Conversão de etanol a n-butanol sobre catalisadores hidroxiapatita em condições inertes e redutoras

Kathlen Carla Eiko Saito Yokoo, Juan José Lovon-Quintana, Gustavo Paim Valença1\*

1Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, Av. Albert Einstein, 500 - Campinas, SP

*\*gustavo@feq.unicamp.br*

Resumo

RESUMO - A hidroxiapatita (HAP) foi testada como catalisador na conversão de etanol em n-butanol em condições inertes e redutoras. A HAP foi sintetizada por precipitação química e caracterizada por difração de raios-X (XRD), adsorção de N2 a -196 ºC e dessorção da temperatura programada (TPD) de NH3 e CO2. A conversão de etanol em HAP foi realizada na faixa de temperaturas de 250 a 350 °C variando a pressão parcial de etanol de 15 a 25%v/v. A formação dos produtos ocorreu de acordo com as reações do mecanismo de Guerbet, tais como acetaldeído, 1-butanol, 2-etil-butan-1-ol, entre outros. A HAP em condições inertes e redutoras apresentou uma seletividade a 1-butanol próximo de 50% a 350 ºC, indicando que o hidrogênio gasoso não é a fonte de átomos de H introduzidos nas etapas de hidrogenação na sequência de reações de acoplamento de Guerbet sobre HAP.

*Palavras-chave: etanol, hidroxiapatita, biomassa*

ABSTRACT - Hydroxyapatite (HAP) was tested as a catalyst in the conversion of ethanol to n-butanol under inert and reducing conditions. HAP was synthesized by chemical precipitation and characterized by X-ray diffraction (XRD), N2 adsorption at -196 ºC, and temperature-programmed desorption (TPD) of NH3 and CO2. The conversion of ethanol over HAP was performed in the temperature range of 250 to 350 °C, with ethanol partial pressure varying from 15 to 25% v/v. The product formation followed the Guerbet mechanism reactions, such as acetaldehyde, 1-butanol, 2-ethyl-butan-1-ol, among others. HAP under inert and reducing conditions showed a selectivity for 1-butanol close to 50% at 350 ºC, indicating that gaseous hydrogen is not the source of H atoms introduced in the hydrogenation steps of the Guerbet coupling reactions over HAP.

*Keywords: etanol, hydroxyapatite, biomass*

## Introdução

A produção de biocombustíveis e produtos químicos de maior valor agregado a partir de fontes renováveis, como o bioetanol, vem sendo amplamente estudada nas últimas duas décadas (1,2). Principalmente, no referente aos mecanismos de reação, envolvendo a remoção de átomos de O e formação de novas ligações C-C (3).

O bioetanol é obtido a partir da fermentação controlada e destilação de diferentes biomassas (e.g., bagaço da cana-de-açúcar, beterraba, trigo ou milho). A grande disponibilidade, bem como o seu potencial como molécula plataforma, justificam o grande interesse em seu uso como uma matéria-prima, como por exemplo, para produção o n-butanol (4–7). O n-butanol ou 1-butanol é um álcool [CH3(CH2)3OH] não corrosivo e imiscível em água. Possui uma densidade de energia de 29,2 MJ L-1, maior que do etanol (19,6 MJ L-1) e mais próximo da gasolina (32 MJ L-1), tornando-se uma possível alternativa como biocombustível. Além disso, o 1-butanol é usado como aditivo na gasolina, como solvente e como matéria-prima para produção de ésteres, éteres e resinas (8).

Em 2022, o volume de mercado global de n-butanol foi superior a 5,3 milhões de toneladas métricas. Prevê-se que o volume de mercado deste composto cresça para cerca de 6,72 milhões de toneladas métricas até o ano de 2029 (9). No entanto, a rota petroquímica convencional para a síntese de n-butanol requer de muitas etapas de hidroformilação, de altas pressões e o uso de catalisadores homogêneos, elevando os custos de separação e produção. Portanto, a conversão de bioetanol a n-butanol é um tópico de interesse para explorar abordagens alternativas para produzir n-butanol sob condições mais amenas e usando catalisadores heterogêneos em uma única etapa.

