na presença do catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 5, não se nota de forma marcante, em nenhuma temperatura de reação, a formação de butanol seguida de sua decomposição em buteno, como ocorre nos experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 3.

O resultado das médias obtidas para a conversão do etanol e para as seletividades aos produtos de reação, na presença do catalisador óxido misto de magnésio e alumínio com razão molar 8, é visto na Tabela 9.

Tabela 9 - Médias calculadas para a conversão do etanol e para as seletividades a butanol, eteno, éter etílico, acetaldeído, butanal e buteno para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 8.

CATALISADOR DE RAZÃO 8							
T	Conversão	Butanol	Eteno	Éter	Acetaldeído	Butanal	Buteno
(°C)	(%)	(%)	(%)	Etílico	(%)	(%)	(%)
				(%)			
250	3,23	0	0	0	39,68	36,89	0
275	3,22	0	1,94	0,41	61,08	38,06	0
300	5,07	0	4,57	0,38	60,52	18,24	0
325	5,71	0	14,89	0,73	47,39	15,97	0
350	8,42	0	31,51	0,78	36,92	12,24	0
375	15,83	0,32	48,65	1,14	25,13	7,62	0,5
400	35,67	0,28	62,86	0,73	13,5	4,45	1,27

Para melhor visualização e análise dos resultados obtidos, os dados da Tabela 9 foram ilustrados na Figura 28, para o catalisador óxido misto Mg/Al de razão molar 8.

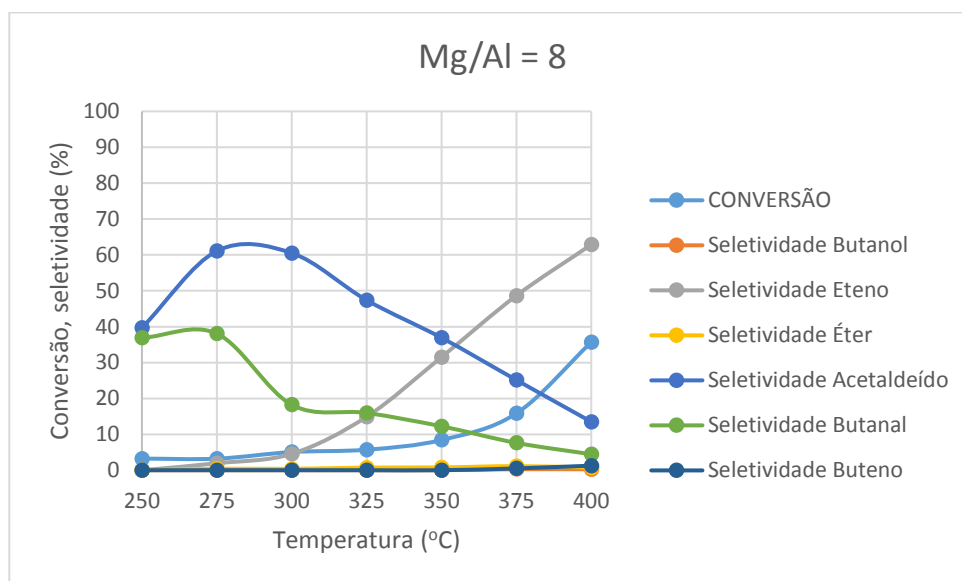


Figura 28 - Conversão de etanol e seletividades dos principais produtos de reação para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 8.

Analisando-se a Figura 28, observa-se que a conversão de etanol se mantém extremamente baixa, permanecendo menor que 10% na maior parte dos experimentos reacionais, começando a aumentar somente a partir da temperatura de reação de 375° C, atingindo o maior valor, ou seja, 35,67% na temperatura de reação de 400° C.

Observa-se uma maior seletividade a acetaldéido e a butanal, principalmente nas temperaturas mais baixas de reação, isto é, 250 e 275 °C, quando a conversão é baixa. Nestas condições, a seletividade a acetaldéido atingiu os valores de 39,68% e de 61,08%, respectivamente, e a seletividade a butanal atingiu os valores de 36,89% e 38,06%, respectivamente. Na temperatura de reação de 300 °C se observa uma queda na seletividade a butanal (18,24%) e uma predominância do acetaldéido (60,52%). É nessa temperatura que traços de eteno também são observados e, com isso, conclui-se que para essa razão de catalisador, com baixas conversões de etanol em temperaturas de reação inferiores a 300 °C, a reação de desidrogenação do etanol ocorre com maior facilidade, sendo que a reação aldólica para formação de butanal também é observada até a temperatura de reação de 275 °C. A partir da temperatura de reação de 300 °C, a reação paralela de desidratação de etanol para formação de

eteno começa a aparecer, diminuindo a formação de butanal, indicando um desfavorecimento da reação aldólica. A partir da temperatura de reação de 325 °C, observa-se uma tendência da reação em se direcionar para a reação de desidratação do etanol e formação de eteno, acompanhada pelo aumento da conversão de etanol. Além de atingir o valor máximo da conversão de etanol na temperatura de reação de 400° C, a seletividade a eteno apresenta seu maior valor nesta temperatura, ou seja, 62,86%.

Em todas as temperaturas de reação testadas, a desidratação do etanol para formação de éter etílico é praticamente imperceptível e a reação de hidrogenação para formação de butanol também é praticamente imperceptível, sendo observados traços de butanol e buteno somente nas temperaturas de reação de 375 e de 400 °C.

O resultado das médias obtidas para a conversão do etanol e para as seletividades aos produtos de reação, na presença do catalisador óxido misto de magnésio e alumínio com razão molar 10, é visto na Tabela 10.

Tabela 10 - Médias calculadas para a conversão do etanol e para as seletividades a butanol, eteno, éter etílico, acetaldeído, butanal e buteno para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 10.

CATALISADOR DE RAZÃO 10							
T	Conversão	Butanol	Eteno	Éter	Acetaldeído	Butanal	Buteno
(°C)	(%)	(%)	(%)	Etílico	(%)	(%)	(%)
				(%)			
250	1,25	0	0,54	4,02	63,18	22,83	0
275	1,78	0	2,96	4,85	72,86	12,85	0
300	2,74	0	6,94	5,13	73,04	7,86	0
325	3,95	0	15,77	5,19	65	5,45	0
350	6,35	0	31,37	4,54	51,74	3,77	0
375	13,78	1,13	46,15	3,59	37,54	2,3	0,61
400	27,99	2,38	56,23	3,39	25,57	1,21	1,23

Para melhor visualização e análise dos resultados obtidos, os dados da Tabela 10 foram ilustrados na Figura 29, para o catalisador óxido misto Mg/Al de razão molar 10.

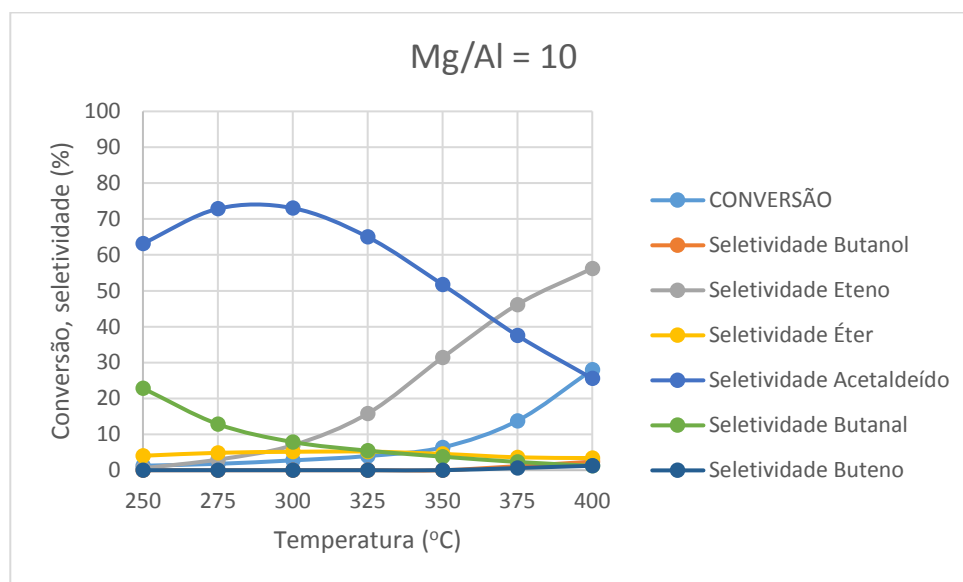


Figura 29 - Conversão de etanol e seletividades dos principais produtos de reação para os experimentos reacionais utilizando o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 10.

Analisando-se a Figura 29, observa-se que a conversão de etanol também se mantém extremamente baixa, permanecendo entre 1 e 7% na maior parte dos experimentos reacionais, começando a aumentar somente a partir da temperatura de reação de 350° C, atingindo o maior valor, ou seja, 27,99% na temperatura de reação de 400° C.

De forma similar ao catalisador com razão igual a 8, para o catalisador com razão igual a 10 observa-se que nas temperaturas de reação entre 250 e 325 °C, onde a conversão de etanol é baixa, a seletividade a acetaldeído é predominante, atingindo um valor máximo na temperatura de reação de 300° C, ou seja, 73,04%. Na temperatura de reação de 250° C, verifica-se também a formação de butanal (22,83%), o que sugere que a reação de desidratação do etanol e a reação aldólica ocorrem. Na temperatura de reação de 275° C, a formação de butanal começa a decair, sugerindo um declínio na força da reação aldólica. A partir da temperatura de reação de 325° C, observa-se a formação de eteno (15,77%), que aumenta com o

aumento da conversão de etanol, atingindo um valor máximo na temperatura de reação de 400° C (56,23%), e a diminuição na formação de acetaldeído, indicando um aumento na reação paralela de desidratação de etanol em eteno e uma diminuição na reação de desidrogenação do etanol.

Na Figura 30 é vista a comparação dos valores das médias da conversão de etanol obtidos nas distintas temperaturas de reação na presença de cada um dos catalisadores comparados.

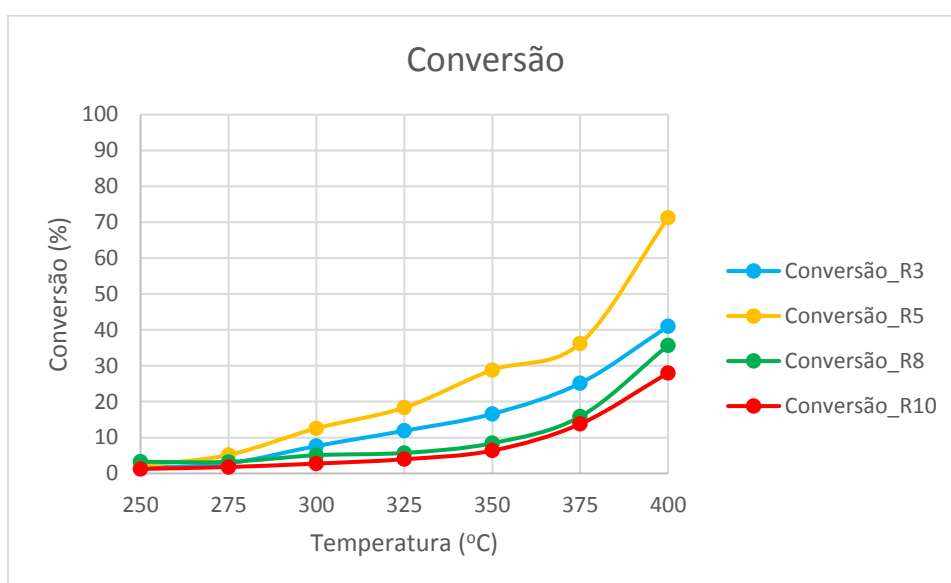


Figura 30 - Comparação da conversão de etanol para os 4 catalisadores comparados em função da temperatura de reação.

Analisando-se a Figura 30, observa-se que, para todos os catalisadores, a conversão de etanol média se mantém baixa até a temperatura de reação de 300° C e aumenta com o aumento da temperatura de reação, sendo que as conversões de etanol mais elevadas são observadas na temperatura de reação de 400° C. Este aumento é esperado, já que quanto maior a temperatura, maiores são as taxas das reações que acontecem neste sistema reacional. Comparando-se os catalisadores, conclui-se que o catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 5 é o que apresenta os maiores valores de conversão de etanol, seguido pelo catalisador de razão molar 3. Os catalisadores óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 8 e 10 apresentam, respectivamente, os menores valores para a conversão do etanol.

Na Figura 31 é vista a comparação dos valores das médias da seletividade a butanol obtidos nas distintas temperaturas de reação na presença de cada um dos catalisadores comparados.

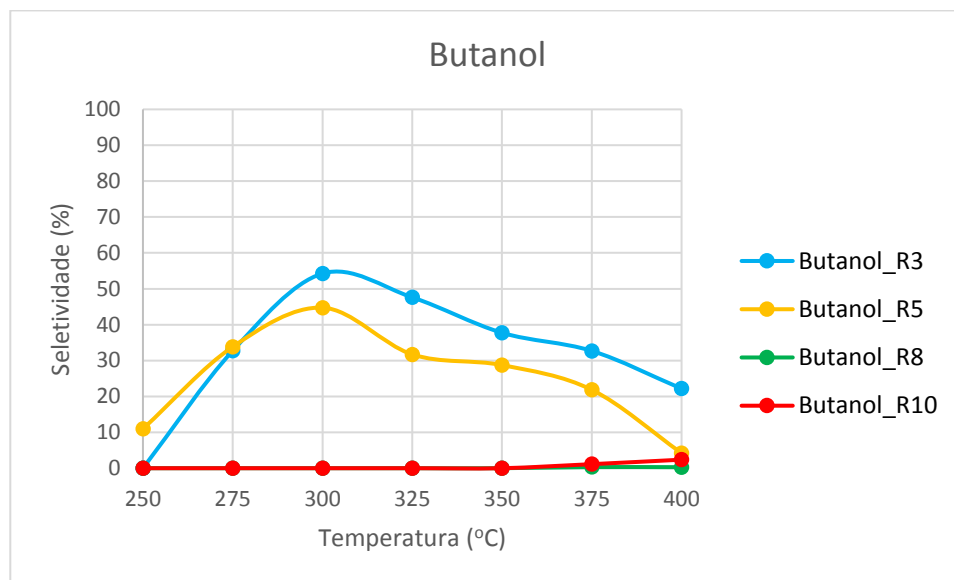


Figura 31 - Comparação da seletividade a butanol para os 4 catalisadores comparados em função da temperatura de reação.

Analisando-se a Figura 31, observa-se que nos experimentos reacionais na presença dos catalisadores óxidos mistos de magnésio e alumínio de razão molar 8 e 10, praticamente não há formação de butanol. Pelo gráfico ainda é possível verificar que na temperatura de reação de 250 °C, apenas na presença do catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 5 foi possível observar a formação de butanol. Na temperatura de reação de 275 °C e na presença dos catalisadores óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 3 e 5, foi atingido praticamente o mesmo valor de seletividade a butanol. Em temperaturas de reação superiores a 275° C, valores pouco superiores de seletividade a butanol foram observados na presença do catalisador óxido misto de magnésio e alumínio de razão molar 3, quando comparado ao de razão molar 5. Este resultado indica que os catalisadores com razões iguais a 8 e 10 não são capazes de sintetizar o butanol, indicando que a diminuição da quantidade de alumínio no catalisador é prejudicial à formação de butanol. Por outro lado, nos catalisadores com razões iguais a 3 e 5, a produção de butanol tem um

aumento até 300 °C, provavelmente devido ao aumento na taxa desta reação. Em temperaturas superiores a 300 °C, a queda na seletividade a butanol ocorre devido a uma maior seletividade a eteno, conforme mostra a Figura 32, já que esta é uma reação paralela que compete com a produção de butanol.

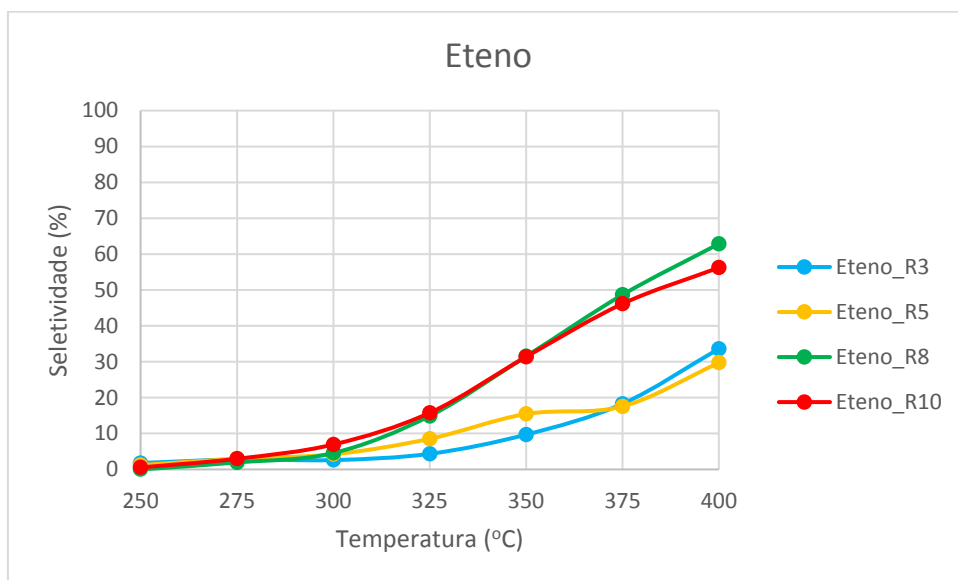


Figura 32 - Comparação da seletividade a eteno para os 4 catalisadores comparados em função da temperatura de reação.

