

Estudo do desempenho de catalisadores Ni/Nb₂O₅/CeO₂ contendo diferentes teores de nióbio na reação de hidrodessoxigenação de fenol

Affolabi Abdel-Aziz Tidjani^{1,2*}, Raimundo Crisóstomo Rabelo Neto², Cristiane Assumpção. Henriques¹, Fabio Bellot Noronha²,

¹ Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

² Laboratório de Catálise, Biocatálise e Processos Químicos, Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro

* snooptidjani@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO - O objetivo desse trabalho é estudar o desempenho de catalisadores Ni/xNb₂O₅/CeO₂ contendo distintos teores de Nb₂O₅ (x = 0; 2,5, 5 e 10) na reação de hidrodessoxigenação (HDO) do fenol. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnação ao ponto úmido e caracterizados pelas técnicas de DRX e de TPR. Os testes catalíticos foram conduzidos em um reator de leito fixo operando à pressão atmosférica a 300°C. Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos *in situ* por 1 h a diferentes temperaturas (300, 400 e 500°C). Os principais produtos formados foram benzeno, metano e ciclohexanona para todos os catalisadores. O aumento do teor de Nb₂O₅ provocou um aumento na seletividade para o benzeno e uma diminuição na formação de metano, independente da temperatura de redução. O aumento da temperatura de redução provocou uma diminuição da taxa de HDO e da seletividade para o benzeno enquanto a formação de metano aumentou devido ao favorecimento da reação de hidrogenólise provocada pela sinterização das partículas de níquel.

Palavras-chave: Biomassa lignocelulósica, lignina, Hidrodessoxigenação, Fenol.

ABSTRACT - This work aims to study the performance of the 2.5Ni/%xNb₂O₅/CeO₂ catalyst containing different Nb₂O₅ contents (x = 0; 2.5, 5, and 10) in the hydrodeoxygenation (HDO) reaction of phenol. The catalysts were prepared by wet impregnation and characterized by XRD and TPR. The catalytic tests were conducted in a fixed bed reactor operating at 300°C and atmospheric pressure. Before the reaction, the catalysts were reduced *in situ* for 1 h at different temperatures (300, 400, and 500°C). The main products formed were benzene, methane, and cyclohexanone for all catalysts. The increase in Nb₂O₅ content caused an increase in benzene selectivity and a decrease in methane formation, regardless of the reduction temperature. Conversely, increasing the reduction temperature caused a decrease in the HDO rate and selectivity for benzene while methane formation increased due to the favoring of the hydrogenolysis reaction caused by the sintering of the nickel particles.

Keywords: Lignocellulosic biomass, Lignin, Hydrodeoxygenation, Phenol.

Introdução

O declínio das reservas de petróleo e as crescentes preocupações com os problemas ambientais oriundos da queima dos combustíveis fósseis têm levado à procura por novas fontes de energia limpa e renovável. Os biocombustíveis estão emergindo como uma alternativa promissora aos combustíveis fósseis. A biomassa lignocelulósica sendo neutra em carbono e amplamente disponível tem ganhado bastante destaque para a produção de biocombustíveis (1). Em particular, a conversão direta de biomassa lignocelulósica por pirólise rápida leva à produção de bio-óleo que, por apresentar elevados teores de compostos oxigenados e água, associados a algumas características indesejáveis como baixo teor calorífico, alta viscosidade e instabilidade química e térmica, inviabilizam o seu uso como combustível líquido (2). Devido a essas características, o bio-óleo ele precisa ser melhorado para ser usado diretamente como combustível. Dentre vários processos, a reação de hidrodessoxigenação (HDO) catalítica

é a mais eficiente para aprimorar as características do bio-óleo. Segundo vários autores uma das maneiras de entender melhor a reação de hidrodessoxigenação (HDO) é conduzindo a reação de HDO usando compostos modelos derivados da biomassa lignocelulósica como fenol, cresol, anisol e guaiacol (2,3). No caso do fenol e dos cresóis, três rotas principais podem ser consideradas para as reações de HDO: (i) hidrogenação do anel aromático seguida de desidratação; (ii) desoxigenação direta via quebra da ligação C_{sp2}-O; (iii) tautomerização seguida da hidrogenação seletiva da ligação C=C ou C-O (4,5). A rota de reação predominante e a distribuição de produtos obtida vão depender das condições operacionais e das características físico-químicas do catalisador empregado (6,7).