O mecanismo mais aceito para conversão catalítica de bioetanol em n-butanol é o mecanismo de Guerbet. Esse mecanismo consiste de uma sequência de etapas: desidrogenação do bioetanol, condensação aldólica do acetaldeído e sucessivas etapas de hidrogenação do crotonaldeído a n-butanol, conforme ilustrado na Figura 1(10). Um dos catalisadores mais promissores para conversão de etanol a n-butanol é a hidroxiapatita (HAP).A presença de sítios ácidos e básicos de força intermediária na superfície da HAP é considerada uma característica chave para um acoplamento C-C eficaz (11).

Devido a iminente necessidade de melhora da atividade catalítica para conversão de etanol a n-butanol, este trabalho tem como propósito investigar a aplicação da hidroxiapatita (HAP) como catalisador na conversão de etanol em diferentes condições reacionais de temperatura, pressão e atmosfera redutora.

## Experimental

*Síntese hidroxiapatita*

A HAP foi preparada conforme patente depositada no INPI (BR-10-2015-009832-4) (12). Uma solução 0,6 M de (NH4)2HPO4 (Merck, 99,9%) foi gotejada sobre uma solução 1,0 M de Ca(NO3)2.4H2O (Merck, 99,9%). O precipitado resultante foi mantido em suspensão sob agitação constante a 50 °C por 2 h. O pH (10,5) da reação foi monitorado e controlado com uma solução de NH4OH (Merck, 26,4%). O produto da reação permaneceu em repouso por 24h. Em seguida, o precipitado foi separado por filtração a vácuo e lavado com etanol e água destilada e deionizada. O filtrado foi seco a 80 °C por 12h. Por fim, o material foi pulverizado e selecionado nas peneiras entre 100 e 200 mesh. O sólido foi calcinado a 700 °C, durante 2h com rampa de aquecimento de 5 °C/min.



Figura 1. Mecanismo de Guerbet

*Caracterização*

A fase cristalina do sólido foi determinada por difração de raios-X (XRD) em um equipamento da Philips Analytical X’Pert PW3050 com radiação CuKα (λ=1,5406 Å), operado a 40 mA e 40 kV. A faixa de análise foi de 20° a 50° (2θ), com tamanho de passo 0,02° e tempo por passo de 1,8 s. As propriedades texturais foram determinadas por adsorção de N2 a 77 K no equipamento Micromeritics ASAP 2020. Aproximadamente 200 mg de sólido foram pré-tratados em vácuo a 350 °C durante 4h. A área superficial foi determinada pelo método desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET) e o volume e diâmetro médio dos poros pelo método Barret, Joyner e Halenda (BJH). A densidade de sítios básicos e ácidos foi determinada por dessorção a temperatura programada (TPD) de CO2 e NH3, respectivamente. O sólido foi pré-tratado até 400 °C sob fluxo de Hélio e depois resfriado para 35 °C (TPD-CO2) / 50 °C (TPD-NH3). O sólido permaneceu sob fluxo de CO2/NH3 por 30 minutos, e em seguida, purgado com Hélio para retirar excesso de CO2/NH3 por 30 minutos. Por fim, a amostra foi aquecida a uma taxa de 10 °C/min até 700 °C.

*Ensaios catalíticos*

Os ensaios catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo, constituído por um tubo de quartzo em U (Øi ≈ 5 mm) acoplado dentro um forno tubular EDG modelo 10P-S. Como suporte do leito do catalisador foi utilizado lã de quartzo. Antes da reação, o catalisador HAP (80 mg) foi pré-tratado com uma corrente de 60 mL min−1 de N2 (White Martins, 99,999%) a 300 ºC por 1 h, e posteriormente, resfriado até temperatura de reação. Em seguida, ao reator foi alimentada uma corrente 60 mL min-1 de N2 saturado de etanol (Merck, 99,9%) na temperatura de reação. Todos os experimentos foram realizados a pressão atmosférica variando a temperatura de reação de 250 a 350 °C usando diferentes pressiones parciais de etanol (15, 20 e 25 kPa) na alimentação ao reator. Os fluxos dos produtos foram analisados por cromatografia gasosa usando um Agilent 7890A GC equipado com uma coluna capilar DB-1 (60 m x 530 μm x 1 μm) e um detector de ionização de chama.