Pode-se observar na Figura 32 que os experimentos reacionais, na presença dos 4 catalisadores comparados, possuem um comportamento similar quanto à seletividade a eteno. A formação de eteno é favorecida pela reação de desidratação do etanol, aumentando com o aumento da temperatura de reação. Também é visto que, na presença dos catalisadores óxidos mistos de magnésio e alumínio de razão molar 8 e 10, valores maiores de seletividade média a eteno são observados. A seletividade a eteno começa a aumentar apenas a partir da temperatura de reação de 325°C quando na presença dos catalisadores óxidos mistos de magnésio e alumínio de razão molar 3 e 5. Pode-se concluir que a reação de desidratação para formação de eteno a baixas temperaturas não depende da razão magnésio e alumínio. Também se conclui que, com o aumento da temperatura de reação, entre 350 e 400 °C, a razão Mg/Al parece influenciar no aumento de formação de eteno, principalmente para catalisadores contendo maior quantidade de magnésio. Foi observado na Figura 32

que nos catalisadores com maior razão Mg/Al não ocorre a produção de butanol. Assim, estes catalisadores apresentam uma maior seletividade a eteno pela ausência de uma reação que compete com a produção de eteno.

Na Figura 33 é vista a comparação dos valores das médias da seletividade a éter etílico, obtidos nas distintas temperaturas de reação na presença de cada um dos catalisadores comparados.

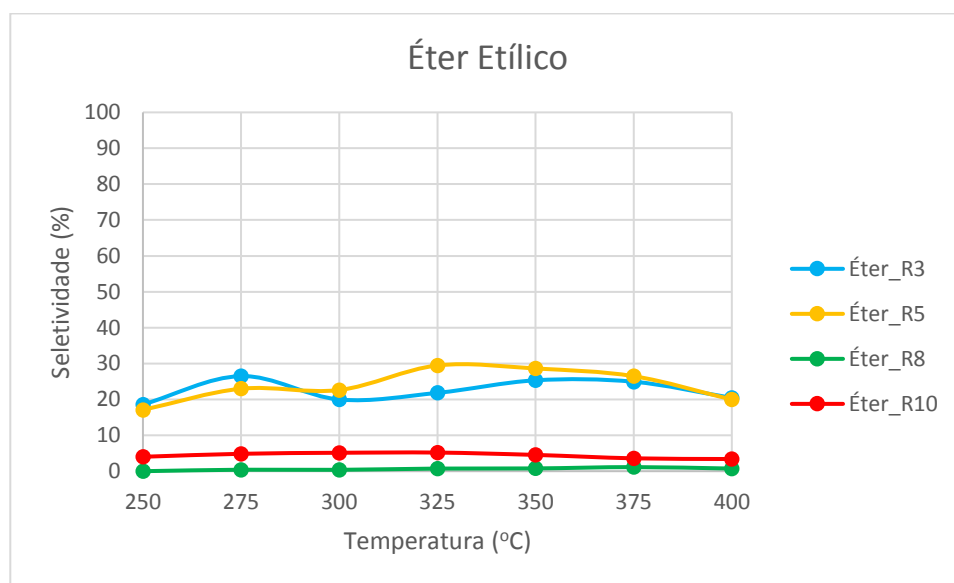


Figura 33 - Comparação da seletividade a éter etílico para os 4 catalisadores comparados em função da temperatura de reação.

Observando-se a Figura 33, pode-se concluir que a seletividade média a éter etílico possui o mesmo comportamento para os 4 catalisadores comparados, isto é, uma seletividade praticamente constante em toda a faixa de temperaturas avaliadas. É interessante observar que os catalisadores com maior razão molar Mg/Al, ou seja, 8 e 10, possuem os menores valores de seletividade a éter etílico, mas apresentam as maiores seletividades a eteno. Ambas as sínteses de eteno e de éter etílico ocorrem através de reações de desidratação, que geralmente são favorecidas em catalisadores ácidos, como a alumina. Entretanto, a síntese de éter etílico é mais prejudicada pela diminuição da quantidade de alumínio nos catalisadores.

Na Figura 34 é vista a comparação dos valores das médias da seletividade a acetaldeído, obtidos nas distintas temperaturas de reação na presença de cada um dos catalisadores comparados.

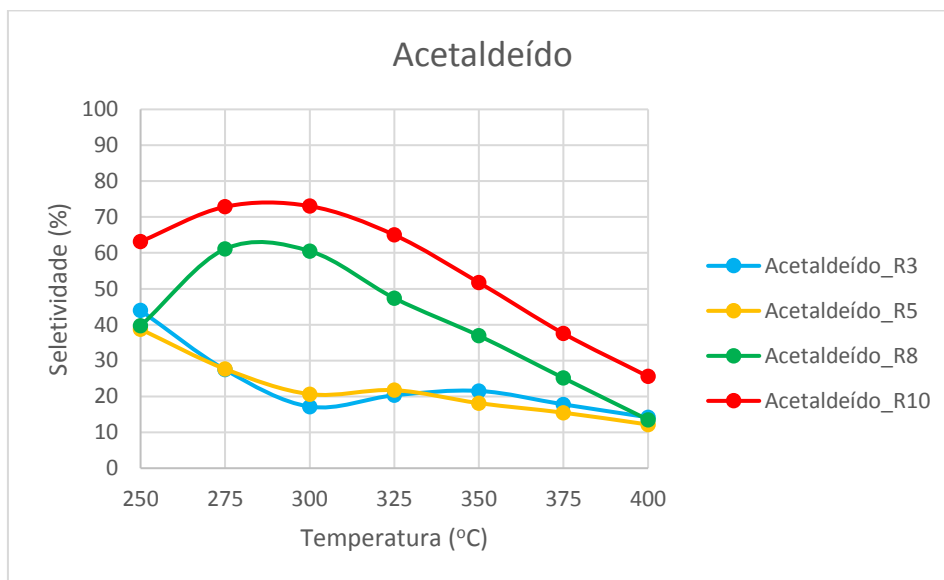


Figura 34 - Comparação da seletividade a acetaldeído para os 4 catalisadores comparados em função da temperatura de reação.

Analisando-se a Figura 34, observa-se que, até a temperatura de reação de 325° C, os catalisadores de razão molar Mg/Al 8 e 10 possuem um comportamento de seletividade a acetaldeído similar e contrário ao comportamento dos catalisadores de razão molar Mg/Al 3 e 5, que possuem um comportamento similar entre eles. Observa-se que os catalisadores de razão molar Mg/Al 8 e 10 apresentam os maiores valores de seletividade a acetaldeído nas temperaturas de reação de 275 e de 300° C, enquanto que os catalisadores de razão molar Mg/Al 3 e 5 apresentam seus valores mais baixos de seletividade a acetaldeído nessas temperaturas de reação.

A queda inicial da seletividade a acetaldeído para os catalisadores com razão Mg/Al igual a 3 e 5 ocorre devido ao consumo do acetaldeído para a produção de butanal e, em sequência, a produção de butanol, conforme mostrou a Figura 31. Os catalisadores com razão Mg/Al igual a 8 e 10 não levam à produção de butanol. A seletividade a acetaldeído inicialmente aumenta com o aumento da temperatura até 300 °C. Com a continuação do aumento da temperatura, observa-se que a partir da

temperatura de reação de 350 °C, os 4 catalisadores possuem um comportamento parecido em função do aumento da temperatura de reação. Ocorre uma diminuição na obtenção de acetaldeído na reação, devido a maior seletividade a eteno, que consome o etanol através da reação de desidratação, diminuindo a quantidade de etanol disponível para a reação de desidrogenação.

Na Figura 35 é vista a comparação dos valores das médias da seletividade a butanal, obtidos nas distintas temperaturas de reação na presença de cada um dos catalisadores comparados.

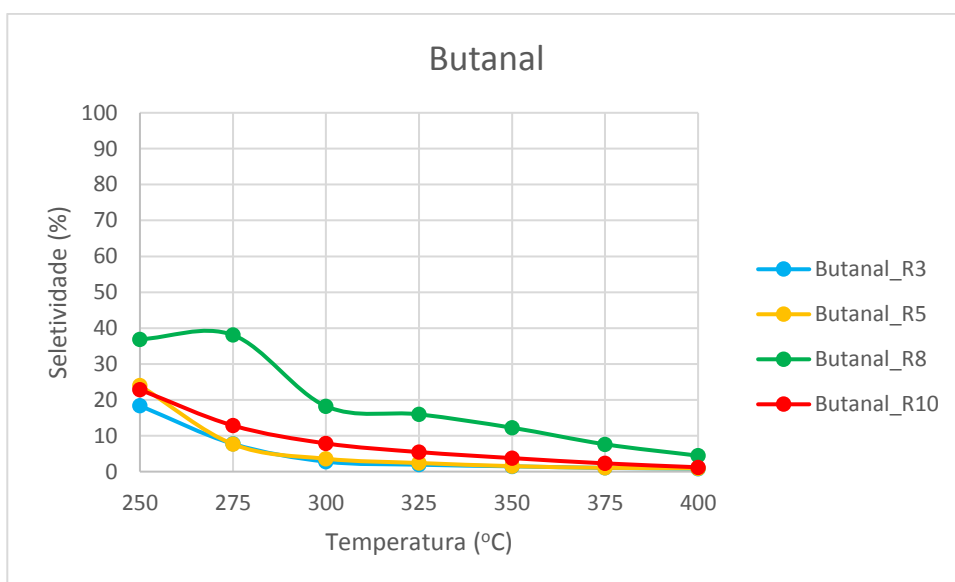


Figura 35 - Comparação da seletividade a butanal para os 4 catalisadores comparados em função da temperatura de reação.

Analisando-se a Figura 35, pode-se observar que o comportamento para a seletividade a butanal é similar na presença dos 4 catalisadores, ou seja, as seletividades diminuem com o aumento da temperatura, sendo que o catalisador com razão Mg/Al igual a 8 apresenta uma seletividade maior a butanal. O butanal é um produto formado pela consenação aldólica do acetaldeído e é posteriormente hidrogenado para formar butanol. Assim, a diminuição na seletividade se deve tanto ao aumento na seletividade a butanol, especificamente para os catalisadores com razão Mg/Al igual a 3 e 5, como no aumento da seletividade a eteno, em particular nas temperaturas mais altas.

A maior seletividade a butanal para o catalisador com razão Mg/Al igual a 8, indica que este catalisador é capaz de promover a condensação aldólica do acetaldeído, mas não possui sítios capazes de promover a hidrogenação do butanal, ao contrário dos catalisadores com razão Mg/Al igual a 3 e 5, que apresentam uma alta seletividade a butanol, conforme a Figura 31. Por outro lado, o catalisador com razão Mg/Al igual a 10, é capaz de promover a síntese de acetaldeído, mas tem menor capacidade de realizar a condensação aldólica, de forma que apresente uma seletividade alta a acetaldeído, conforme a Figura 34, e uma baixa seletividade a butanal, conforme a Figura 35.

Por fim, pode-se concluir que o comportamento dos experimentos reacionais na presença dos 4 catalisadores comparados em relação à conversão do etanol é próximo. Já o comportamento dos catalisadores em relação à seletividade para os diferentes produtos de reação é similar entre os catalisadores de razão molar Mg/Al 3 e 5, assim como é similar entre os catalisadores de razão molar Mg/Al 8 e 10. Os catalisadores de razão molar Mg/Al 3 e 5 são capazes de realizar as reações de desidrogenação de etanol, a reação aldólica e a reação de hidrogenação do butanal para formação do butanol. Já o catalisador de razão molar Mg/Al 8 é capaz de realizar a reação de desidrogenação de etanol e a reação aldólica, mas incapaz de realizar a reação de hidrogenação do butanal para formação do butanol. O catalisador de razão molar Mg/Al 10 é capaz de realizar a reação de desidrogenação do etanol, porém é praticamente incapaz de realizar a reação de condensação aldólica. Todos os 4 catalisadores comparados apresentaram capacidade de realizar a reação paralela de desidratação de etanol em eteno, principalmente nas temperaturas de reação mais elevadas.

Para a escolha do catalisador, em busca do melhor resultado para a síntese do butanol, ficou claro que os catalisadores de razão molar Mg/Al 8 e 10 obtiveram os piores resultados. Em relação aos catalisadores de razão molar Mg/Al 3 e 5, foi possível observar que o catalisador de razão molar Mg/Al 3 possui uma maior seletividade a butanol. Já o catalisador de razão molar Mg/Al 5, apesar de possuir valores de seletividade a butanol pouco inferiores, apresenta valores superiores para a conversão de etanol, quando comparado ao catalisador de razão molar Mg/Al 3. Assim, fez-se necessário analisar o rendimento de butanol para estes dois catalisadores. Assim, as Tabelas 11 e 12 mostram os valores de rendimento obtidos

e a média calculada para os catalisadores de razão molar Mg/Al 3 e 5, respectivamente.

Tabela 11 - Cálculo da média do rendimento do butanol para o catalisador de razão molar Mg/Al 3.

RENDIMENTO BUTANOL (%), R = 3				
T	R3_1	R3_2	R3_3	R3_MÉDIA
(°C)	(%)	(%)	(%)	(%)
250	0	0	0	0
275	1,29	1,71	0	1,00
300	4,17	2,48	6,07	4,24
325	6,02	3,66	7,61	5,76
350	6,29	5,29	7,25	6,28
375	9,45	7,86	7,36	8,22
400	11,43	8,45	7,22	9,04

Tabela 12 - Cálculo da média do rendimento do butanol para o catalisador de razão molar Mg/Al 5.

RENDIMENTO BUTANOL (%), R = 5				
T	R5_1	R5_2	R5_3	R5_MÉDIA
(° C)	(%)	(%)	(%)	(%)
250	0	0	0,92	0,31
275	1,21	1,59	2,48	1,76
300	4,76	5,31	6,82	5,63
325	7,22	4,91	5,07	5,73
350	13,38	5,59	5,45	8,14
375	8,18	10,39	3,96	7,51
400	5,98	0	1,53	2,50

Na Figura 36 é vista a comparação dos valores do rendimento do butanol, obtidos nas distintas temperaturas de reação na presença dos catalisadores de razão molar Mg/Al 3 e 5.

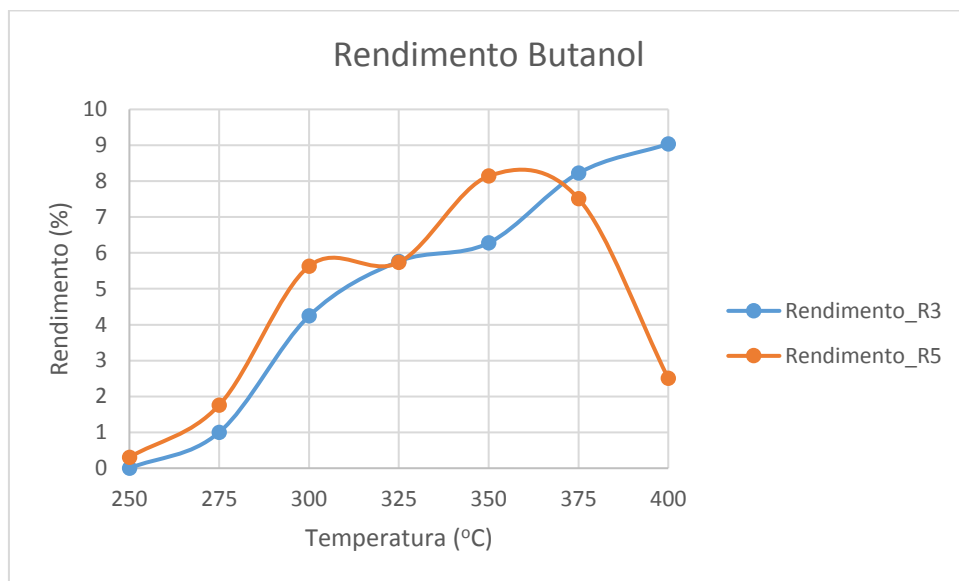


Figura 36 - Rendimento do butanol para os catalisadores de razão 3 e 5.

Analisando-se a Figura 36, foi possível verificar que o rendimento para o butanol para ambos os catalisadores, de razão molar Mg/Al igual a 3 e 5, atinge valores próximos, exceto para a temperatura de reação de 400° C, onde se sabe que o principal produto de reação obtido foi o eteno. Este resultado indica que o catalisador com razão molar Mg/Al igual a 5 tem resultados ligeiramente melhores, particularmente em temperaturas menores, onde a produção de eteno, o principal subproduto, é baixa.

Para a definição do melhor catalisador, apesar dos resultados de rendimento, é fundamental a avaliação da estabilidade destes catalisadores, para uma avaliação mais completa destes dois catalisadores.