Na literatura, os catalisadores bifuncionais aparecem como os preferidos para a reação de HDO, com os sítios metálicos promovendo a hidrogenação/desidrogenação e os sítios ácidos catalisando a desidratação. Além disso, o caráter oxofílico dos sítios reduz a barreira de energia para

cisão das ligações carbono – oxigênio favorecendo a desoxigenação (4).

Teles *et al.* investigaram a reação de HDO de fenol catalisada por diferentes metais (Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Co) suportados em SiO₂ e ZrO₂ e correlacionaram a capacidade de desoxigenação à oxofilicidade do metal, observando a seguinte sequência: Ru > Co > Ni > Rh > Pd > Pt (5,8).

De Souza *et al.* (9) avaliaram o desempenho dos catalisadores de Pd (Pd/SiO₂, Pd/Al₂O₃, Pd/CeO₂, Pd/CeZrO₂, Pd/ZrO₂ e Pd/TiO₂) na reação de HDO de fenol em fase gasosa durante 20 h. Todos os catalisadores sofreram desativação durante a reação, mas o grau de desativação dependeu do tipo de suporte. Enquanto os catalisadores suportados em SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ e TiO₂ sofreram forte desativação, os suportados em CeO₂ e CeZrO₂ permaneceram estáveis.

Barrios *et al.* (10) investigaram os catalisadores Pd/Nb₂O₅ e Pd/SiO₂ na reação de HDO do fenol e observaram que o catalisador Pd/Nb₂O₅ foi mais ativo e seletivo ao benzeno, o que foi atribuído à forte interação entre os sítios oxofílicos, representados pelos cátions Nb⁵⁺/Nb⁴⁺, e o oxigênio da molécula de fenol. Este fato promoveria a hidrogenação da função carbonila, resultando na formação de 2,4-ciclohexadienol, que seria desidratado formando benzeno. Para o catalisador Pd/SiO₂, a hidrogenação do anel seria a principal via de reação observada.

Nesse contexto, a proposta desse trabalho é avaliar os catalisadores 2,5Ni/xNb₂O₅/CeO₂ (x=0; 2,5; 5; 10 %) na reação de HDO do fenol, buscando identificar uma formulação que origine um catalisador ativo e seletivo aos produtos de interesse.

Experimental

Preparo dos catalisadores

O suporte CeO₂ foi preparado pelo método de precipitação a partir da mistura de uma solução de nitrato de cério amoniacal (Ce(NH₄)₂(NO₃)₆; Sigma Aldrich) e uma solução de hidróxido de amônio (NH₄OH; Êxodo Científica). A solução de Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ foi adicionada lentamente à solução de NH₄OH sendo o sistema mantido sob constante agitação por 50 min. O sólido obtido foi separado por filtração a vácuo e com água destilada até pH = 7. Em seguida, foi secado a 120°C por 24h. Após a secagem o sólido foi moído e calcinado a 300°C por 2h em uma taxa de 5°C/min. Os suportes xNb₂O₅/CeO₂ com diferentes teores de Nb₂O₅ (x= 2,5; 5 e 10 %) foram preparados pelo método de impregnação úmida da CeO₂ com uma solução aquosa de oxalato niobato de amônio (NH₄[NbO(C₂O₄)₂.2H₂O].nH₂O; CBMM) (Sigma Aldrich) seguida de secagem a 100°C em estufa por 2 h. Após a secagem, os sólidos foram calcinados a 300°C por 2 h numa taxa de 5°C/min. A impregnação de 2,5 % de níquel nos suportes preparados foi realizada pelo método do ponto

úmido utilizando-se uma solução aquosa de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂.6H₂O; Sigma Aldrich). Após a impregnação, os catalisadores foram secos em estufa a 100°C por 12 h. Em seguida foram calcinados a 350°C por 5 h empregando-se uma taxa de 2°C/min.

