

Condensação da 2-hexanona sobre catalisadores básicos — Rota potencial para hidrocarbonetos renováveis de aviação

Karina Muniz de Lima^{1,2}, Andréa Maria Duarte de Farias², Marco André Fraga^{1,2,3*}

¹Instituto Militar de Engenharia - IME, Praça General Tibúrcio, 80, Urca, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

²Instituto Nacional de Tecnologia - INT, Avenida Venezuela, 82, Saúde, Rio de Janeiro/RJ, Brasil

³Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-RJ, R. Marques de São Vicente, Gávea, Rio de Janeiro/RJ, Brasil.

*marco.fraga@int.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO – O desenvolvimento de rotas industriais verdes partindo de fontes renováveis para obtenção de combustíveis torna-se imprescindível no atual contexto mundial ambiental. Assim, o objetivo do trabalho foi a avaliação da hidrotalcita e seus óxidos mistos (Ox.M) como catalisadores para promover a condensação da 2-hexanona (C6K) em seus respectivos dímeros e trímeros para a obtenção de hidrocarbonetos na faixa do combustível de aviação. Os catalisadores foram caracterizados por ATG, DRX e FTIR-CO₂ e usados na conversão da C6K, levando a conversões de 80-90% e alta seletividade a dímeros e trímeros.

Palavras-chave: Celulose, Combustível sustentável de aviação (SAF), Hidrotalcita.

ABSTRACT - The development of green industrial routes based on renewable sources to produce fuels has become essential considering the current global environmental context. Therefore, the objective of this work was to evaluate hydrotalcite and their parent mixed oxides (Ox.M) as a catalysts to promote the condensation of 2-hexanone (C6K) into its respective dimers and trimers, to study it is potential for developing catalysts for obtaining hydrocarbons in the aviation fuel range. Catalysts were characterized by TGA, XRD and FTIR-CO₂ and tested in the conversion of C6K, leading to 80-90% conversion and high selectivity to dimers and trimers.

Keywords: Cellulose, Sustainable Aviation Fuel (SAF), Hydrotalcite.

Introdução

O planeta enfrenta um colapso climático devido ao uso inadequado e prolongado de fontes naturais. Assim, é imprescindível o desenvolvimento de novas tecnologias utilizando matérias-primas renováveis.

A indústria de aviação contribui com o nível de poluição, devido ao uso do querosene. Em 2023, o consumo do QAV foi de 6,8 bilhões de litros, chegando a 7,4 milhões de barris por dia em 2024. Isso representa a emissão de 23 milhões de toneladas de CO₂ em 2023 e de 24 milhões em 2024 (1-2).

A 2-hexanona (C6K) pode ser obtida do 2-hexanol (C6OL) produzido da fração da celulose da biomassa lignocelulósica. Sua condensação leva a produtos de maior cadeia carbônica, sendo considerados para a produção dos hidrocarbonetos renováveis na faixa do querosene de aviação (3-4). Um esquema reacional geral dessa rota é apresentado na Figura 1.



Figura 1. Esquema reacional proposto.

Este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de catalisadores básicos à base de hidrotalcitas (HT) contendo magnésio e alumínio na condensação da 2-hexanona.

Experimental

Uma HT comercial (MELChemicals-Mg:Al 3:1) foi usada como catalisador sem tratamento. Além disso, foram obtidos dois outros catalisadores (Ox.M) a partir da calcinação da HT comercial. Ox.M-700 e Ox.M-800 foram preparados a partir do tratamento da HT a 700 e 800 °C em mufla por 3 h com taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹.

Os catalisadores, comercial e sintetizados, foram caracterizados quanto a estabilidade térmica em um analisador termogravimétrico (ATG) SDT Q60/TA Instruments com taxa de 20 °C min⁻¹ em atmosfera oxidante. A estrutura cristalina foi avaliada por difração de raios X (DRX) em um difratômetro da Bruker/D8 com radiação CuKα (λ=1,540 Å), 30 kV, 15 mA, ângulos 2θ de 10° - 90° e taxa de 0,02 °/s. Por fim, avaliou-se qualitativamente a basicidade pelos perfis espectroscópicos a partir da análise de FTIR, usando CO₂ como molécula sonda (FTIR-CO₂), a partir do perfil de desorção na faixa de 25 °C – 350 °C.

A avaliação catalítica foi realizada em um reator Parr de 300 mL com agitação mecânica de 600 rpm durante 6 h. A partir da solução 0,82 mol L⁻¹ de C6K em ciclohexano, 180 °C e razão C6K:cat de 5. Essas condições foram baseadas em estudos já apresentados na literatura (3). Além disso, realizou-se uma reação branco, sem catalisador. O monitoramento foi realizado em um CG da Agilent Technologies 7890, usando dodecano como padrão interno. A identificação foi feita por espectrometria de massas e a

quantificação baseou-se no número de átomos de carbono efetivo dos compostos e do fator de resposta obtido no CG.