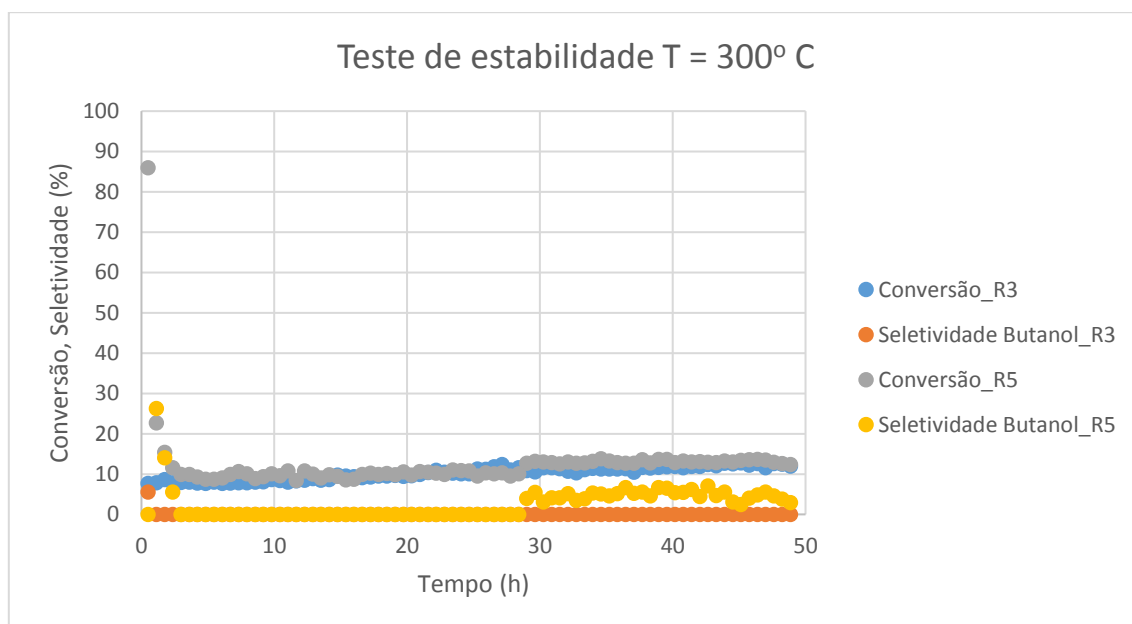
4.4.2. Testes de estabilidade e escolha do catalisador

Como os resultados obtidos nos experimentos reacionais preliminares dos catalisadores de razão molar Mg/Al igual a 3 e 5 foram inconclusivos sobre qual catalisador obtém os melhores resultados para a síntese do butanol, foram realizados

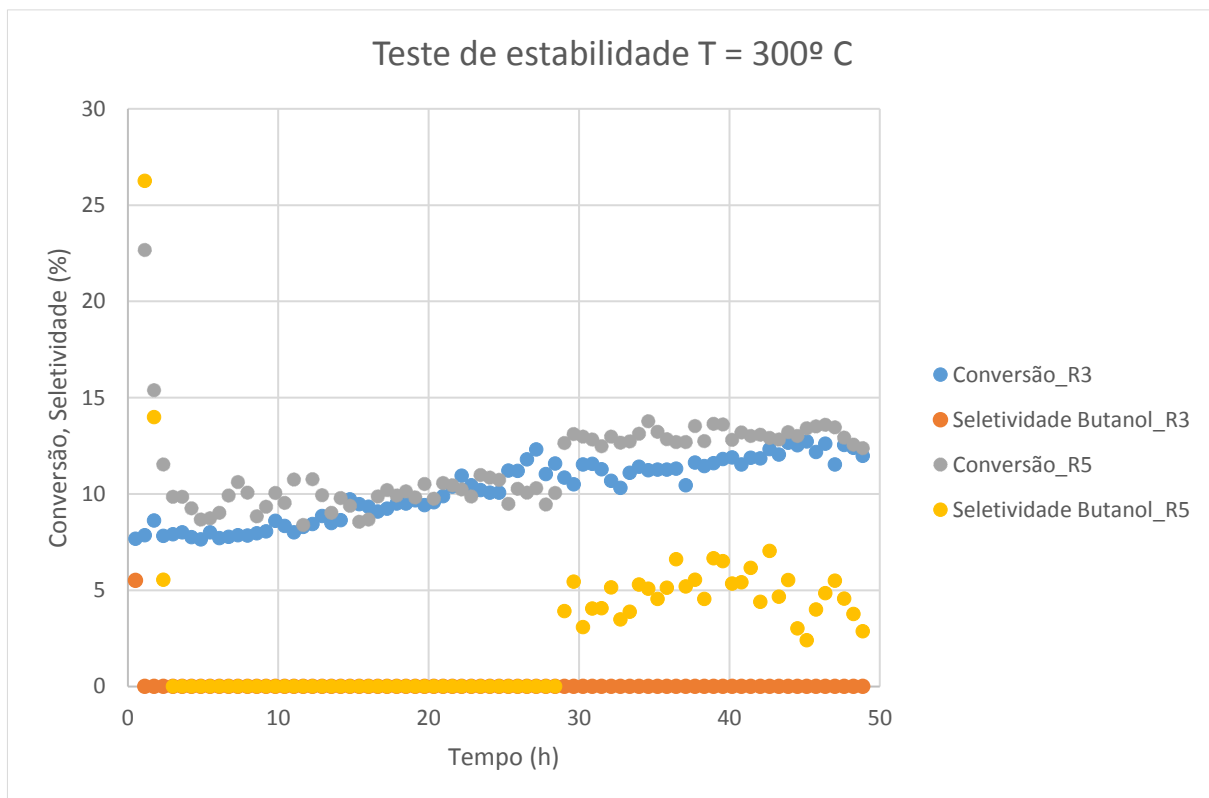
testes de estabilidade para facilitar esta escolha. Novamente foi usada uma massa de catalisador de 300 mg em um reator de reator de quartzo em formato de “U” com diâmetro interno de 4 mm em cada um dos experimentos reacionais realizados.

Inicialmente foram realizados experimentos reacionais na temperatura de reação fixa em 300° C durante um período de 48 h para cada um dos catalisadores.

Na Figura 37 é vista a comparação dos valores da conversão de etanol e da seletividade a butanol na presença dos catalisadores de razão molar Mg/Al 3 e 5, na temperatura de reação fixa em 300° C durante um período de 48 h.



(a)



(b)

Figura 37 - Teste de estabilidade para os catalisadores de razão molar Mg/Al 3 e 5 na temperatura de reação de 300° C. (a). Com o primeiro ponto da conversão do catalisador de razão molar Mg/Al 5 e (b) sem o primeiro ponto da conversão do catalisador de razão molar Mg/Al 5.

Analisando-se a Figura 37a, observa-se que o primeiro ponto de conversão de etanol para o catalisador de razão molar Mg/Al 5 é muito elevado, não formando o butanol e apresentando uma maior seletividade a butanal (55%) nesse ponto. Para melhor visualização, a Figura 37b mostra o teste de estabilidade na temperatura de reação de 300° C sem o primeiro ponto da conversão de etanol para o do catalisador de razão molar Mg/Al 5.

Em termos da conversão de etanol, observa-se uma diminuição acentuada para o catalisador de razão molar Mg/Al 5, enquanto que, para o catalisador de razão molar Mg/Al 3, a conversão de etanol se mantém constante desde o primeiro minuto da reação. A conversão do etanol para o catalisador de razão molar Mg/Al 5 para esse teste cai de 85,93% no primeiro ponto e atinge 22,67% após 37 min de reação,

conforme mostra a Figura 37 (a). Na Tabela 13 são mostrados os primeiros 6 pontos da Figura 38 para melhor discussão.

Tabela 13 - Primeiros pontos do teste de estabilidade a 300 °C.

Catalisador R = 3 T = 300° C			Catalisador R = 5 T = 300°C		
Tempo (h)	Conversão (%)	Butanol (%)	Tempo (h)	Conversão (%)	Butanol (%)
0,5	7,67	5,51	0,5	85,93	0
1,12	7,86	0	1,12	22,67	26,25
1,74	8,62	0	1,74	15,39	13,99
2,36	7,82	0	2,36	11,52	5,55
2,98	7,9	0	2,98	9,85	0
3,6	8,01	0	3,6	9,85	0

Em relação à conversão de etanol, observa-se que para os dois catalisadores, com o passar do tempo, esta apresenta um leve aumento, variando para o catalisador de razão molar Mg/Al 3 de 7,6% (primeiro ponto do gráfico) até 11,14% (último ponto do gráfico, sendo que foram atingidos valores de 12 a 13% em alguns momentos. Para o catalisador de razão molar Mg/Al 5, esse aumento mostrou uma variação após a estabilização de 9,85% (quinto ponto do gráfico) até 12,37% (último ponto do gráfico) sendo que foram atingidos valores de 13 a 14% em alguns momentos.

Em termos de seletividade a butanol, observa-se que para o catalisador de razão molar Mg/Al 3, há formação de butanol apenas nos primeiros 30 minutos de reação, enquanto que o catalisador de razão molar Mg/Al 5 não apresenta butanol antes da 1ª hora de reação. Após a primeira aparição do butanol, o catalisador de razão molar Mg/Al 5 mostra capacidade de sintetizar butanol por cerca de mais de 1 hora e meia de reação. Porém, é possível observar que, após um longo período da reação para o catalisador de razão molar Mg/Al 5, cerca de 25 horas, o butanol volta a aparecer como produto da reação.

Não foi observada a desativação de nenhum dos catalisadores durante o período do teste de estabilidade na temperatura de reação de 300° C, fato evidenciado

pela permanente conversão de etanol nos testes realizados. Deste modo, realizou-se mais um teste de estabilidade com ambos catalisadores, agora em uma temperatura de reação mais elevada, ou seja, 375° C, pois se acreditava que, em temperatura de reação mais elevada, o catalisador poderia desativar mais rapidamente.

Os testes de estabilidade na temperatura de reação de 375° C duraram cerca de 54h para o catalisador de razão molar Mg/Al 3 e cerca de 73h para o catalisador de razão molar Mg/Al 5.

Na Figura 38 é vista a comparação dos valores da conversão de etanol e da seletividade a butanol na presença dos catalisadores de razão molar Mg/Al 3 e 5, na temperatura de reação fixa em 375° C durante um período de 54h para o catalisador de razão molar Mg/Al 3 e de 73h para o catalisador de razão molar Mg/Al 5.

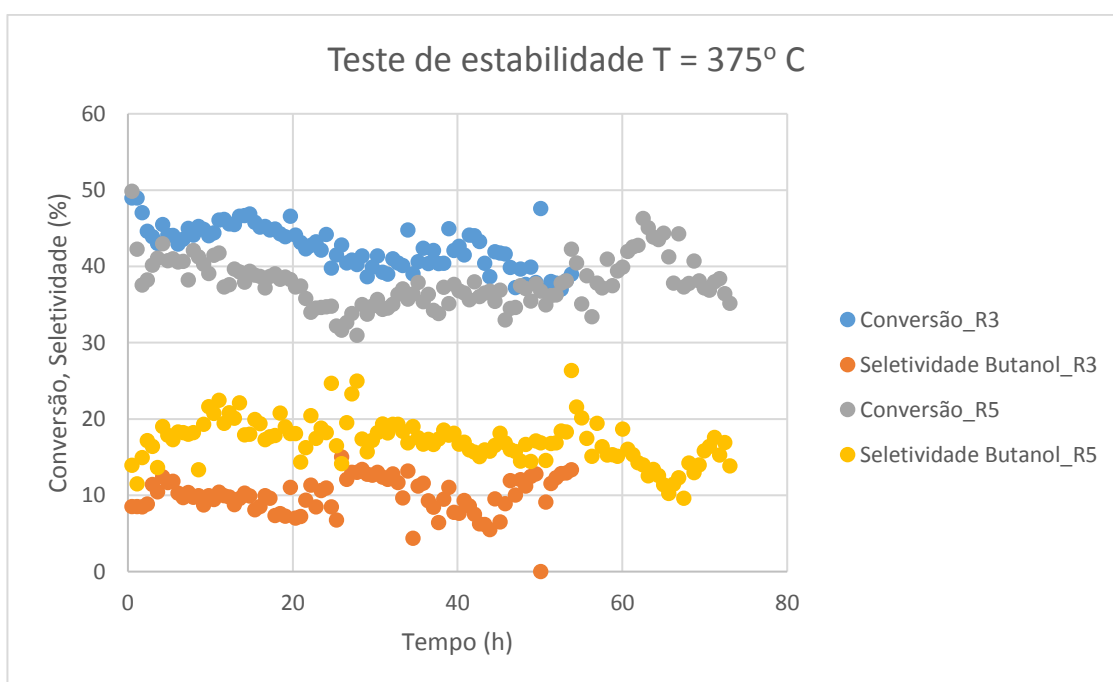


Figura 38 - Teste de estabilidade para os catalisadores de razão Mg/Al 3 e 5 na temperatura de reação de 375° C.

Analisando-se a Figura 38, o teste de estabilidade na temperatura de reação de 375 °C indicou que durante o período de reação não ocorre desativação significativa dos catalisadores. Tanto a conversão de etanol quanto a seletividade a

butanol se mantiveram aproximadamente constantes para os dois catalisadores durante todo o período de duração do teste de estabilidade.

Assim, a escolha do catalisador foi feita de acordo com os resultados obtidos pelos testes de estabilidade na temperatura de reação de 300° C. Como o objetivo era alcançar elevada seletividade a butanol, foi escolhido o catalisador de razão molar Mg/Al 5, pois na presença deste catalisador a reação demorou mais tempo, por não formar butanol no início do teste de estabilidade, enquanto que para catalisador de razão molar Mg/Al 3, a produção de butanol é suspensa nos primeiros 30 minutos de reação. Destaca-se também o fato do butanol voltar a ser produzido após um período longo do teste de estabilidade na presença do catalisador de razão molar Mg/Al igual a 5 e permanecer sendo produzido até o final do teste de estabilidade.

Os testes de estabilidade foram fundamentais para a escolha do catalisador a ser utilizado no planejamento de experimentos. A Figura 39 mostra o catalisador de razão molar Mg/Al igual a 5 antes de ser utilizado em reação (I), após um teste reacional preliminar (com o aumento de temperatura de 250° C até 400° C) (II) e após ser utilizado em um teste de estabilidade a 375° C de 73h (III).



Figura 39 - Aspecto do catalisador antes de ser utilizado em reação (I), após um teste reacional preliminar (II) e após o teste de estabilidade a 375° C de 73h (III).

Essa imagem supõe uma possível formação de coque após o teste de estabilidade de 73h. Mesmo com a formação de coque, o catalisador mostrou

capacidade em continuar reagindo. Essa imagem pode sugerir que, se o teste de estabilidade durasse mais, talvez o catalisador sofresse desativação completa.

Foi realizado um teste de difração de raios-X na amostra do catalisador de razão molar Mg/Al igual a 5 após o teste de estabilidade, como mostra a Figura 40. Observa-se que não houve alteração em sua estrutura quando comparada com a amostra calcinada deste catalisador antes do teste de estabilidade. Isto confirma que não houve alteração na estrutura do óxido misto, mesmo após o teste de estabilidade de 73h.

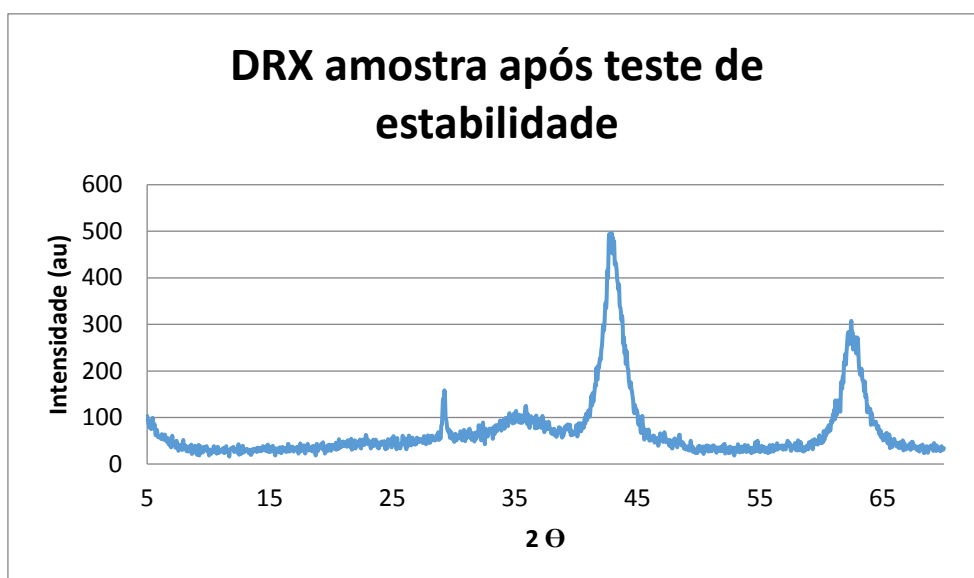


Figura 40 - DRX da amostra do catalisador de razão molar Mg/Al 5 após o teste de estabilidade na temperatura de reação de 375°C durante o período de 73h.

4.4.3. Otimização das condições reacionais

Utilizando-se o catalisador de razão molar Mg/Al 5, realizou-se o planejamento de experimentos, onde a massa do catalisador foi mantida constante em 300 mg, alterando-se a vazão de nitrogênio e a fração mássica de etanol na alimentação do reator para cada experimento reacional. Novamente a temperatura de reação foi variada de 25°C em 25°C entre 250°C e 400°C. A Tabela 14 apresenta os valores da

vazão de nitrogênio e da fração mássica de etanol na alimentação do reator para cada experimento reacional do planejamento de experimentos.

Tabela 14 - Planejamento de experimentos.

Vazão de N₂ (mL/min)	Fração de Etanol (%)	Vazão de etanol (mL/min)
35	22,07	7,7245
35	7,93	2,7755
45	20	9
45	10	4,5
25	20	5
25	10	2,5
20,86	15	3,129
49,14	15	7,371
35	15	5,25

A primeira reação realizada, seguindo o planejamento de experimentos, foi a reação 1, onde a vazão de N₂ foi ajustada em 35,02 mL/min com fração de etanol na alimentação do reator (%EtOH) de 22,023%. Os resultados da reação 1 para conversão de etanol e para a seletividade dos principais produtos da reação são mostrados na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados obtidos na reação 1.

REAÇÃO 1: N₂= 35,02 mL/min , %EtOH= 22,023								
T (°C)	Conversão (%)	Eteno (%)	Acetal-deído (%)	Buteno (%)	Éter Etílico (%)	Butanal (%)	Butanol (%)	2-Butenal (%)
250	12,28	0,48	10,5	0	5,68	12,25	69,09	0
275	14,26	2,87	16,58	0	15,29	8,79	50,44	0
300	23,26	4,28	16,73	0,33	20,09	6,87	43,76	0
325	34,15	9,27	16,06	1,25	24,11	5,56	34,04	0
350	48,19	19,36	14,29	3,85	24,14	3,87	23,06	0

375	68,38	33,97	11,78	8,19	19,55	3,2	9,21	0,61
400	92,32	51,21	6,54	12,13	13,98	3,15	1,26	0,12

Para melhor análise e visualização dos resultados, estes foram graficados na Figura 41.