Caracterização dos catalisadores

A identificação das fases presentes nos suportes e catalisadores foi realizada através das análises por difratometria de raios X (DRX) em um equipamento Rigaku-Miniflex, operando com radiação CuK α (1,5406 Å). Os difratogramas foram adquiridos entre 2 θ = 10-80°, velocidade do goniômetro de 0,02°/passo e um tempo de contagem de 1 segundo por passo.

O tamanho médio dos cristalitos foi determinado pela equação de Scherrer e calculado a partir da linha de difração correspondente ao plano (111) da CeO₂ nos suportes e nos catalisadores.

As análises por redução à temperatura programada (TPR) foram realizadas em um equipamento Auto Chem II (Micromeritics) utilizando um detector de condutividade térmica. A massa de catalisador utilizada em cada análise foi de aproximadamente 200 mg. Os catalisadores foram submetidos a um aquecimento de 10°C/min até 350°C sob corrente de ar sintético (50 mL/min), permanecendo nesta temperatura por 1h e depois sob corrente de N₂, por mais 30 min. Em seguida, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente e, posteriormente, submetidas à redução a temperatura até atingir 1000°C com taxa de 10 °C/min, utilizando uma mistura contendo 10% de hidrogênio em nitrogênio, a uma vazão de 50 mL/min.

Testes catalíticos

Os catalisadores foram avaliados em reações catalíticas de HDO conduzidas em fase gasosa, em reator de leito fixo, operando à pressão atmosférica e a 300 °C.

O fenol (99 % em massa), fornecido pela Sigma-Aldrich, foi utilizado como composto modelo representativo das moléculas presentes no bio-óleo de pirólise.

A mistura reacional foi obtida borbulhando-se H₂ através do saturador contendo a molécula modelo mantido na temperatura necessária para obter a proporção molar H₂/molécula modelo igual a 60 (T = 74 °C). As condições de isoconversão foram obtidas variando-se o tempo de residência (W/F, razão entre a massa de catalisador em g e a vazão mássica de alimentação em g/h), por meio de variações na massa de catalisador.

Os catalisadores foram diluídos com SiC (inerte) na proporção m_{SiC}/m_{cat} = 4 para evitar aquecimento localizado. Antes da reação, os catalisadores serão reduzidos *in situ* com H₂ puro (60 mL/min) a T °C, por 1 h (as temperaturas de redução estudadas foram 300, 400 e 500°C), empregando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Os produtos da reação foram analisados nos cinco (5) primeiros minutos da reação em um cromatógrafo a gás Agilent 7890A, equipado com uma coluna capilar HP-Innowax, detector de ionização de chama (FID) e acoplado a espectrômetro de massas Agilent 5975C. A taxa de HDO e a seletividade foram calculadas da seguinte forma:

$$\text{Seletividade}(\%) = \frac{\text{mols do Produto}_i}{\sum \text{mols dos Produtos}} * 100$$

As taxas da reação de HDO foram calculadas usando a seguinte equação:

$$\text{Taxa}_{HDO} = \frac{F_{\text{Fenol}} * Y_{HDO}}{m_{\text{catalisador}}}$$

onde Y_{HDO} é o rendimento dos produtos desoxigenados, F_{Fenol} é o fluxo molar de fenol na alimentação ($\text{mol} \cdot \text{min}^{-1}$) e $m_{\text{catalisador}}$ é a massa de catalisador.

Resultados e Discussão

Difração de raios X

A Figura 1 mostra os difratogramas dos catalisadores $2,5\text{Ni}/x\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ bem como as linhas de difração do suporte CeO_2 .

Todos os difratogramas exibiram apenas as linhas características do CeO_2 com a estrutura típica de fluorita cúbica de face centrada. em $2\theta = 28,5^\circ$; $33,0^\circ$; $47,4^\circ$; $56,5^\circ$; $59,3^\circ$; $69,5^\circ$; $76,^\circ$ e $79,1^\circ$. Nenhuma outra fase cristalina foi observada, o que indica que as espécies de nióbio e de níquel encontram-se bem dispersas na fase CeO_2 ou que apresentam-se sob a forma de cristais muito pequenos, com dimensão inferior ao limite de detecção da técnica.