## Resultados e Discussão

*Caracterização*

O difratograma aponta a formação de uma única fase de HAP, sem a presença de fases agregadas ou impurezas, com correspondência a ficha ICDD-PDF: 01-089-6439. Os sinais foram atribuídos à estrutura cristalina hexagonal-dipiramidal da HAP estequiométrica.

**Figura 2.** Difratograma da HAP

O catalisador HAP apresentou uma isoterma do tipo IV de acordo com a classificação IUPAC, (Figura 1). A pressões relativas altas (P/P0> 0,8) foi observado a formação de uma alça de histerese, provavelmente, associada à condensação capilar comumente observada em materiais mesoporosos (13). A partir dos métodos BET e BJH, a área superficial específica foi de 30 m2 g-1, o volume 0,3 cm3 g-1 e diâmetro médio de poros 34 nm.

**Figura 3.** Isotermas de adsorção-dessorção de N2

A distribuição de sítios ácidos e básicos na superfície do catalisador HAP é ilustrada na Tabela 1. Foram considerados sítios fracos até 230 °C, médios de 230 a 400 °C e fortes acima de 400 °C (14). A partir do perfil de dessorção de NH3 e CO2 é possível identificar três regiões de dessorção na medida que a temperatura da análise é aumentada (não ilustrado). A razão de sítios básicos/ácidos totais foi de ~1,6, indicando que há uma maior quantidade de sítios básicos, porém, a razão de sítios básicos/ácidos médios e fracos foi próximo de 1, indicando uma maior predominância de sítios básicos fortes na superfície do catalisador.

**Tabela 1.** Propriedades texturais e distribuição dos sítios ácidos e básicos na HAP

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Sítios básicos | Sítios ácidos | B/A | B//A |
| W | M | S | W | M | S |  |  |
| 40,8 | 15,5 | 43,7 | 46,2 | 30,4 | 23,3 | 1,59 | 1,16 |

W: sítios fracos, M: sítios médios, S: sítios fortes, B/A: razão sítios básicos por ácidos totais, B//A: razão sítios básicos por ácidos fracos + médios

*Testes catalíticos*

Os testes catalíticos foram realizados em diferentes temperaturas (250, 300 e 350 °C) e pressões parciais de etanol (15, 20 e 25 kPa). A temperatura constante, a conversão não apresentou variações significativas com o aumento da pressão parcial de etanol. Na temperatura de 250 °C, a conversão de etanol variou de 4,41 a 4,63 % com a pressão parcial de etanol variando entre 15 e 25 kPa. Já a 300 °C, a conversão foi de 5,89 a 6,16 %, enquanto a 350 °C, a conversão variou de 8,00 a 9,70%. Como a variação da conversão de etanol não aumentou significativamente com a mudança da pressão parcial de etanol, é provável de que a ordem de reação é próxima de um. Para se evitar gradientes de temperatura e pressão trabalha-se com reator em conversões diferenciais (normalmente com a conversão dos reagentes menor que 5%), que também é comumente referido como reator diferencial (15). Na Figura 4 observa-se que as conversões obtidas variam entre 4 a 10%, mas como os valores para critério de Weisz-Prater (Cwp) obtidos em todas as reações condicionais foram menores do que um podemos afirmar que não existem limitações difusionais nas reações estudas(16).

**Figura 4.** Isotermas de adsorção-dessorção de N2

A estabilidade da reação foi avaliada por meio da conversão e a seletividade dos produtos durante 6 h contínuas de reação. Como mostrado na Figura 5, nas temperaturas de 350 °C, a atividade do catalisador permaneceu estável.

Figura 5. Seletividade dos produtos obtidos 350 °C

Os produtos C2 obtidos foram etileno e acetaldeído. A formação de etileno foi atribuída a reações de desidratação de etanol nos sítios ácidos da HAP e o acetaldeído a reações de desidrogenação de etanol nos sítios básicos da HAP (17,18).