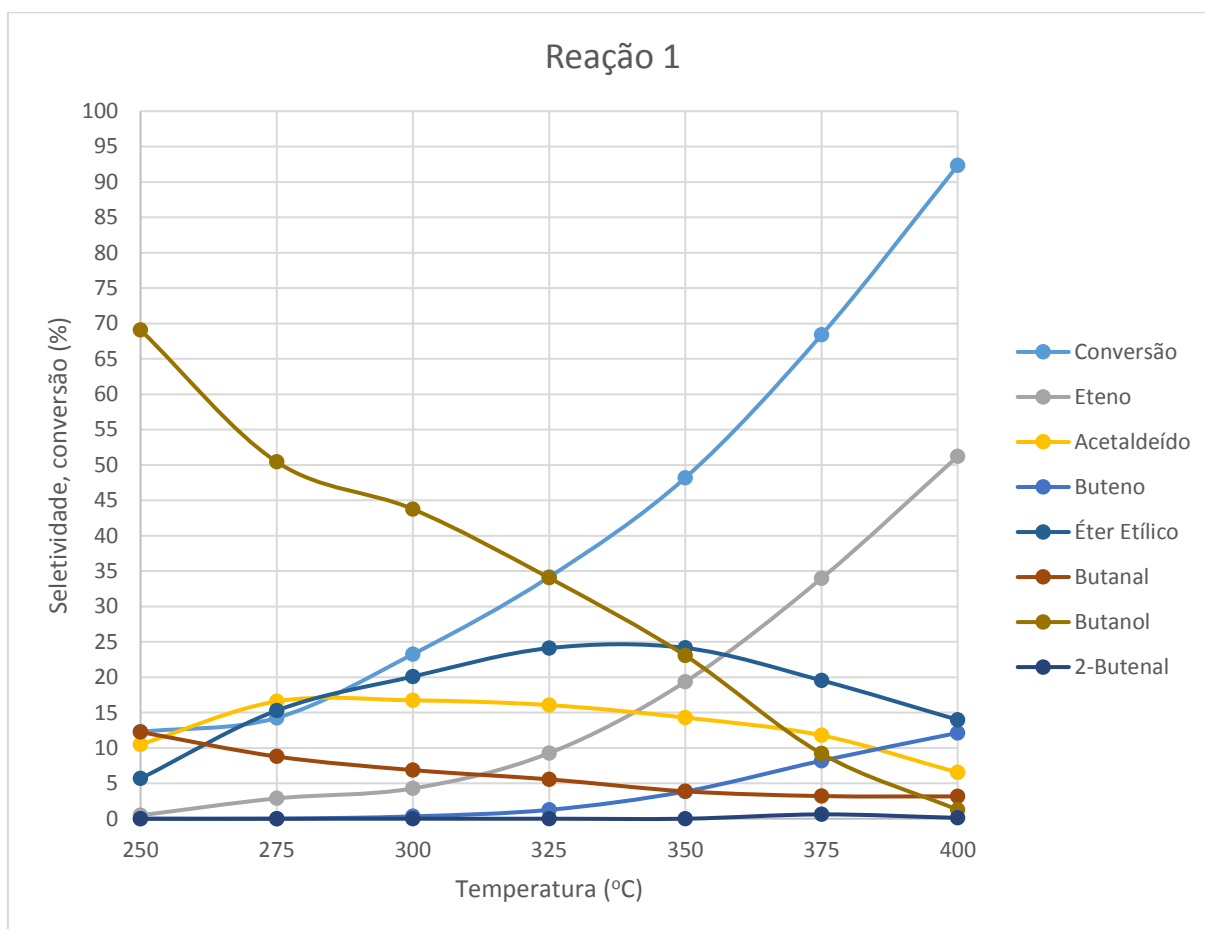


Figura 41 - Comparação da conversão de etanol e da seletividade dos principais produtos em função da temperatura de reação para vazão de N₂ de 35,02 mL/min e %EtOH de 22,023%.

Analisando-se a Figura 41, observa-se que a conversão de etanol atinge seu menor valor na temperatura de reação de 250° C (12,28%) e aumenta em função do aumento da temperatura, chegando a quase 50% na temperatura de reação de 350 °C. A seletividade a eteno acompanha esse comportamento, sendo seus valores máximos obtidos na temperatura de reação de 400° C, onde a conversão de etanol atingiu o valor de 92,32% e a seletividade a eteno atingiu o valor de 51,21%. O

comportamento da seletividade a butanol é inverso ao comportamento da conversão do etanol assim como ao da seletividade a eteno, diminuindo de 69,09% na temperatura de reação de 250° C até atingir seu menor valor na temperatura de reação de 400° C, ou seja, 1,26%.

O butanol foi o produto com maior seletividade nas temperaturas de reação de 250 °C, 275° C, 300° C e 325° C, com valores de 69,09%, 50,44%, 43,76% e 34,04%, respectivamente. A seletividade a butanol começou a diminuir a partir da temperatura de reação de 350° C, onde aumentou a seletividade a éter etílico, atingindo um valor de 24,4% nesta temperatura de reação. Observa-se a partir de 350° C, há a formação de buteno, indicando que butanol era formado, mas desidratado em seguida.

A seletividade do acetaldeído se manteve praticamente constante, não ultrapassando o valor de 17%, indicando que a taxa global de síntese de acetaldeído permanece praticamente constante em função da temperatura de reação. O butanal aparece em todas as temperaturas de reação, indicando que o acetaldeído reagia e formava o butanal, que por sua vez era hidrogenado para formar butanol, mesmo que em poucas proporções, como na temperatura de reação de 400° C. Já as reações de desidratação do etanol em eteno são fortemente dependentes da temperatura de reação e a reação de desidratação em éter etílico aumenta com a temperatura de reação até 350° C e depois volta a diminuir, indicando que em altas temperaturas o produto preferencial das reações de desidratação é o eteno.

A segunda reação realizada, seguindo o planejamento de experimentos, foi a reação 2, onde a vazão de N₂ foi ajustada em 35,02 mL/min com fração de etanol na alimentação do reator (%EtOH) de 7,947%. Os resultados da reação 2 para conversão de etanol e para a seletividade dos principais produtos da reação são mostrados na Tabela 16.

REAÇÃO 2: N ₂ = 35,02 mL/min , %EtOH= 7,947								
T (°C)	Conv. (%)	Eteno (%)	Acetaldeído (%)	Buteno (%)	Éter Etilico (%)	Butanal (%)	Butanol (%)	2-Butenal (%)
250	27,89	0,6	22,49	0	3,29	15,89	52,74	0
275	23,33	3,26	33,57	0,69	12,1	14,13	25,6	0
300	37,24	9,18	28,24	1,74	23,48	9,92	14,41	0
325	48,22	18,85	18,9	4,98	26,22	6,83	11,39	0
350	72,17	31,26	12,17	9,46	19,25	7,12	7,03	0,92
375	94,88	46,7	5,85	13,43	14,76	6,15	0	0,95
400	99,47	56,95	0,81	12,14	9,58	5,1	0	3,06

Tabela 16 - Resultados obtidos na reação 2.

Para melhor análise e visualização dos resultados, estes foram graficados na Figura 42.

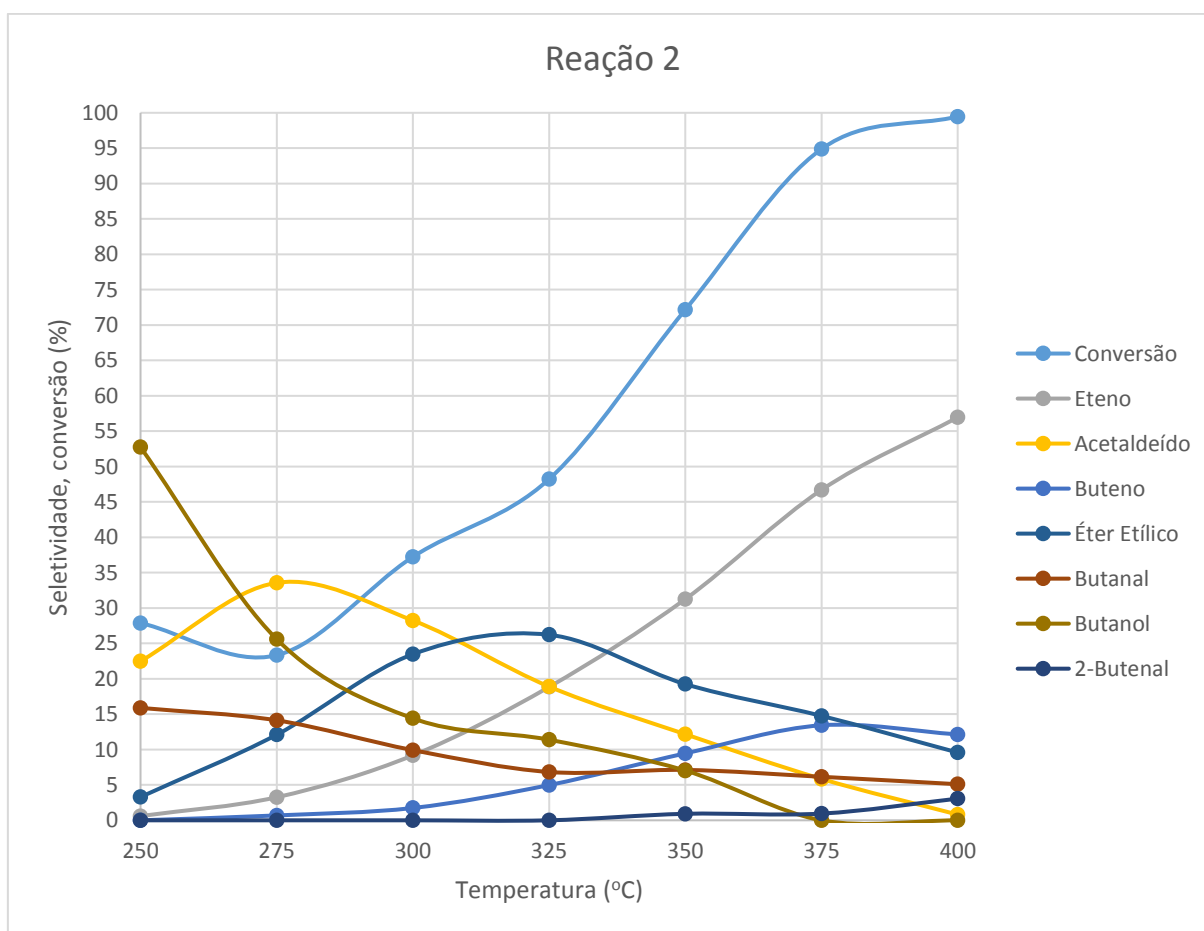


Figura 42 - Comparação da conversão de etanol e da seletividade dos principais produtos em função da temperatura de reação para vazão de N₂ de 35,02 mL/min e %EtOH de 7,947%.

Analisando-se a Figura 42 pode-se observar que a conversão do etanol tem uma leve queda com o aumento da temperatura de reação de 250°C para 275° C e depois volta a aumentar de forma significativa, obtendo seu valor máximo na temperatura de reação de 400° C (99,47%). O comportamento da seletividade a acetaldeído, para essa condição da reação, é contrário ao comportamento da conversão de etanol, ou seja, a seletividade a acetaldeído aumenta com o aumento da temperatura de reação de 250°C para 275° C, onde atinge seu valor máximo (33,57%) e, em seguida, volta a decair consideravelmente. Isto mostra que a reação de desidrogenação do etanol em acetaldeído nessa condição de reação ocorre mais facilmente para baixas conversões de etanol e preferencialmente na temperatura de reação a 275° C. Os valores de seletividade a butanal, indicam que este produto de reação era formado pela reação aldólica do acetaldeído e gerava butanol ao ser hidrogenado.

A seletividade a eteno aumenta com o aumento da temperatura de reação, atingindo seu valor maior a 400 °C (56,95%). Assim, a reação de desidratação do etanol para formação de eteno é mais favorecida com o aumento da temperatura de reação que as demais reações, de forma que a seletividade para eteno aumente em detrimento das seletividades dos outros produtos.

A seletividade do butanol possui seu valor maior a 250 °C (52,74%) com conversão de etanol de 27,89%, e cai drasticamente até obter seu menor valor em 375 e 400° C onde chega a 0%.

A seletividade do éter etílico aumenta com o aumento da temperatura de 250 °C até 325 °C, onde atinge seu valor máximo de 26,22% e volta a cair com o aumento da temperatura. A seletividade a buteno começa a aparecer a 325 °C e aumenta consideravelmente nas temperaturas de 375 °C e 400 °C, o 2-butenal começa a aparecer em 350 °C e também aumenta até atingir 400 °C, isso indica que nessas duas temperaturas, a reação de desidrogenação do etanol em acetaldeído, mesmo com menor rendimento, era seguida pela reação aldólica, que continuava com a reação de hidrogenação do butanal, e todo o butanol produzido nessas temperaturas

era decomposto em buteno. As reações de desidratação do etanol ocorrem de forma paralela tanto na formação de eteno como de éter etílico.

A terceira reação realizada, seguindo o planejamento de experimentos, foi a reação 3, onde a vazão de N₂ foi ajustada em 45,08 mL/min com fração de etanol na alimentação do reator (%EtOH) de 20,008%. Os resultados da reação 3 para conversão de etanol e para a seletividade dos principais produtos da reação são mostrados na Tabela 17.

Tabela 17 - Resultados obtidos na reação 3.

REAÇÃO 3: N₂= 45,08 mL/min , %EtOH= 20,008								
T (°C)	Conv. (%)	Eteno (%)	Acetal- deído (%)	Buteno (%)	Éter Etílico (%)	Butanal (%)	Butanol (%)	2- butenal (%)
250	7,53	3,56	24,58	0	27,77	14,65	23,89	0
275	16,76	3,14	13,35	0	22,16	5,75	51,61	0
300	26,76	5,29	10,8	0,55	25,74	3,36	50,95	0
325	39,48	9,66	9,76	1,42	27,58	2,6	45,57	0
350	53,22	16,9	9,83	3,55	28	2,06	35,27	0
375	73,45	29,58	8,58	7,34	22,84	2,09	23,89	0,28
400	92,42	37,44	8,44	9,32	23,56	2,58	11,84	0,38

Para melhor análise e visualização dos resultados, estes foram graficados na Figura 43.

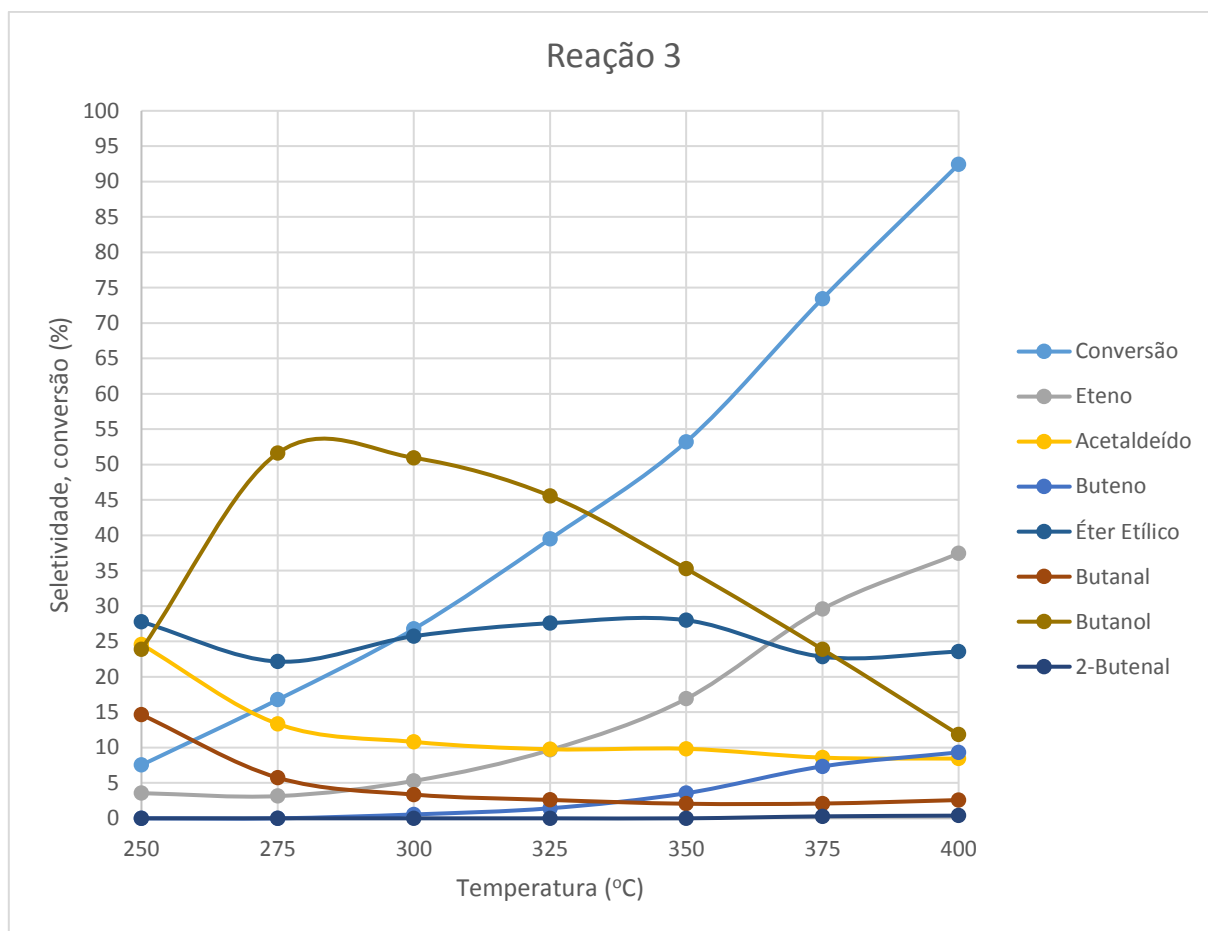


Figura 43 - Comparação da conversão de etanol e da seletividade dos principais produtos em função da temperatura de reação para vazão de N₂ de 35,02 mL/min e %EtOH de 7,947%.