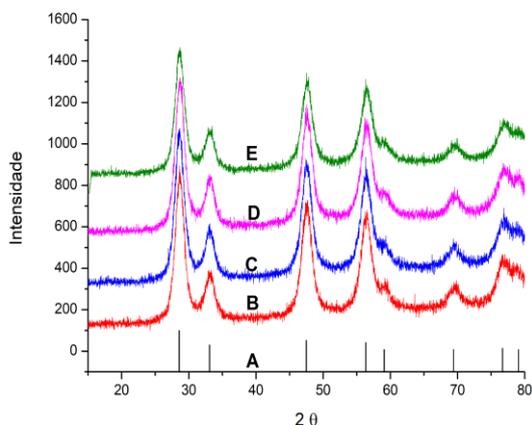


Figura 1. Difratogramas do suporte CeO_2 e dos catalisadores $2,5\text{Ni}/x\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ com diferentes teores de óxido de nióbio. (A) Ficha JCPDS Padrão de CeO_2 , (B) $2,5\text{Ni}/\text{CeO}_2$, (C) $2,5\text{Ni}/2,5\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$, (D) $2,5\text{Ni}/5\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$, (E) $2,5\text{Ni}/10\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$

Redução a Temperatura Programada

A Figura 2 apresenta os perfis de redução do suporte e dos diferentes catalisadores. O suporte CeO_2 mostra dois picos de redução largos, um a baixa temperatura ($400\text{-}600^\circ\text{C}$) e o outro a alta temperatura (acima de 600°C). O pico de redução a baixa temperatura corresponde à redução do óxido de cério superficial, enquanto o pico a alta temperatura é atribuído à redução do óxido cério mássico (11).

Os catalisadores $2,5\text{Ni}/x\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ mostram três picos distintos de redução. Dois picos e um ombro à baixa temperatura e um consumo de hidrogênio à alta temperatura. O primeiro pico de redução na faixa de $276\text{-}300^\circ\text{C}$ indica a redução de NiO com grandes tamanhos de partícula enquanto o segundo pico na faixa de $320\text{-}452^\circ\text{C}$ seria atribuído a redução de pequenas partículas de NiO (12,13). O ombro estaria associado à redução do CeO_2 superficial promovida pelo Ni metálico. O terceiro pico na faixa de $800\text{-}950^\circ\text{C}$ indica a redução do CeO_2 mássico (13).

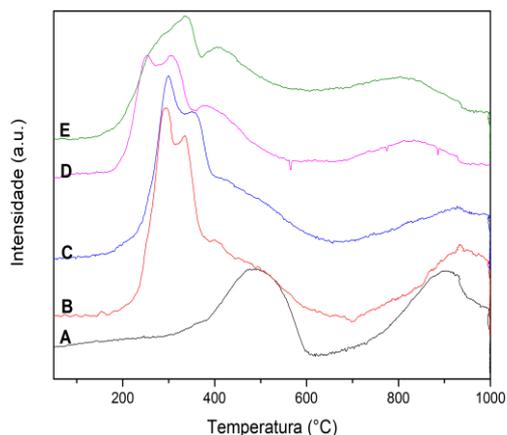


Figura 2. Perfis de TPR do suporte CeO_2 e dos catalisadores $2,5\text{Ni}/x\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ com diferentes teores de óxido de nióbio. (A) CeO_2 , (B) $2,5\text{Ni}/\text{CeO}_2$, (C) $2,5\text{Ni}/2,5\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$, (D) $2,5\text{Ni}/5\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$, (E) $2,5\text{Ni}/10\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$

Testes catalíticos

As Tabelas 1, 2 e 3 apresentam a taxa da reação de HDO do fenol e a seletividade aos produtos principais obtidas para a reação catalisada por $2,5\text{Ni}/x\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2$ com diferentes teores de Nb_2O_5 ($x = 0, 2,5, 5, 10$) após redução a diferentes temperaturas: $300, 400$ e 500°C , respectivamente.