Resultados e Discussão

A ATG da HT comercial mostrou duas regiões de perda de massa, em 203 °C e 411 °C, totalizando ~41% de perda. O primeiro evento associado à perda de água presente entre as lamelas do material e o segundo à perda de ânions carbonatos presentes na mesma região. No entanto, a desidroxilação do Ox.M formado nos momentos iniciais da análise também deve ser considerada na segunda região como apresentado por Kwon *et al.*, (2020) (5). A análise de DRX permitiu identificar alterações estruturais após o tratamento térmico, com base na mudança dos padrões de difração. O difratograma da HT apresentou picos em $2\theta=11,5^\circ$, 23° e 35° , característicos das fases (003), (006) e (112) (COD 9009272) da sua estrutura lamelar. Os Ox.M_700 e Ox.M_800 exibiram picos em $2\theta=43^\circ$, 62° , 75° e 79° característicos das fases de MgO (COD 9006747), além do pico em 35° da fase de Al_2O_3 (COD 9015303), diferenciando-se por picos adicionais em $2\theta=59^\circ$ e 65° , característicos da fase espinélio (COD 9002394). Esses picos são formados após a desidroxilação da HT comercial, indicando a mudança da estrutura lamelar em óxidos mistos termicamente mais estáveis (5).

A análise de FTIR- CO_2 permitiu a identificação de sítios básicos diferentes, a depender do tratamento térmico aplicado (Figura 2). Os óxidos básicos apresentam essencialmente dois tipos de centros básicos, os grupos hidroxilas e os ânions oxigênios coordenativamente insaturados, nos quais podem ser adsorvidos o CO_2 de forma mono e bidentada (6-7).

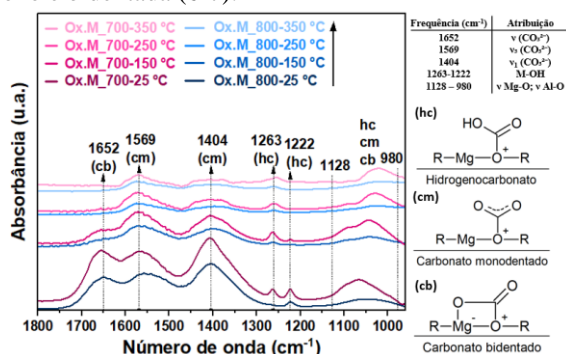


Figura 2. FTIR- CO_2 dos catalisadores Ox.M_700, Ox.M_800 e conformações das espécies formadas pela molécula sonda.

O Ox.M_700 apresentou uma maior variação de sítios, com a adsorção de CO_2 nos pares M-O, além de sítios M-OH em maior quantidade e mais fortes, pela presença de CO_2 adsorvido em toda a faixa de dessorção quando comparado ao Ox.M_800. O Ox.M_800 apresentou sítios básicos fortes na banda de $\sim 1569\text{ cm}^{-1}$ característica da formação de espécies de carbonato monodentadas, que permanecem em toda a faixa de dessorção.

As conversões de C6K obtidas em função do tempo são apresentadas na Figura 3. Destaca-se que não houve conversão na ausência de catalisador, demonstrando que não ocorre reação em fase homogênea. A HT comercial se mostrou pouco ativa, mantendo níveis de cerca de 17% de conversão em toda faixa de tempo monitorada. Os catalisadores óxidos, por sua vez, foram muito ativos, alcançando conversões entre 80-90%, com destaque para a amostra Ox.M_800. Sua maior atividade pode estar relacionada com a prevalência de grupos Mg-O (sítios potencialmente mais básicos) do que Al-O (presente no Ox.M_700) como observado por FTIR- CO_2 .

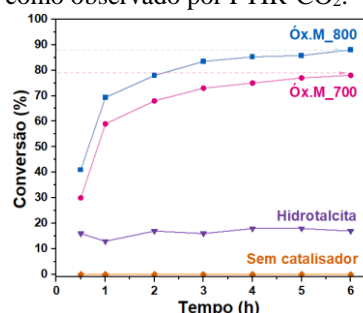


Figura 3. Conversão da C6K em função do tempo. Condições experimentais: 180 °C, 6 h, 2 g de catalisador, e 115 mL da solução de C6K em ciclohexano ($0,82\text{ mol L}^{-1}$).

Os catalisadores óxidos básicos derivados da HT levaram à formação de dímeros e trímeros da C6K, demonstrando sua capacidade de converter a 2-hexanona em condensados de maior cadeia carbônica, com cadeias compatíveis àquelas na faixa do querosene de aviação.

Conclusões

As caracterizações físico-químicas demonstraram que o material possui alta estabilidade térmica, variação das fases de óxido de magnésio e alumínio formados após o tratamento térmico. A conversão da C6K sobre Ox.M_700 e 800 a dímeros e trímeros mostraram maior potencial desses sistemas para o processo proposto, podendo levar à formação de hidrocarbonetos na faixa de interesse.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Proc. 405800/2022-3) e à CAPES pela bolsa.

Referências

1. IATA. Annual Review 2025.
2. IATA. Annual Review 2024.
3. E.R. Sacia, *Chem. Sus. Chem.*, **2015**, 8, 1726-1736.
4. P.J. Luggren; C.R. Apesteguía; J.I. Di Cosimo, *J. Ap. Cata*, **2015**, 504, 226-265.
5. D. Kwon, *J. E. Chem.*, **2020**, 46, 229-236.
6. A.O. Menezes, *Langmuir*, **2010**, 26(5), 3382-3387.
7. F. Cavani; F. Trifirò; A. Vacari, *Catalysis Today*, **1991**, 11, 173-301.