Analisando-se os resultados para a reação 3, observa-se que a conversão de etanol aumenta consideravelmente e quase que de forma linear com o aumento da temperatura de reação, atingindo seu máximo em 400 °C com 92,42%.

O butanol aparece como produto de reação com maior seletividade em praticamente todas as temperaturas de reação, atingindo seus valores máximos em 275 °C e 300 °C, ou seja, 51,61% e 50,95% respectivamente. Sua seletividade é menor que a do eteno na temperatura de reação de 375 °C e que a do eteno e a do éter etílico na temperatura de reação de 400 °C, onde atinge seu menor valor (11,84%), indicando mais uma vez que o aumento da temperatura favorece preferencialmente as reações de desidratação de etanol.

Na temperatura de reação de 250 °C, o acetaldeído possui seu maior valor de seletividade, juntamente com o butanal. Com o aumento da temperatura de reação,

seu valor diminui e se mantém praticamente constante. Isto indica que, com o aumento da temperatura de reação de 250 °C até 350 °C, a reação de desidrogenação do etanol em acetaldeído acontece e em seguida, a reação aldólica ocorre formando o butanal, que em seguida é hidrogenado para formação do butanol. Na temperatura de reação de 350 °C a taxa da reação de desidratação do butanol em buteno aumenta significativamente, causando a queda da seletividade a butanol a partir dessa temperatura de reação e com o aparecimento do buteno.

A seletividade a éter etílico se manteve constante em praticamente toda a reação, em uma faixa de 22% a 28%, indicando que a taxa global de formação de éter dietílico, nessa condição de reação, não é influenciada pela temperatura de reação e nem pela conversão de etanol. A seletividade a eteno aumenta com o aumento da temperatura de reação, atingindo seu valor máximo a 400 °C (37,44%). Isto significa que a elevadas temperaturas (375 e 400°C), a reação de desidratação de etanol em eteno ocorre de forma preferencial.

A quarta reação realizada, seguindo o planejamento de experimentos, foi a reação 4, onde a vazão de N₂ foi ajustada em 45,08 mL/min com fração de etanol na alimentação do reator (%EtOH) de 10,038%. Os resultados da reação 3 para conversão de etanol e para a seletividade dos principais produtos da reação são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18 – Resultados obtidos na reação 4.

REAÇÃO 4: N₂= 45,08 mL/min , %EtOH= 10,038								
T (°C)	Conv. (%)	Eteno (%)	Acetal-deído (%)	Buteno (%)	Éter Etílico (%)	Butanal (%)	Butanol (%)	2-butenal (%)
250	12,01	2,99	19,07	0	16,33	20,42	29,94	0
275	21,21	2,84	14,03	0	18,46	6,26	52,52	0
300	31,4	7,16	11,8	0	25,06	4,41	45,91	0
325	35,57	10,05	12,63	0	25,3	3,6	41,1	0
350	49,97	21,56	12,52	0	25,14	2,89	0,22	29,74
375	89,28	38,52	7,64	11,21	18,66	2,36	13,59	0,64
400	100	50,98	3,87	18,31	15,78	2,3	1,36	0,4

Para melhor análise e visualização dos resultados, estes foram graficados na Figura 44.

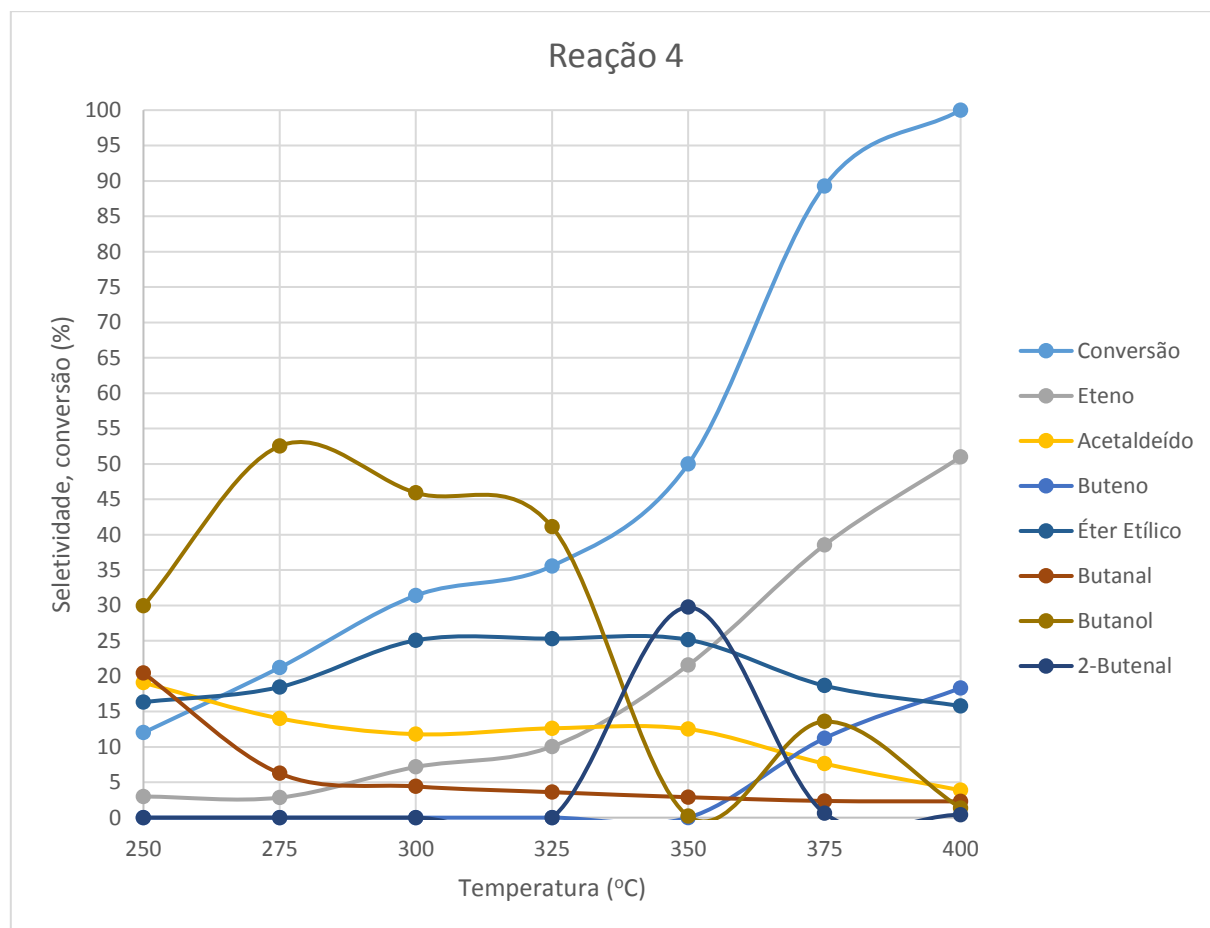


Figura 44 - Comportamento da conversão de etanol e da seletividade de cada produto na reação 4.

Analisando-se a Figura 44, observa-se que nessa condição de reação, a conversão de etanol também aumenta com o aumento da temperatura de reação, atingindo 100% de conversão de etanol em 400 °C. O butanol é o produto com maior seletividade nas temperaturas de reação de 250 °C até 325 °C, sendo seu valor máximo em 275 °C com 52,59%.

Na temperatura de reação de 350 °C, foi observada uma seletividade significativa para o 2-butenal, que é um intermediário, cuja hidrogenação da ligação carbono-carbono leva à produção do butanal. É nessa temperatura de reação que o butanol possui seu menor valor de seletividade (0,22%), indicando que, nessa

temperatura de reação, a reação de hidrogenação do 2-butenal teve uma queda significativa, levando a uma menor formação de butanol. Este resultado (apesar de mostrar uma queda difícil de explicar na taxa das reações de hidrogenação) indica que o mecanismo de reação ocorre através da hidrogenação do 2-butenal formando o butanal, cuja hidrogenação leva a formação de butanol. Já a hidrogenação do 2-butenal a butenol (hidrogenação da carbonila) não ocorre de forma significativa, já que o butenol não foi observado como produto da reação.

A seletividade a butanol volta a aparecer na temperatura de reação de 375 °C, voltando a desaparecer na temperatura de reação de 400 °C. Isto indica que em 400 °C ficou apenas a reação de desidrogenação do etanol em acetaldeído, que mantém sua seletividade entre 12 e 19% até a temperatura de reação de 350 °C praticamente de forma constante e decai a partir da temperatura de reação de 375 °C. Isto indica uma queda na reação de desidrogenação do etanol e uma preferência da reação de desidratação de etanol em eteno a partir dessa temperatura, atingindo um valor máximo de seletividade na temperatura de reação de 400 °C (50,98%). A reação de desidratação do etanol em éter etílico se manteve praticamente constante em todas as temperaturas, em uma faixa de seletividade entre 16 e 25%, onde seus valores maiores foram nas temperaturas intermediárias de reação (300 °C, 325 °C e 350°C).

A quinta reação realizada, seguindo o planejamento de experimentos, foi a reação 5, onde a vazão de N₂ foi ajustada em 24,95 mL/min com fração de etanol na alimentação do reator (%EtOH) de 20,032%. Os resultados da reação 5 para conversão de etanol e para a seletividade dos principais produtos da reação são mostrados na Tabela 19.

Tabela 19 - Resultados obtidos na reação 5.

REAÇÃO 5: N₂= 24,95 mL/min , %EtOH=20,032								
T (°C)	Conv. (%)	Eteno (%)	Acetaldeído (%)	Buteno (%)	Éter Etílico (%)	Butanal (%)	Butanol (%)	2-butenal (%)
250	43,09	5,17	6,63	0	24,15	52,81	0	0
275	37,16	7,94	14	0,29	29,21	16,13	21,24	0
300	52,92	12,59	12,41	2,74	32,06	8,23	20,59	0
325	68,77	24,99	10,58	7,68	28,74	6,01	11,41	0
350	92,88	40,83	7,33	14,04	23,01	4,97	0	0

375	77,49	63,92	2,86	0	20,32	4,16	0	0
400	81,05	71,83	0,31	0	12,79	3,55	0	0

Para melhor análise e visualização dos resultados, estes foram graficados na Figura 45.

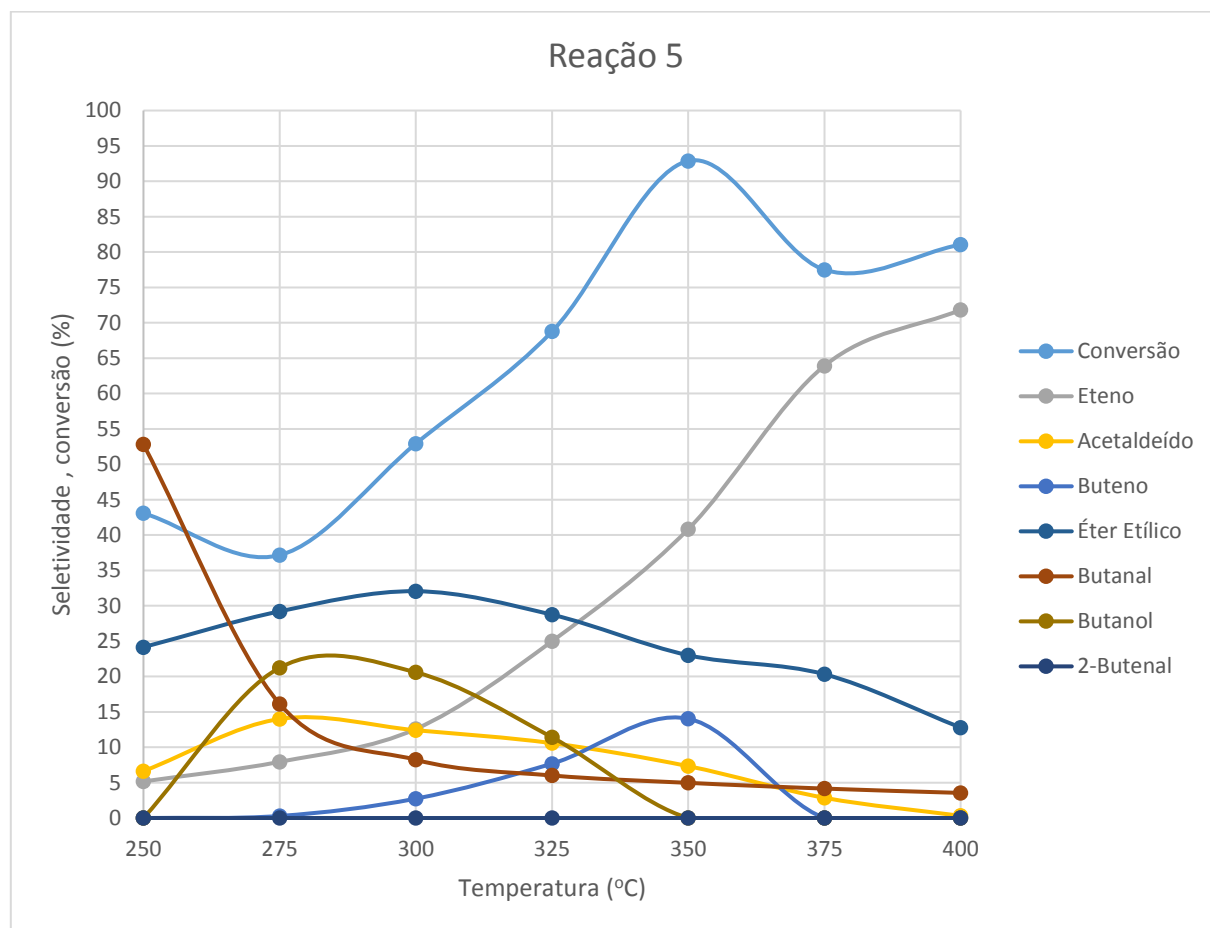


Figura 45 - Comportamento da conversão de etanol e da seletividade de cada produto na reação 5.

Analisando-se os resultados obtidos para essa reação, verifica-se que a conversão de etanol diminui com o aumento da temperatura de reação de 250 °C para 275 °C, onde atinge seu valor mínimo (37,16%), e aumenta com o aumento de temperatura de 275 °C até 350 °C, onde atinge seu valor máximo (92,88%), diminuindo na temperatura de reação de 375 °C e aumentando novamente na temperatura de reação de 400 °C.

A seletividade a eteno aumenta com o aumento da temperatura de reação, atingindo seu valor máximo em 400 °C (71,83%), conforme já observado em outras reações. A reação de desidratação do etanol em éter etílico ocorre em todas as temperaturas de reação, sendo sua menor seletividade a 400 °C, ou seja, 12,79%.

Na temperatura de reação de 250 °C se observa que o etanol é desidrogenado para formação de acetaldeído que reage formando o butanal, o qual apresenta sua maior seletividade nessa temperatura (52,81%). Como nessa temperatura de reação não há formação de butanol, conclui-se que a reação de hidrogenação do butanal não ocorre. Com o aumento da temperatura de reação, o butanol começa a aparecer e o butanal a desaparecer, indicando que com o aumento da temperatura de reação até 350 °C, a reação de hidrogenação do butanal ocorre. A partir de 375 °C, porém, a reação de hidrogenação do butanal para butanol ocorre, simultaneamente com a reação de desidratação do butanol, fato que fica evidente na seletividade a buteno que começa a aparecer na temperatura de reação de 300 °C e atinge seu valor máximo em 350 °C (14,05%). A partir da temperatura de reação de 375 °C, as reações de desidratação do etanol, principalmente em eteno, dominam a reação.

A sexta reação realizada, seguindo o planejamento de experimentos, foi a reação 6, onde a vazão de N₂ foi ajustada em 24,95 mL/min com fração de etanol na alimentação do reator (%EtOH) de 10,03%. Os resultados da reação 6 para conversão de etanol e para a seletividade dos principais produtos da reação são mostrados na Tabela 20.

Tabela 20 - Resultados obtidos na reação 6.

REAÇÃO 6: N₂= 24,95 mL/min , %EtOH=10,03								
T (°C)	Conv. (%)	Eteno (%)	Acetaldeído (%)	Buteno (%)	Éter Etílico (%)	Butanal (%)	Butanol (%)	2-butenal (%)
250	79,6	5,08	0	0	19,01	64,78	0	0
275	20,25	5,4	19,62	0	34,96	28,88	0	0
300	33,54	8,09	19,47	0	25,92	11,08	23,19	0
325	48,42	13,98	16,6	3,26	26,73	8,51	18,13	0
350	67,11	25,69	16,15	8,61	19,86	6,83	10,3	0
375	92,67	41,72	10,3	15,53	13,74	6,74	0	0
400	74,51	67,54	4,25	0	8,12	7,45	0	0

Para melhor análise e visualização dos resultados, estes foram graficados na Figura 46.