A 250 °C acetaldeído foi o único produto formado em todas as pressões parciais de etanol estudadas conforme ilustrado na Tabela 2. A formação de acetaldeído é o primeiro passo do mecanismo de acoplamento de Guerbet. Nesse mecanismo, o etanol é inicialmente desidrogenado nos sítios básicos da hidroxiapatita do tipo Ca-O (19). Para uma mesma pressão parcial de etanol verifica-se que a seletividade do acetaldeído diminui com o aumento da conversão de etanol, devido a formação de outros produtos da sequência de Guerbet. Nas temperaturas de 300 e 350 °C, em todas as pressões parciais, os principais produtos C4 detectados foram 1-butanol, 2-buten-1-ol e acetaldeído.

Tabela 2. Propriedades texturais e distribuição dos sítios ácidos e básicos na HAP

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| PEtOH | 15%v/v | 20% v/v | 25% v/v |
| T (°C) | 250 | 300 | 350 | 250 | 300 | 350 | 250 | 300 | 350 |
| X | 4,6 | 6,1 | 9,7 | 4,4 | 5,9 | 8,1 | 4,6 | 6,2 | 8,0 |
| ET | - | 0,4 | 0,4 | - | 0,3 | 0,6 | - | 0,6 | 0,6 |
| AA | 100,0 | 52,6 | 16,7 | 100,0 | 50,8 | 20,7 | 100,0 | 75,3 | 27,6 |
| BD | - | 2,8 | 1,2 | - | 3,5 | 1,4 | - | - | 1,1 |
| DE | - | - | 0,5 | - | - | 0,9 | - | - | 1,1 |
| BA | - | - | 1,0 | - | - | 0,7 | - | - | 0,5 |
| CA | - | 2,6 | 3,1 | - | 2,7 | 3,7 | - | - | 4,4 |
| BOH | - | 18,7 | 50,0 | - | 18,0 | 48,2 | - | 8,35 | 32,8 |
| COH | - | 17,3 | 19,5 | - | 19,0 | 17,2 | - | 15,7 | 26,1 |
| EBOH | - | - | 1,4 | - | - | 1,1 | - | - | 0,5 |
| HOH | - | - | 1,8 | - | - | 1,1 | - | - | 0,5 |
| Outros | - | 5,6 | 4,4 | - | 5,9 | 4,4 | - | - | 4,8 |

X: conversão, ET: etileno, AA: acetaldeído, BD:1,3-butadieno, DE: dietil-éter, BA: butiraldeído, CA: crotonaldeído, BOH: butanol, COH: álcool crotílico, EBOH: 2-etil-1-butanol, HOH: 1-hexanol.

A partir de 300 °C, ocorre condensação aldólica do acetaldeído para formar o 1-butanol. Ademais, é possível observar a formação de produtos intermediários da reação de Guerbet, como 2-butenal e 2-buten-1-ol. De acordo com as reações de acoplamento de Guerbet, a formação do 2-butenal acontece pela auto-condensação aldólica do acetaldeído. Porém, a concentração de 2-butenal diminui com aumento da conversão de etanol, dando lugar a formação de butenal e 2-buten-1-ol a partir da hidrogenação do 2-butenal, e após consecutiva hidrogenação desses produtos é obtido o 1- butanol (7,20,21). Segundo estudos anteriores, a condensação aldólica ocorre nos sítios Ca+2 - PO4-3 da HAP (19). A uma mesma pressão parcial de etanol, a seletividade do acetaldeído diminui, enquanto a seletividade do 1-butanol aumenta, reforçando a hipótese de que o 1-butanol é formado a partir da condensação do acetaldeído. Já a seletividade do 2- buten-1-ol diminui com a conversão, visto que também é um intermediário para formação do 1-butanol.