Para todos os catalisadores estudados, independentemente do teor de Nb_2O_5 e da temperatura de redução, nas condições experimentais utilizadas ($T = 300^\circ\text{C}$; pressão atmosférica e isoconversão de fenol), os principais produtos formados na HDO do fenol foram benzeno, metano e ciclohexanona, acompanhados de ciclohexanol e cicloexano em menores quantidades

Tabela 1. Taxa de HDO e a seletividade aos produtos observadas para os catalisadores reduzidos a 300°C

Catalisadores	Taxa HDO mmol gcat ⁻¹ min ⁻¹	Seletividade		
		Benzeno	CH ₄	CHona
2,5Ni/CeO ₂	0,09	48,17	25,82	19,75
2,5Ni/2,5Nb ₂ O ₅ /CeO ₂	0,15	50,23	20,28	20,31
2,5Ni/5Nb ₂ O ₅ /CeO ₂	0,27	61,58	15,41	16,27
2,5Ni/10Nb ₂ O ₅ /CeO ₂	0,51	68,22	7,47	13,53

Tabela 2. Taxa de HDO e a seletividade aos produtos observadas para os catalisadores reduzidos a 400°C

Catalisadores	Taxa HDO mmol gcat ⁻¹ min ⁻¹	Seletividade		
		Benzeno	CH ₄	CHona
2,5Ni/CeO ₂	0,07	47,79	29,33	15,20
2,5Ni/2,5Nb ₂ O ₅ /CeO ₂	0,08	49,46	28,09	14,96
2,5Ni/5Nb ₂ O ₅ /CeO ₂	0,17	52,79	20,01	18,71
2,5Ni/10Nb ₂ O ₅ /CeO ₂	0,30	62,21	11,79	13,38

Tabela 3. Taxa de HDO e a seletividade aos produtos observadas para os catalisadores reduzidos a 500°C

Catalisadores	Taxa HDO mmol gcat ⁻¹ min ⁻¹	Seletividade		
		Benzeno	CH ₄	CHona
2,5Ni/CeO ₂	0,03	40,21	36,44	15,20
2,5Ni/2,5Nb ₂ O ₅ /CeO ₂	0,05	40,20	30,59	19,44
2,5Ni/5Nb ₂ O ₅ /CeO ₂	0,07	44,55	26,43	19,69
2,5Ni/10Nb ₂ O ₅ /CeO ₂	0,11	51,04	17,01	16,55

Os resultados mostram que a taxa da reação de HDO de todos os catalisadores foi afetada pela variação da temperatura de redução. O aumento da temperatura de redução diminuiu a taxa de reação, independente do teor de óxido de nióbio. Essa perda de atividade com aumento da temperatura de redução pode ser devida à sinterização da fase ativa e/ou ao recobrimento parcial das partículas metálicas de Ni pelo suporte parcialmente reduzido (NbOx) (4). Além disso, pode-se observar um aumento da taxa de HDO com o aumento do teor de nióbio independentemente da temperatura de redução.

De acordo com a literatura, o mecanismo de tautomerização proposto para a reação de HDO do fenol envolve três rotas reacionais (5). A rota (i) corresponde à hidrogenação da função carbonila do tautômero, resultando na formação de 2,4-ciclohexadienona, que é rapidamente desidratado a benzeno; a rota (ii) envolve hidrogenólise direta da ligação C-O, enquanto a rota (iii) corresponde à hidrogenação da ligação C=C do anel e a formação de ciclohexanona e cicloexanol.

As rotas (i e ii) são favorecidas pelos sítios oxofílicos do suporte. Barrios *et al* (10), estudando catalisadores Pd/Nb₂O₅ em condições experimentais similares às do presente trabalho, propuseram que a forte interação entre os

sítios oxofílicos (Nb⁵⁺/Nb⁴⁺) e o oxigênio da molécula de fenol reduziria a energia necessária para quebra da ligação C-O, promovendo a desoxigenação direta. Assim, o aumento da atividade e da seletividade a benzeno com o aumento do teor de óxido de nióbio, independentemente da temperatura de redução, pode ser atribuído à forte interação entre os sítios oxofílicos (cátions Nb⁵⁺/Nb⁴⁺) e o oxigênio da molécula do fenol, promovendo a desoxigenação a benzeno (3,5).

Em relação ao efeito da temperatura de redução sobre a distribuição dos produtos, os resultados mostram que a seletividade ao benzeno diminuiu com o aumento da temperatura de redução, enquanto a seletividade à ao metano aumenta.

O aumento da formação do metano, seria favorecida pelo aumento do tamanho de partícula do Ni metálico causado pela sinterização após redução à alta temperatura. De acordo com a literatura, a reação de hidrogenólise de hidrocarbonetos é favorecida em maiores tamanhos de partícula metálica.