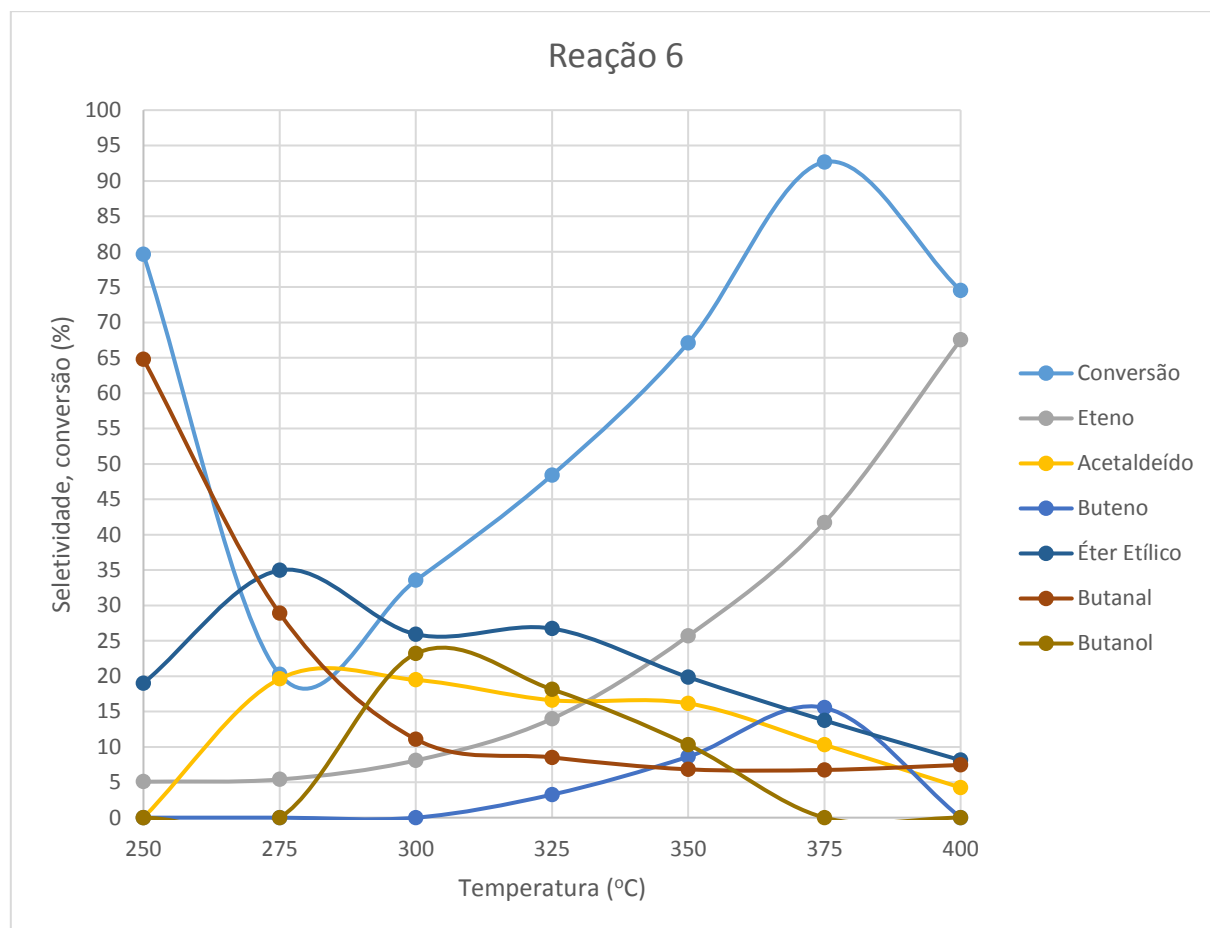


Figura 46 - Comportamento da conversão de etanol e da seletividade de cada produto na reação 6.

Analisando-se a Figura 46, pode-se observar que a conversão de etanol para a reação 6 decai com o aumento de temperatura de reação de 250 °C para 275 °C e volta a subir atingindo seu valor máximo na temperatura de reação de 375 °C (92,67%), voltando a diminuir na temperatura de reação de 400 °C. A queda inicial deve ser atribuída a alguma modificação no catalisador no início da corrida reacional, já que o resultado na temperatura de 250 °C não corresponde ao comportamento que vem sendo observado. Já a queda na temperatura de 400 °C pode ser atribuída à queda na taxa da reação de desidratação de butanol, já que o buteno que estava sendo formado a temperaturas mais baixas, não é observado em 400 °C.

As reações de desidratação do etanol em eteno e em éter etílico aparecem em todas as temperaturas de reação. Observa-se que a seletividade a eteno aumenta com o aumento da temperatura de reação, atingindo seu valor máximo em 400 °C (67,54%). A seletividade a butanol aparece somente nas temperaturas de reação intermediárias de 300°C, onde atinge seu valor máximo (23,19%), 325 °C e 350 °C.

Na menor temperatura de reação, 250 °C, observa-se a formação quase que exclusiva de butanal, indicando que, nessa temperatura de reação, todo o acetaldeído gerado pela reação de desidrogenação do etanol sofreu reação aldólica e se tornou butanal, mas a reação de hidrogenação do butanal para formar butanol não ocorreu. Entretanto, este comportamento se deve a alguma condição inicial do catalisador que não se mantém, já que a conversão cai drasticamente com o aumento da temperatura.

Na temperatura de reação de 275 °C, observa-se a seletividade a acetaldeído e uma queda na seletividade a butanal, indicando que a reação de desidrogenação do acetaldeído ocorreu mais do que a reação aldólica deste composto.

A sétima reação realizada, seguindo o planejamento de experimentos, foi a reação 7, onde a vazão de N₂ foi ajustada em 20,88 mL/min com fração de etanol na alimentação do reator (%EtOH) de 15,01%. Os resultados da reação 7 para conversão de etanol e para a seletividade dos principais produtos da reação são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21 – Resultados obtidos na reação 7.

REAÇÃO 7: N₂= 20,88 mL/min , %EtOH=15,010								
T (°C)	Conv. (%)	Eteno (%)	Acetaldeído (%)	Buteno (%)	Éter Etílico (%)	Butanal (%)	Butanol (%)	2-butenal (%)
250	100	7,23	0	0	0	85,76	0	0
275	84,18	13,88	3,48	5	22,44	44,67	0	0
300	61,93	20,09	11,96	6,33	23,16	23,26	0	0
325	74,17	30,29	16,46	9,7	18,54	9,67	0	0
350	96,26	42,72	10,14	14,85	13,75	6,25	0	0
375	100	51,73	3,05	18,64	11,38	4,74	0	0
400	100	60,74	0,45	15,49	3,74	4,52	0	0

Para melhor análise e visualização dos resultados, estes foram graficados na Figura 47.

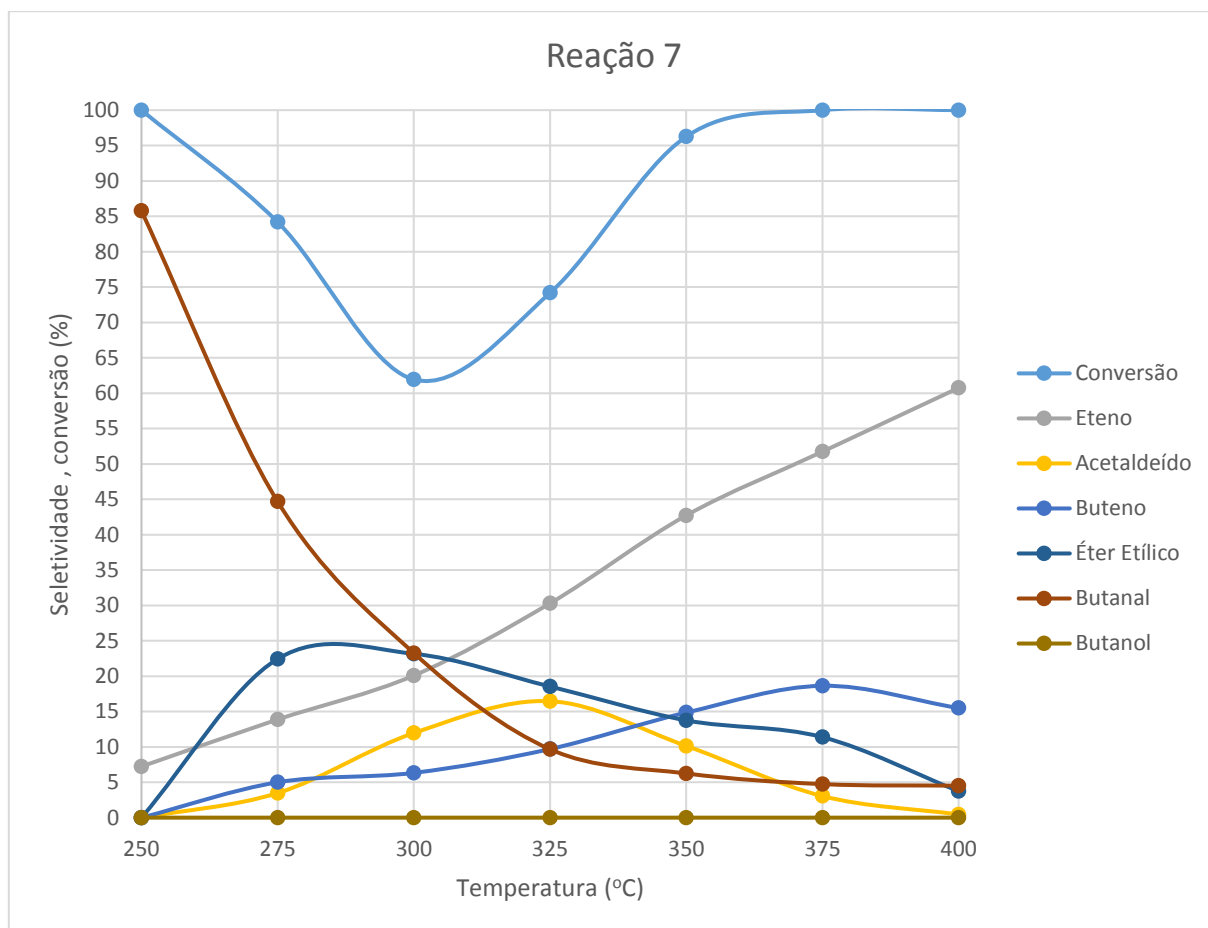


Figura 47 - Comportamento da conversão de etanol e da seletividade de cada produto na reação 7.

A reação 7 foi a reação que obteve maior conversão de etanol para todas as temperaturas de reação, atingindo 100% de conversão de etanol nas temperaturas de 250 °C, 375 °C e 400 °C, porém a reação 7 não obteve butanol em nenhuma temperatura de reação. Observa-se que aparece novamente uma queda inicial da conversão com o aumento da temperatura, cujo valor volta a aumentar até alcançar 100 %, mais uma vez indicando que alguma mudança está ocorrendo no catalisador.

Na temperatura de reação de 250 °C, a maior seletividade obtida foi a do butanal, sendo que a seletividade a acetaldeído foi 0%, o que sugere que todo acetaldeído gerado pela desidrogenação do etanol se transformou em butanal pela

reação aldólica. Nessa temperatura de reação, o butanal é praticamente o único produto principal gerado, com a presença apenas de alguns traços de eteno. Isto indica que o estado inicial do catalisador é muito ativo para a reação de desidrogenação do etanol e a rápida condensação aldólica do acetaldeído, de forma que produto majoritário é o butanal. Por outro lado, este estado inicial não é ativo para a hidrogenação do butanal e formação do butanol. Essa mudança no catalisador a princípio, deve estar ligada aos sítios ativos e espécies adsorvidas nestes sítios, já que a Figura 40, mostra através do DRX que a estrutura amorfa/cristalina não é alterada após a reação.

A partir da temperatura de reação de 275 °C e com o aumento da temperatura de reação, observa-se uma diminuição na seletividade a butanal e um aumento na seletividade a acetaldeído, indicando que nem todo o acetaldeído, a partir dessa temperatura de reação, está reagindo para formar butanal. Observa-se o aparecimento de buteno, indicando que o butanal, a partir da temperatura de reação de 275 °C, poderia estar se hidrogenando e formando butanol, porém todo o butanol produzido está sendo desidratado em buteno.

Com o aumento da temperatura de reação, observa-se a seletividade a éter etílico, indicando que ocorreu tanto a reação de desidratação do etanol em éter etílico como a desidratação do etanol em eteno. Fato este comprovado com o aumento da seletividade a eteno que atinge o valor máximo em 400 °C (60,74%).

A oitava reação realizada, seguindo o planejamento de experimentos, foi a reação 8, onde a vazão de N₂ foi ajustada em 49,15 mL/min com fração de etanol na alimentação do reator (%EtOH) de 15,028%. Os resultados da reação 8 para conversão de etanol e para a seletividade dos principais produtos da reação são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22 – Resultados obtidos na reação 8.

REAÇÃO 8: N₂= 49,15 mL/min , %EtOH=15,028								
T (°C)	Conv. (%)	Eteno (%)	Acetaldeído (%)	Buteno (%)	Éter Etílico (%)	Butanal (%)	Butanol (%)	2-butenal (%)
250	11,04	2,17	11,66	0	17,82	10,31	36,7	0
275	14,26	4,75	12,27	0	33,51	7,48	38,01	0

300	25,81	6,97	10,92	0,38	33,9	3,96	41,01	0
325	36,52	10,45	10,45	1,18	36,34	2,52	36,27	0
350	50,01	17,96	10,67	3,06	35,38	2,37	27,17	0
375	67,79	28,52	9,19	7,24	29,87	2,13	18,6	0
400	91,43	43,83	7,13	12,21	24,09	2,11	7,64	0

Para melhor análise e visualização dos resultados, estes foram graficados na Figura 48.

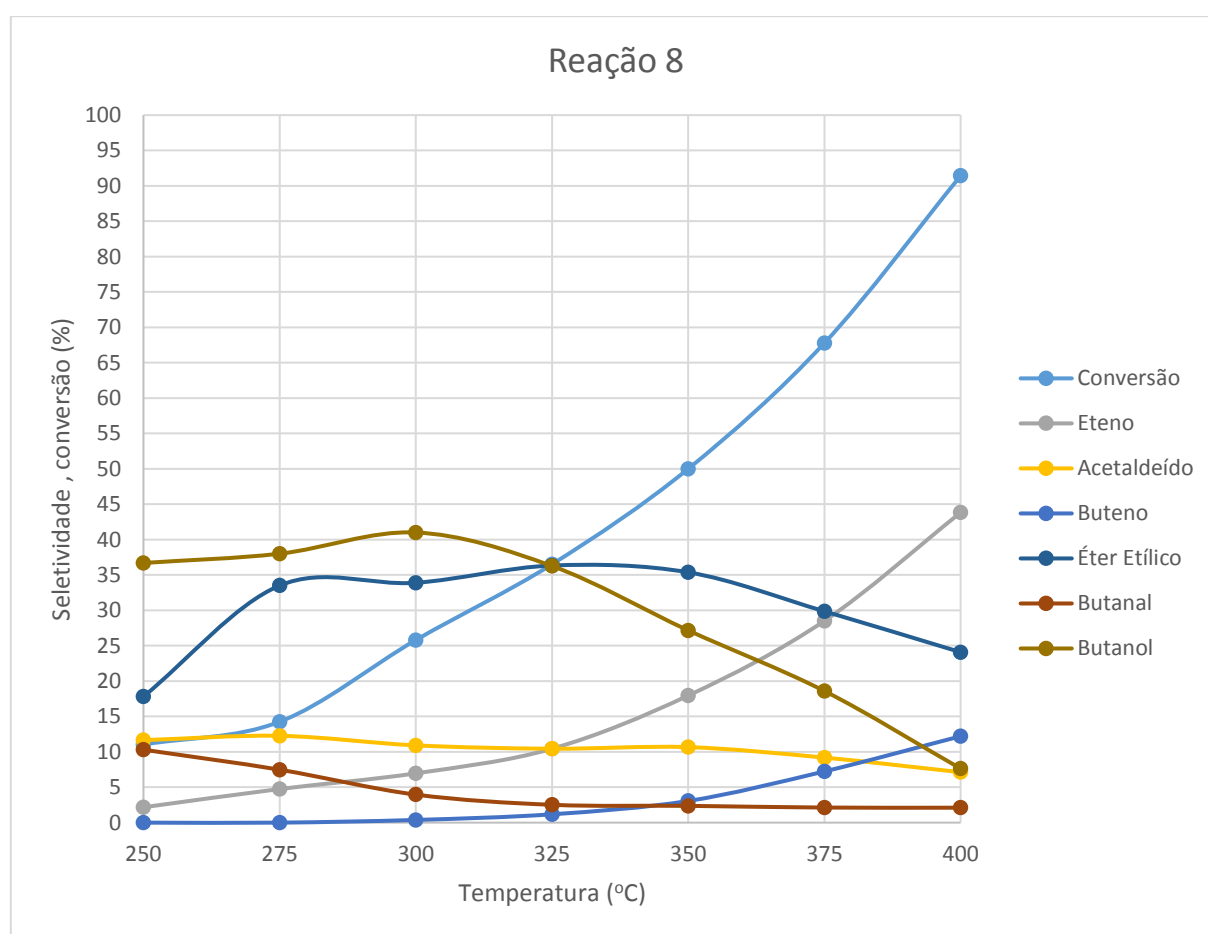


Figura 48 - Comportamento da conversão de etanol e da seletividade de cada produto na reação 8.

Analisando-se a Figura 48, pode-se observar que a conversão do etanol aumenta com o aumento da temperatura de reação da mesma forma que a seletividade a eteno. As reações paralelas de desidratação do etanol em éter etílico e em eteno são observadas em todas as temperaturas de reação sendo que, nessa

condição de reação, a formação de éter etílico prevalece, com exceção na temperatura de reação de 400 °C, onde a reação de desidratação leva somente a formação de eteno .

É possível observar que a partir da temperatura de reação de 250 °C até 400 °C, há formação de acetaldeído, indicando que a reação de desidrogenação do etanol ocorreu em todas as temperaturas de reação. Há também a formação de butanal, indicando que a reação aldólica também ocorreu para todas as temperaturas de reação e há formação de butanol, indicando que a reação de hidrogenação do butanal também ocorre em todas as temperaturas de reação, sendo que o valor máximo de seletividade a butanol encontrado para essa reação foi na temperatura de reação de 300 °C (41,01%) e o menor valor foi a 400 °C (7,64%). Observa-se a partir de 325 °C o aparecimento de buteno, indicando que, para essa condição, a desidratação do butanol começa a ocorrer nessa temperatura.

A Figura 49 compara os valores de conversões de etanol obtidos para cada reação em cada temperatura.