Na temperatura de 350 °C, a seletividade de 1-butanol atinge o máximo de 50 % a 9,70 % de conversão e 15%v/v. Além disso, nota-se a formação de produtos mais pesados C6 como 2-etil-1-butanol e 1-hexanol. Observa-se que a seletividade para produtos C6 aumenta com a temperatura e a conversão (17,22). Verificou-se também a presença de dietil-éter e butanal a 350 °C. As seletividades de etileno e dietil-éter são baixas (≤ 1 %), o que está em conformidade com a análise de TPD/NH3, que mostrou uma menor concentração de sítios ácidos fortes (~23%) em relação aos sítios básicos fortes (~44%), já que uma quantidade excessiva de sítios ácidos fortes leva a formação de elevadas quantidades de etileno e dietil-éter (6). A alta seletividade para 1-butanol obtido na reação de etanol com a HAP é resultado do equilíbrio adequado de pares de sítios ácidos básicos na superfície do catalisador. Pela análise de TPD, vimos que a razão de sítios ácidos e básicos fracos e médios é ~1. Este equilíbrio permite todas as etapas da sequência de Guerbet, incluindo desidrogenação de etanol, condensação de aldol e hidrogenação de aldeído. Isto é consistente com a suposição de que o acoplamento da Guerbet é facilitado por catalisadores bifuncionais ácido-base fracos.

Sabe-se que o acoplamento de etanol via mecanismo de Guerbet é facilitado por catalisadores bifuncionais de ácido-base fracos (11). Com intuito de aumentar as reações de hidrogenação e formação de n-butanol, foi realizado testes catalíticos com alimentação de hidrogênio na corrente de alimentação.

Tabela 3. Distribuição dos produtos reacionais da conversão de etanol a 350 ºC e W/FEtOH=0,0185 g min mL-1 em atmosfera inerte ou redutora sobre catalisadores HAP

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Seletividade (%) | HAP | HAP+H2 |
| Conversão (%) | 7 | 6 |
| Etileno | 0,80 | 0,50 |
| Acetaldeído | 17 | 23 |
| Crotonaldeído | 2 | 3 |
| 1-butanol | 49 | 47 |
| Álcool crotílico  | 11 | 13 |
| 1-hexanol | 5 | 2 |
| 2-etil-1-butanol | 4 | 3 |
| Outros | 11 | 8 |

As seletividades dos produtos obtidos nas reações com atmosfera inerte e redutora sobre catalisadores HAP redutora foram muito próximas, indicando que a presença de H2 no fluxo de alimentação ao reator não tem efeito na conversão de etanol ou na seletividade de butanol. Podemos observar que o hidrogênio gasoso não é a fonte de átomos de H introduzidos nas etapas de hidrogenação na sequência de reação de acoplamento de Guerbet sobre HAP. O etanol adsorvido na superfície da HAP forma intermediários, como espécies de aldeídos (CH3CH2O\*) e espécies de hidrogênio (H\*). E as espécies de hidrogênio de superfície aumentariam com o aumento de adsorvatos desidrogenados, como as espécies de aldeído e enol, e isso levaria à hidrogenação dos produtos de condensação aldólica, como o 2-butenal, assim como pode ser observado em trabalhos anteriores (18,23,24). Dessa forma, as reações de hidrogenação podem ser atribuídas a formação de adsorvatos de etanol desidrogenados e adsorvatos de hidrogênio na superfície do catalisador HAP.

## Conclusões

A HAP é um material mesoporoso que possui na sua superfície uma combinação de sítios ácidos e básicos. Na conversão de etanol não apresentou desativação na faixa de temperaturas de 250 a 350 °C por um período de 6 h. Além disso, a conversão de etanol a n-butanol com uso de catalisador HAP foi estudada em diferentes condições reações. A maior seletividade de n-butanol obtida foi de 50% a 350 °C e W/FEtOH= 0,0185 g min mL-1. A conversão de etanol e as seletividades dos produtos em atmosfera inserte e redutora não mostraram diferenças significativas, indicando que o hidrogênio gasoso, introduzidos nas etapas de hidrogenação, não atua como fonte de átomos de H na sequência de reações de acoplamento de Guerbet sobre HAP.

## Agradecimentos

Ao CNPq pelo auxílio financeiro.