Conclusões

Os catalisadores 2,5Ni/xNb₂O₅/CeO₂ contendo distintos teores de Nb₂O₅ (x = 0; 2,5; 5 e 10) e reduzidos a diferentes temperaturas (300,400 e 500°C) foram avaliados na reação de HDO do fenol.

Todos catalisadores apresentaram uma boa atividade quando reduzidos a 300 °C. No entanto, a atividade diminuiu com o aumento da temperatura de redução independentemente do teor de nióbio, sugerindo que o aumento da temperatura tenha favorecido a sinterização dos catalisadores diminuindo a interface Ni-NbOx.

O aumento do teor de nióbio aumentou a atividade e a seletividade a benzeno para todos os catalisadores devido à forte interação entre os sítios oxofílicos (cátions Nb⁵⁺/Nb⁴⁺) e o oxigênio da molécula do fenol e a um provável aumento da acidez dos catalisadores.

Nas condições estudadas, os principais produtos obtidos foram benzeno, metano e cicloexanona. A formação do benzeno diminuiu com a diminuição do teor de Nb₂O₅ e com o aumento da temperatura de redução, numa tendência inversa à observada para o metano. A maior formação de metano à sinterização das partículas de Ni metálico após a redução a mais altas temperaturas.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES pelo bolsa de DSc de Affolabi Abdel Aziz Tidjani.



Referências

1. D.A. Simonetti; J. Dumesic, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2009**, *51*, 441 – 484.
2. V.S. Prabhudesai; L.Gurralla; R. Vinu, *Energy Fuels* **2022**, *36*, 1155 – 1188.
3. C.A. Teles; P.M. Souza; R.C. Rabelo-Neto; A. Teran; G. Jacobs; D.E. Resasco; F.B. Noronha, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2021**, *9*, 12870 – 12884.
4. K.A. Resende, F.B. Noronha, C.E. Hori. *Renew. Energy* **2020**, *149*, 198-207.
5. C.A. Teles; R.C. Rabelo-Neto; J.R. Lima; L.V. Mattos; D.E. Resasco; F.B. Noronha, *Catal. Lett.*, **2016**, *146*, 1848 – 1857.
6. Q. Tan; G.Wang; L. Nie; A. Dins; C. Buda; J. Shabaker; D. E. Resasco, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6271 – 6283.
7. T.M. Sankaranarayanan; A. Berenguer; C. Ochoa-Hernández; I. Moreno; P. Jana; J.M. Coronado, D.P. Serrano, P. Pizarro, *Catal. Today* **2015**, *243*, 163 – 172.
8. C.A. Teles, R.C. Rabelo-Neto, G. Jacobs, B.H. Davis, D.E. Resasco, F.B. Noronha. *ChemCatChem*, **2017**, *9(14)*, 2850 – 2863.
9. P.M. Souza, R.C. Rabelo-Neto, L.E.P. Borges, G. Jacobs, B.H. Davis, D.E. Resasco, F.B. Noronha. *ACS Catalysis*. **2017**, *7*, 2058-2073.
10. A.M. Barrios; C.A. Teles; P.M. Souza; R.C. Rabelo-Neto; G. Jacobs; B.H. Davis; L.E.P. Borges, F.B. Noronha, *Catal. Today*. **2018**, *302*, 115-124.
11. F. Giordano; A. Trovarelli; C. Leitenburg; G. Dolcetti; M. Giona, *Ind Eng Chem Res* **2001**, *40*, 4828 – 4835.
12. S.C. Rood; H.B. Ahmet; A. Gomez-Ramon; L. Torrente-Murciano; T.R. Reina; S. Eslava, *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, *242*, 358–368.
13. H. Ay, D. Üner, *Appl. Catal. B: Environ.* **2015**, *179*, 128–138.
14. R. Zhou; M. Mohamedali; Y. Ren; Q. Lu; N. Mahinpey, *Appl. Catal. B: Environ.* **2022**, *316*, 121696.
15. J. Lee; Y. Xu; G.W. Huber, *Appl. Catal. B: Environ.* **2013**, *140*, 98 – 107.