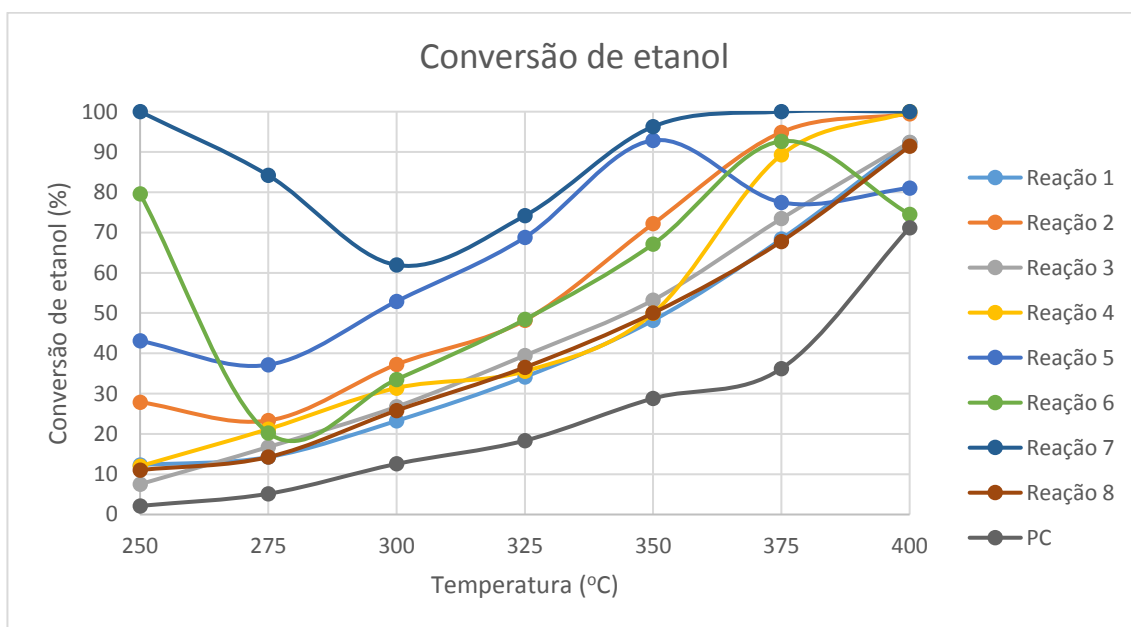


Figura 49 - Comparação da conversão do etanol em cada reação.

Analisando-se a Figura 49, observa-se que o comportamento da conversão de etanol é similar para todas as reações, tendendo a aumentar com o aumento da

temperatura de reação, indicando que a conversão do etanol é diretamente influenciada por essa variável. As únicas exceções são as corridas 6 e 7, onde há um decréscimo inicial na conversão, que pode ser atribuído a uma modificação nos sítios ativos e/ou moléculas intermediárias adsorvidas na superfície catalítica.

A Figura 50 mostra o comportamento da seletividade a eteno para cada reação.

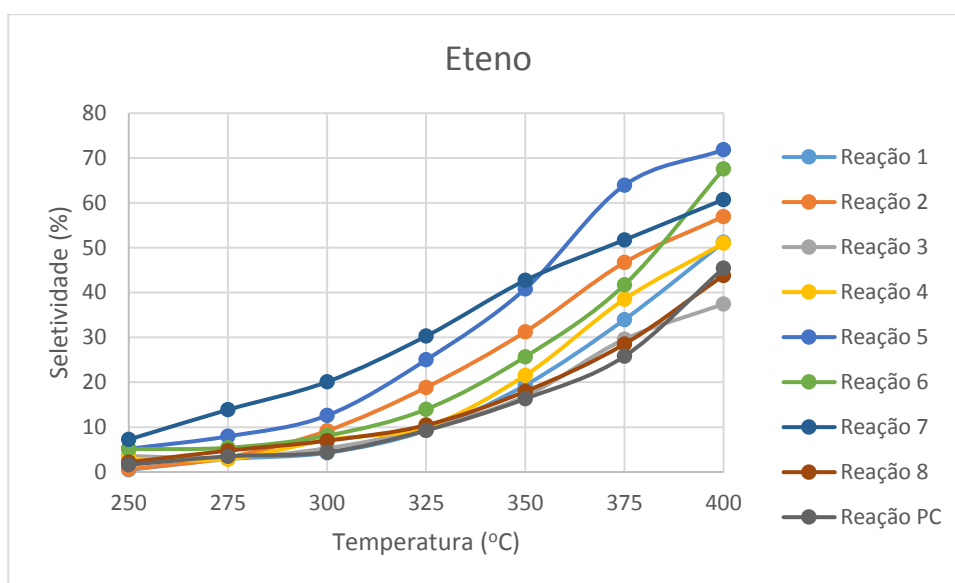


Figura 50 - Comparação da seletividade a eteno em cada reação.

Analisando-se a Figura 50, conclui-se que para todas as reações, a seletividade a eteno possui o mesmo comportamento e depende diretamente da temperatura de reação. Com o aumento da temperatura de reação, ocorre um aumento na seletividade a eteno e, assim, a reação de desidratação do etanol em eteno nas temperaturas de reação mais elevadas é favorecida.

A Figura 51 compara os valores de seletividade a butanal para cada reação.

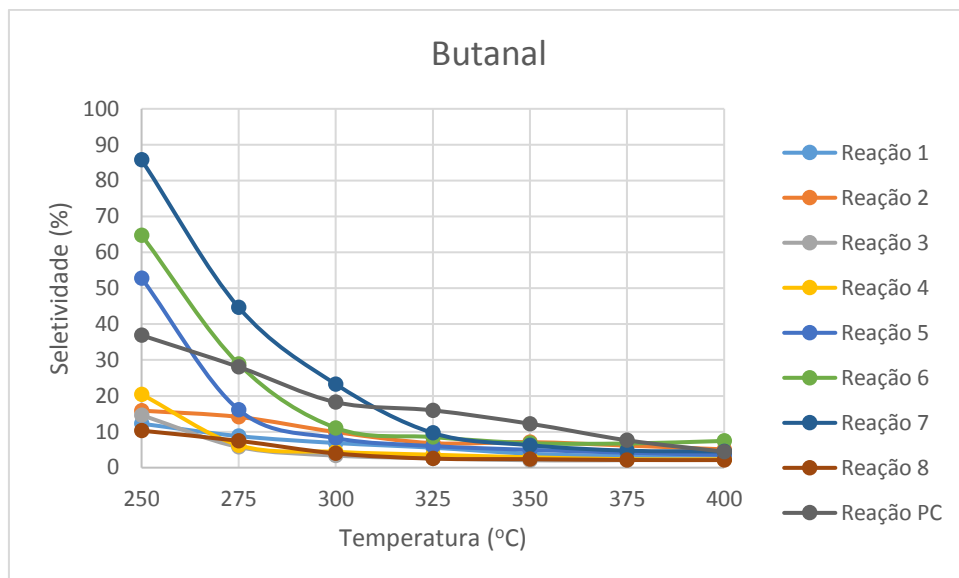


Figura 51 - Comparação da seletividade a butanal em cada reação.

Analisando-se a Figura 51, observa-se um mesmo comportamento para as reações 7, 6 e 5, que possuem elevados valores de seletividade a butanal na menor temperatura de reação e decaem com o aumento da temperatura de reação. Enquanto que a seletividade para esse composto é mediana para a reação do PC, as reações 4, 3, 2, 1 e 8 possuem valores de seletividade baixa em todas as temperaturas de reação. O decréscimo da seletividade ocorre devido à conversão do butanal em butanol, através da reação de hidrogenação, cuja taxa aumenta mais rapidamente com o aumento da temperatura, do que a taxa de síntese de butanal.

A Figura 52 compara os valores de seletividade obtidos para o butanol em cada reação.

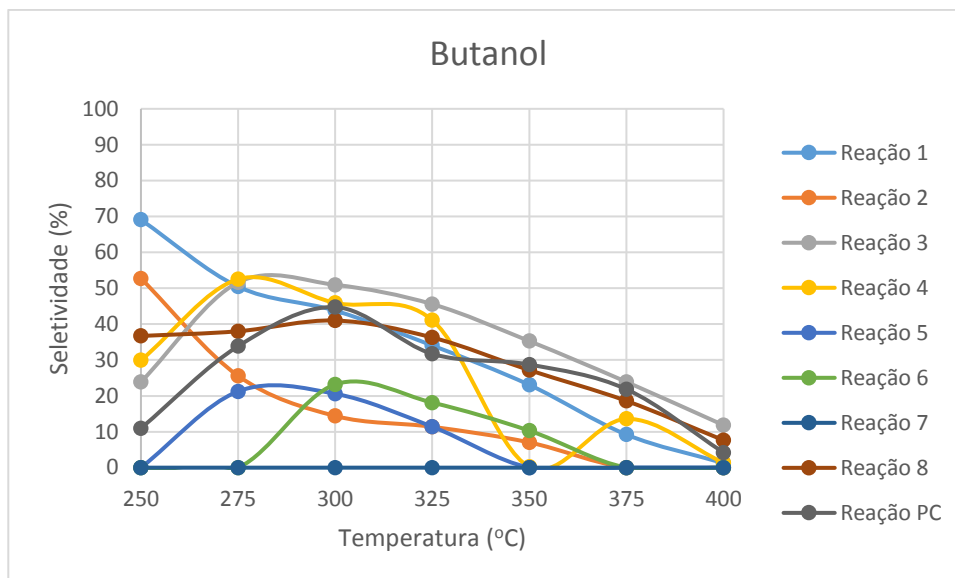


Figura 52 - Comparação da seletividade a butanol em cada reação.

Analisando-se a Figura 52, pode-se observar que a reação 7 não produz butanol em nenhuma temperatura de reação, enquanto que a reação 3 possui a maior seletividade para butanol na maioria das temperaturas de reação (300 °C, 325 °C, 350 °C, 375 °C e 400 °C). Na temperatura mais baixa de reação, 250 °C, a reação 1 obteve o maior valor de seletividade a butanol entre todas as reações. É possível observar que, em todas as reações, a seletividade a butanol apresenta valores menores nas temperaturas mais altas de reação, principalmente a 400 °C. Isto se deve ao favorecimento da reação de desidratação do etanol em eteno nessa temperatura.

Na Figura 53 são mostradas as reações com perfis similares para a seletividade a butanol.

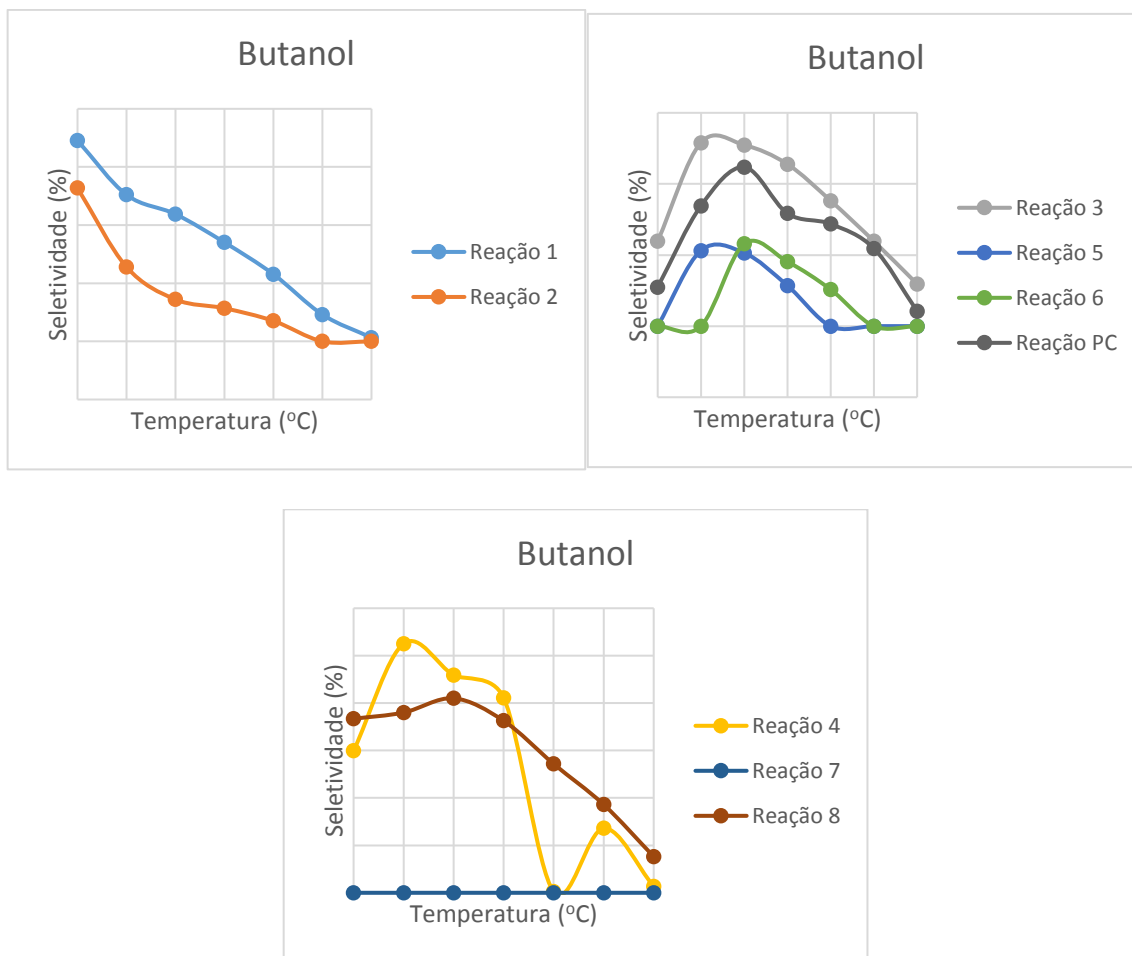


Figura 53 - Comparação das reações com perfis similares para a seletividade a butanol.

Em termos de comportamento das seletividades a butanol, pode-se observar que as reações 1 e 2 possuem um comportamento parecido, as reações 3, 5, 6 e PC possuem perfil parecido sendo que a 3 é mais parecida com a 5 e a PC mais parecida com a 6, enquanto que as reações 7, 8 e 4 possuem perfis únicos.

É possível observar que a reação 1 e a reação 2 estão nos extremos do planejamento de experimentos em relação as frações de etanol na alimentação testadas. Ambas possuem um comportamento parecido, pois nas duas reações, a maior seletividade para o butanol foi obtida na menor temperatura de reação testada e foi decaindo com o aumento da temperatura de reação. A fração de etanol na alimentação testada na reação 1 é a maior entre as testadas em todos os experimentos reacionais, enquanto que a fração de etanol na alimentação na reação 2 é a menor entre as testadas (fração de etanol na alimentação na reação 1: 22,07%; fração de etanol na alimentação na reação 2: 7,93%). Ambas as reações possuem

como característica em comum a mesma vazão de nitrogênio na alimentação igual a 35 mL/min, que é um valor intermediário de vazão de nitrogênio. Assim, pode-se concluir que, para esse valor intermediário de vazão de nitrogênio, a seletividade do butanol tende a diminuir com o aumento da temperatura de reação, sendo seu maior valor na menor temperatura de reação, ou seja, 250 °C. A reação 1 possui valores maiores de seletividade a butanol quando comparada com a reação 2, justamente por possuir uma maior fração de etanol na alimentação, pois o butanol é um composto bimolecular e sua formação é, assim, favorecida pelo aumento da pressão parcial do reagente.

Comparando-se as reações 3, 5, 6 e PC, observa-se que, em todas elas, ocorre, inicialmente, o aumento de seletividade a butanol em função do aumento da temperatura de reação, atingindo valor máximo em 275 °C para as reações 3 e 5 e em 300 °C para as reações 6 e PC. A partir dessas temperaturas de reação com valor máximo de seletividade a butanol, esta começa a diminuir com o aumento da temperatura de reação. A faixa de temperatura para essas reações, onde a seletividade a butanol é mais elevada, fica na região intermediária, entre 275 °C e 325 °C.

A característica em comum entre as reações 3 e 5 é a mesma fração de etanol na alimentação com valor de 20%. A reação 3 possui um maior valor de seletividade a butanol do que a reação 5, pois a reação 3 possui um valor elevado na vazão de nitrogênio (45 mL/min), praticamente o dobro da vazão de nitrogênio que a utilizada na reação 5 (25 mL/min) e, por isso, obteve maior seletividade a butanol.

Em relação à reação 6 e à reação PC, as frações de etanol na alimentação foram 10 e 15%, respectivamente, enquanto que as vazões de nitrogênio foram 25 mL/min e 35 mL/min, respectivamente. Apesar de não possuírem características similares na alimentação, essas reações se encontram na região central do planejamento de experimentos, apresentando, por isso, um perfil de comportamento para a seletividade a butanol parecido.

A reação 4 possui um comportamento único pois não se observa a formação do butanol na temperatura de reação de 350 °C. Se não fosse por esse ponto, esta teria um comportamento muito parecido com o das reações 3, 5, 6 e PC, que ficam na região central do planejamento de experimentos, assim como esta reação. Nessa

condição, porém, a reação 4 apresenta uma elevada seletividade para um composto que normalmente não é formado, o 2-butenal, o que torna o seu comportamento de reação único.

As reações 7 e 8 se encontram nos extremos do planejamento de experimentos, possuem os valores extremos de vazão de nitrogênio, o valor mínimo (20,8 mL/min) e o valor máximo (49,14%) testados, e as frações de etanol na alimentação para as duas reações foi igual a 15%. Por isso cada uma dessas reações possui um comportamento único. Na reação 7 não ocorreu a formação de butanol em nenhuma temperatura de reação, podendo ser devido a essa menor vazão de nitrogênio testada. Com relação a reação 8, os valores de seletividade a butanol se mantiveram praticamente constantes, até a temperatura de 300 °C e foram decrescendo a partir dessa temperatura até atingir o valor mínimo na temperatura de 400 °C.

Em termos de vazão de etanol, a reação 3 é a que possui maior valor e, por isso, seu valor de seletividade foi maior em praticamente todas as temperaturas de reação estudadas.