## Referências

1. E.J. Cho; L.T.P.Trinh, Y. Song; Y.G. Lee; H.J. Bae, *Bioresource Technology*. **2020**, 298, 122386.

2. L.R.A. Ferreira; R.B. Otto; F.P. Silva; S.N.M. De Souza; S.S. De Souza SS; O.H. Ando Junior, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2018**, 94, 440–55.

3. S. Herrmann; E. Iglesia, *Journal of Catalysis*. **2017**, 346,134–53.

4. H. Aitchison; R.L. Wingad; D.F Wass, *ACS Catalysis*. **2016**, 6, 7125–32.

5. M. Rechi Siqueira; O. Micali Perrone; G. Metzker; D.C. de Oliveira Lisboa; J.C. Thoméo; M.Boscolo, *Molecular Catalysis*. **2019**, 476, 110516.

6. C. Angelici; M.E.Z. Velthoen; B.M.Weckhuysen; P.C.A. Bruijnincx, *ChemSusChem*. **2014**, 7, 2505–15.

7. J. Quesada; L. Faba; E. Díaz; S. Ordóñez, *Applied Catalysis A: General*. **2017**, 542, 271–81.

8. W.R.Trindade; R.G. Santos, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2017**, 69, 642–51.

9. US Department of Agriculture, & USDA Foreign Agricultural Service. (March 20, 2023). Market volume of n-Butanol worldwide from 2015 to 2021, with a forecast for 2022 to 2029. In Statista. Access on April 10, 2023, from https://www.statista.com/statistics/1245211/n-butanol-market-volume-worldwide/

10. J.T. Kozlowski; R.J. Davis, *ACS Catalysis*. **2013**, 3, 1588–600.

11. S. Hanspal; Z.D. Young; H. Shou; R.J. Davis, *ACS Catalysis*. **2015**, 5,1737–46.

12. J.J. Lovon-Quintana; J.K.Rodrigues-Guerrero; G.P. Valença, INPI: BR-10-2015-009832-4 e PCT: 2015-000200, **2015**.

13. K.S.W.Sing; D.H.Everett; R.A.W. Haul; L. Moscou ; R.A. Pierotti; J. Rouquerol, *Pure and Applied Chemistry*. **1985**, 57, 603–19.

14. T.T.N. Nguyen; V. Ruaux; L.Massin; C. Lorentz; P. Afanasiev; Maugé, *Applied Catalysis B: Environmental*. **2015**;166–167:432–44.

15. M. Zhang; M. Wang; B. Xu; D. Ma1, *Joule*. **2019**; 2871-2883

16. H. Brasil; A.F.B. Bittencourt; K.C.E.S.Yokoo; P.C.D. Mendes; L.G.Verga; K.F. Andriani, R. Landers; J.L.F.Silva; G.P.Valenca, *Journal of Catalysis*. **2021**, *404*, 802–813.

17. T. Tsuchida; S. Sakuma; T. Takeguchi; W. Ueda, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2006**, *45*, 8634–42.

18. T. Tsuchida; J. Kubo; T. Yoshioka; S. Sakuma; T. Takeguchi; W. Ueda, *Journal of Catalysis*. **2008**, *259*, 183–9.

19. C.R. Ho; S. Shylesh; A.T. Bell. *ACS Catalysis*. **2016**, *2*, 939–48.

20. Z. Sun; A.C. Vasconcelos; G. Bottari; M.C.A. Stuart; G. Bonura; C. Cannilla, F. Fruteri; K. Barta, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. **2017**, *5*,1738–46.

21. Z.D. Young; R.J. Davis, *Catalysis Science and Technology*. **2018**, *8*, 1722–9.

22. T.L.Jordison; C.T. Lira; D.J. Miller, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. **2015**, *54*, 10991–1000.

23. S. Ogo; A. Onda; K. Yanagisawa, *Applied Catalysis A: General*. **2011**, *402*,188–95.

24. S. Hanspal; Z.D. Young; J.T. Prillaman; R.J. Davis, *Journal of Catalysis*. **2017**, *352*, 182–90.