A Figura 54 compara os valores de seletividade obtidos para o buteno em cada reação.

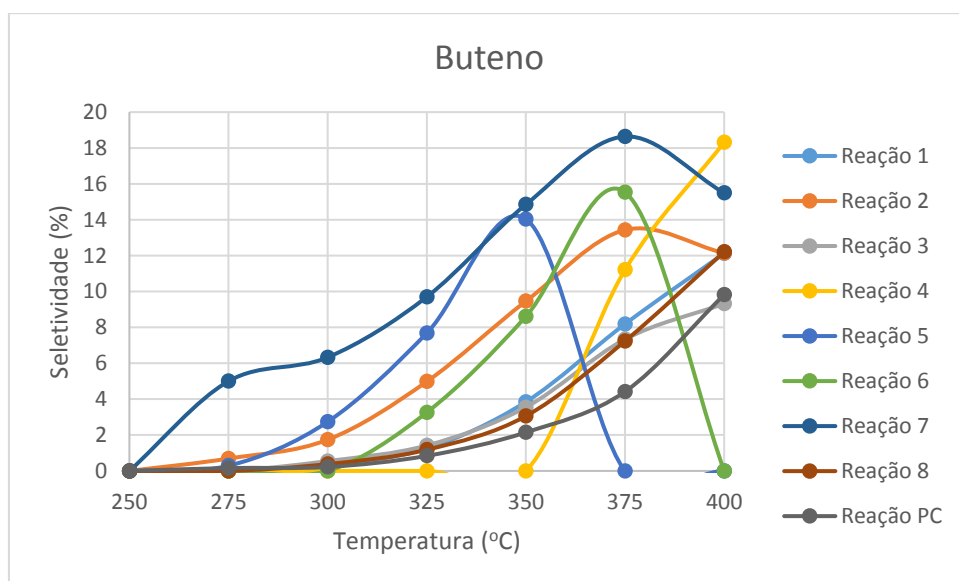


Figura 54 - Comparação da seletividade a buteno em cada reação.

Analisando-se a Figura 54, observa-se que o buteno é formado em todas as reações, nas temperaturas de reação elevadas, principalmente a 375 °C, onde ainda é observada a formação de butanol, mesmo que em baixas concentrações. Já na temperatura de reação de 400 °C ele não é muito presente, provavelmente porque a reação com maior seletividade nessa temperatura é a de desidratação do etanol em eteno.

A Figura 55 mostra o mecanismo que mais está de acordo com os resultados obtidos em todas as reações testadas. Apesar de alguns artigos citarem o 2-butenol como rota de síntese de butanol, ele foi omitido do mecanismo pois não foi observado nos experimentos realizados.

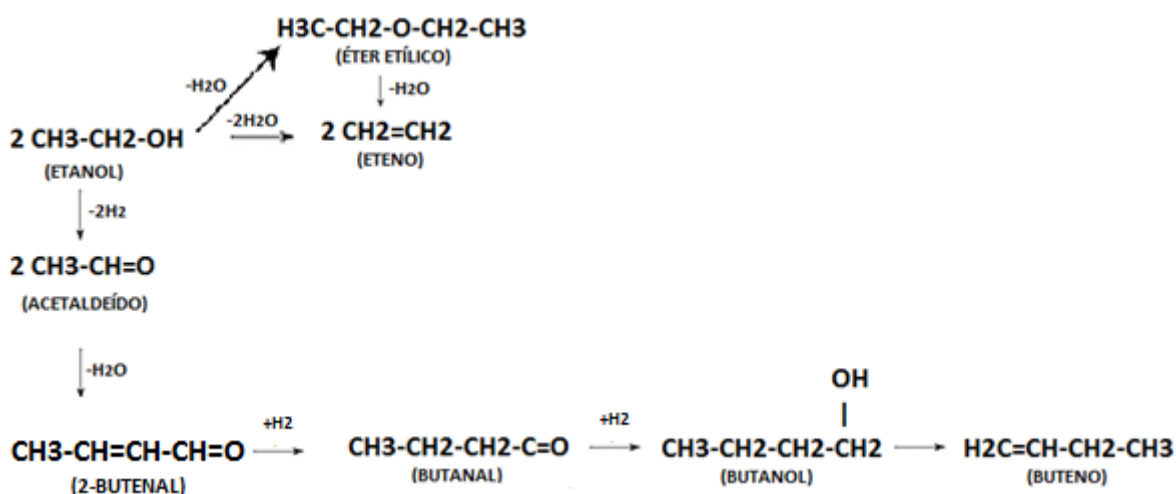


Figura 55 – Possível mecanismo para as reações.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foram sintetizados catalisadores do tipo hidrotalcita com 4 razões diferentes de magnésio e alumínio, os quais foram usados na reação de conversão de etanol a butanol.

Os catalisadores foram analisados por metodologia de difração de raio-X, confirmando a formação da estrutura do tipo hidrotalcita. Em seguida, os catalisadores calcinados para a obtenção de óxidos mistos, estrutura novamente confirmadas por análises de raio-X. Também foram realizadas análises de fluorescência de raio-X que confirmaram as razões reais de magnésio e alumínio dos catalisadores sintetizados, além de análises de fissorção estática de Nitrogenio a 77 K, que confirmou, para todos os catalisadores, elevados valores de área específica.

Para os testes reacionais foram realizados testes em triplicata com os 4 catalisadores com valor intermediário de vazão de nitrogênio e fração de etanol na alimentação do reator, para a partir dos dados de seletividade escolher um deles para variar as condições de reação. Os catalisadores com razão molar Mg/Al igual a 3 e 5 obtiveram os melhores resultados considerando a seletividade em butanol. Já para o catalisador com razão molar Mg/Al igual a 8 não foi observada a formação de butanol, mas o catalisador teve boas seletividades a acetaldeído e butanal, intermediários na formação de butanol. Já o catalisador com razão molar Mg/Al igual a 10 também não levou à produção de butanol e houve uma boa seletividade a acetaldeído e uma baixa seletividade a butanal. Estes resultados indicam que a diminuição na quantidade de alumínio impede a formação de butanol, provavelmente devido à falta de sítios ácidos, os quais são geralmente atribuídos à presença do átomo de alumínio. Os resultados também mostraram que com o aumento da temperatura, a reação de desidratação de etanol para a produção de eteno é favorecida frente às demais, de forma que o eteno é o principal produto observado nas temperaturas mais altas.

O catalisador com razão molar Mg/Al igual a 5 ainda apresentou um rendimento levemente superior ao dos resultados alcançados com o catalisador com razão molar Mg/Al igual a 3. Para auxiliar na escolha do catalisador mais adequado para produção

de butanol, foram realizados dois testes de estabilidade. Foi observado que logo no início da reação ocorre uma mudança na atividade dos catalisadores, que pode ser atribuída a alguma modificação nos sítios ativos do catalisador, quando este se adapta ao meio reacional. Na temperatura de 300 °C ambos os catalisadores mantiveram um nível aproximadamente constante de conversão, apesar de parar de produzir butanol. Apenas o catalisador com razão molar Mg/Al igual a 5 voltou a produzir butanol após 29 horas de teste. Já na temperatura de 375 °C ambos os catalisadores apresentaram desativação em todo o período do teste de estabilidade. Como o catalisador com razão molar Mg/Al igual a 5 apresentou uma seletividade pouco superior ao catalisador com razão molar Mg/Al igual a 3 no teste de estabilidade, além de um rendimento maior nos testes preliminares, foi definido o catalisador com razão molar Mg/Al igual a 5 como o melhor catalisador para a sequência do trabalho.

Com o catalisador de razão 5, foram feitas mais oito reações, variando-se a vazão de nitrogênio e a fração de etanol na alimentação do reator. Para todas as reações, como pode ser esperado, verificou-se o aumento da conversão do etanol em função do aumento da temperatura. Observou-se para todas as reações que o aumento da temperatura leva a um aumento na obtenção de eteno pela reação de desidratação do etanol. O buteno aparece em temperaturas elevadas como resultado da desidratação do butanol. O butanal é obtido principalmente em temperaturas baixas de reação, onde a seletividade para eteno é baixa. Assim, o aumento da temperatura favorece a produção de eteno, em detrimento da produção de butanol. Conseqüentemente, para obter melhores resultados de produção de butanol deve-se trabalhar em temperaturas baixas ou buscar a síntese de um catalisador que não promova as reações de desidratação de etanol, sendo esta uma tarefa nada trivial, já que os sítios ácidos, onde ocorrem as reações de desidratação, são necessários para a reação de condensação aldólica, uma reação intermediária na conversão de etanol em butanol.

O comportamento da seletividade do butanol depende diretamente das frações de etanol e da vazão de nitrogênio na alimentação do reator, sendo que as reações mais centrais do planejamento de experimentos, com valores de vazão de nitrogênio e fração de etanol intermediários, obtiveram perfis parecidos, com um bom resultado

tanto na conversão do etanol quanto na seletividade do butanol, principalmente nas temperaturas intermediárias testadas.

As reações com valor intermediário de vazão de nitrogênio e extremos de porcentagem de etanol obtiveram perfis parecidos de seletividade de butanol entre si, sendo seu perfil com maiores valores nas menores temperaturas testadas e com o aumento da temperatura ocorre a diminuição da seletividade para o butanol.

As reações com os extremos de vazão de nitrogênio e intermediário valor de fração de etanol, possuem perfis de seletividade de butanol únicos, sendo que na reação com o extremo mínimo não foi obtido butanol. Outro perfil diferenciado foi a reação com valor baixo de fração de etanol e elevada vazão de nitrogênio. Nessa última reação, há a formação de um produto que quase não é visto nas outras reações, o 2-butenal.

Em termos de seletividade ao butanol a melhor reação foi a reação 3, que obteve os maiores valores de seletividade em 5 das 7 temperaturas de reação testadas. E a pior reação em termos de seletividade ao butanol foi a reação 7 que não obteve butanol a nenhuma temperatura, porém, foi a reação que obteve maior conversão de etanol em todas as temperaturas.

Para finalizar, tendo em mente futuros trabalhos, são feitas as seguintes sugestões:

- a) Buscar a síntese de um catalisador que iniba a formação de eteno, já que é a principal causa da diminuição da seletividade em butanol;
- b) Avaliar quais as causas da variação inicial da atividade do catalisador, já que em alguns casos foi observada uma alta atividade inicial; identificar se existem espécies adsorvidas que provoquem esta mudança na atividade do catalisador;
- c) Utilizar testes reacionais cíclicos, onde a alimentação de etanol é suspensa em alguns instantes para verificar como a atividade do catalisador é modificada, evidenciando se existem espécies adsorvidas que provoquem a mudança na atividade catalítica;
- d) Com base no sistema de reações identificado neste trabalho, propor modelos cinéticos para decrever as taxas de reação e estimar os

parâmetros cinéticos, possibilitando o uso deste modelo para a otimização das condições reacionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. Jin, M. Yao, H. Liu, C. F. F. Lee, and J. Ji, "Progress in the production and application of n-butanol as a biofuel," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 8, pp. 4080–4106, 2011.
- [2] L. G. Pereira, M. O. S. Dias, T. L. Junqueira, L. G. Pavanello, M. F. Chagas, O. Cavalett, R. Maciel Filho, and A. Bonomi, "Butanol production in a sugarcane biorefinery using ethanol as feedstock. Part II: Integration to a second generation sugarcane distillery," *Chem. Eng. Res. Des.*, 2014.
- [3] G. R. M. Dowson, M. F. Haddow, J. Lee, R. L. Wingad, and D. F. Wass, "Catalytic conversion of ethanol into an advanced biofuel: Unprecedented selectivity for n-butanol," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, 2013.
- [4] H. Liu, C. F. Lee, M. Huo, and M. Yao, "Comparison of ethanol and butanol as additives in soybean biodiesel using a constant volume combustion chamber," *Energy and Fuels*, vol. 25, no. 4, pp. 1837–1846, 2011.
- [5] E. Iglesia, D. G. Barton, J. A. Biscardi, M. J. L. Gines, and S. L. Soled, "Bifunctional pathways in catalysis by solid acids and bases 1," *Catal. Today*, vol. 38, pp. 339–360, 1997.
- [6] A.S. Ndou, N. Plint, N.J. Coville, "Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalyst", *Applied Catalysis A: General* 251, 337-345, 2003.
- [7] J. K. Albiero, "Produção de olefinas leves a partir de etanol em zsm-5 sintetizada sem direcionador nitrogenado," 2015, tese.
- [8] E. L. Crepaldi and J. B. Valim, "Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações," *Quim. Nova*, vol. 21, no. 3, pp. 300–311, 1998.
- [9] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, and C. R. Apesteguía, "Structure and Surface and Catalytic Properties of Mg-Al Basic Oxides," *J. Catal.*, vol. 178, pp. 499–510, 1998.
- [10] Z. P. Xu, J. Zhang, M. O. Adebajo, H. Zhang, and C. Zhou, "Catalytic applications of layered double hydroxides and derivatives," *Appl. Clay Sci.*, vol. 53, no. 2, pp. 139–150, 2011.

- [11] M. León, E. Díaz, and S. Ordéñez, "Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites," in *Catalysis Today*, 2011.
- [12] I. C. Freitas, S. Damyanova, D.C. Oliveira, C.M.P. Marques, J.M.C. Bueno, "Effect of Cu content on the surface and catalytic properties of Cu/ZrO₂ catalyst for ethanol dehydrogenation", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 381, 26-37, 2014.
- [13] A. Maria and C. De Araújo, "Utilização de Hidrotalcitas Mg/Co/Al na Conversão de Etanol" 2003.
- [14] M. León, E. Díaz, A. Vega, S. Ordóñez, and A. Auroux, "Consequences of the iron-aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation," *Appl. Catal. B Environ.*, 2011.
- [15] Bayu Wiyantoko, Puji Kurniawati, Tri Esti Purbaningtias, Is Fatimah, "Synthesis and Characterization of Hydrotalcite at Different Mg/Al Molar Ratios", *Procedia Chemistry* 17, 21-26, 2015.
- [16] J.-Y. Lee, G.-H. Gwak, H.-M. Kim, T. Kim, G. J. Lee, and J.-M. Oh, "Synthesis of hydrotalcite type layered double hydroxide with various Mg/Al ratio and surface charge under controlled reaction condition," *Appl. Clay Sci.*, no. 2015, 2016.
- [17] V. Dávila, E. Lima, S. Bulbulian, and P. Bosch, "Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 107, no. 3, pp. 240–246, 2008.
- [18] J. T. Kozlowski and R. J. Davis, "Heterogeneous catalysts for the guerbet coupling of alcohols," *ACS Catal.*, 2013.
- [19] T. Lopez, R. Gomez, M. E. Llanos, and E. Lopez-Salinas, "Acidic–base properties of silica–magnesia sol–gel mixed oxides: use of 2 butanol as test reaction," *Mater. Lett.*, vol. 38, pp. 283–288, 1999.
- [20] C. Yang and Z. Meng, "Bimolecular Condensation of Ethanol to 1-Butanol Catalyzed by Alkali Cation Zeolites", *Journal of Catalyses*, 142, 37-44, 1993.

- [21] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi and W. Ueda, "Direct Synthesis of n-Butanol from Ethanol over Nonstoichiometric Hydroxyapatite", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 8634-8642, 2006.
- [22] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, W. Ueda, "Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst", *Journal of Catalysis*, 259, 183-189, 2008.
- [23] S. Ogo, A. Onda, K. Yanagisawa, "Selective synthesis of 1-butanol from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalyst", *Applied Catalysis A: General* 402, 188-195, 2011.
- [24] T. W. Birky, J. T. Kozlowski, R. J. Davis, "Isotopic transient analysis of the ethanol coupling reaction over magnesia", *Journal of Catalysis*, 298, 120-137, 2013.
- [25] D. L. Carvalho, R. R. De Aveliz, M. T. Rodrigues, L. E. P. Borges, and L. G. Appel, "Mg and Al mixed oxides and the synthesis of n-butanol from ethanol," *Appl. Catal. A Gen.*, 2012.
- [26] I. C. Marcu, D. Tichit, F. Fajula, and N. Tanchoux, "Catalytic valorization of bioethanol over Cu-Mg-Al mixed oxide catalysts," *Catal. Today*, 2009.
- [27] S. Ordóñez, E. Díaz, M. León, and L. Faba, "Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C-C bond formation reactions from bioorganic materials," in *Catalysis Today*, 2011.
- [28] J. T. Kozlowski and R. J. Davis, "Sodium modification of zirconia catalysts for ethanol coupling to 1-butanol," *J. Energy Chem.*, 2013.
- [29] C. Carlini, M. Di Girolamo, M. Marchionna, M. Novello, A. Maria, R. Galletti, and G. Sbrana, "Selective synthesis of isobutanol by means of the Guerbet reaction Part 1. Methanol/n-propanol condensation by using copper based catalytic systems," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 184, pp. 273–280, 2002.
- [30] J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguía, M. J. L. Gi, and E. Iglesia, "Structural Requirements and Reaction Pathways in Condensation Reactions of Alcohols on MgO/Al₂O₃ Catalysts," *J. Catal.*, vol. 190, pp. 261–275, 2000.

- [31] D. L. Carvalho, E. P. Borges, L. G. Appel, P. Ramírez De La Piscina, and N. Homs, "In situ infrared spectroscopic study of the reaction pathway of the direct synthesis of n-butanol from ethanol over MgAl mixed-oxide catalysts," *Catal. Today*, vol. 213, pp. 115–121, 2013.
- [32] K. Inui, T. Kurabayashi, S. Sato, and N. Ichikawa, "Effective formation of ethyl acetate from ethanol over Cu-Zn-Zr-Al-O catalyst," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 216, no. 1, pp. 147–156, 2004.
- [33] K. K. Ramasamy and Y. Wang, "Catalyst activity comparison of alcohols over zeolites," *J. Energy Chem.*, 2013.