Efeito da Temperatura de Redução na Estabilidade de Catalisadores Ni/SBA-15 em Hidrodesoxigenação do m-cresol

Lucas R. Francisco1,2, Camila A. Teles3, Carmen Ciotonea4, Frédéric Richard3, Sébastien Royer5,6, Raimundo C. Rabelo-Neto2, Fábio B. Noronha1,2,5\*

*1Instituto Militar de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Praça Gal. Tiburcio 80, 22290-270, Rio de Janeiro, Brasil.*

*2Instituto Nacional de Tecnologia, Divisão de Catálise, Av. Venezuela 82, Rio de Janeiro, 20081-312, Brasil.*

*3Université de Poitiers, CNRS, IC2MP- Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, UMR 7285, rue Michel Brunet, BP633, 86073 Poitiers, France.*

*4Université du Litoral Côte d’Opale, Unité de Chimie Environnemental et Interactions sur le Vivant-UCEIV, UR4492, SFR Condorcet FR CNRS 3417, 59140 Dunkerque, France.*

*5Université de Lille, CNRS, ENSCL, Centrale Lille, Université Artois, UMR 8181-UCCS-Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, F-59000 Lille, France.*

*6Université de Lille, CNRS, INRA, Centrale Lille, Université Artois, FR 2638 – IMEC – Institut Michel-Eugène Chevreul, 59000 Lille, France.*

RESUMO - Este trabalho investigou o efeito da temperatura de redução (500, 600, 700 e 800ºC) no desempenho do catalisador Ni/SBA-15 na reação de hidrodesoxigenação do m-cresol em fase gasosa à pressão atmosférica. O catalisador foi sintetizado de modo a obter partículas de níquel de 1nm, para assim reduzir reações de hidrogenólise e consequente formação de metano. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura de redução promoveu reações de hidrogenólise, aumentando a seletividade para metano, enquanto a seletividade para tolueno, produto de interesse, caiu. Isso pode estar relacionado à sinterização sofrida pelas partículas de níquel ao serem expostas a temperaturas mais extremas de redução. No entanto, este provável aumento no tamanho das nanopartículas de níquel com o aumento da temperatura de redução não influenciou no comportamento da conversão de molécula modelo em reações de estabilidade, gerando variação novamente nas seletividades para metano e tolueno.

*Palavras-chave: Bio-óleo; HDO; m-cresol; estabilidade; níquel*

ABSTRACT - This work investigated the effect of the reduction temperature (500, 600, 700 and 800ºC) on the performance of Ni/SBA-15 catalyst in the hidrodeoxygenation reaction of m-cresol at gaseous phase and atmospheric pressure. The catalyst was synthesized in order to obtain nickel particles of 1nm size to reduce hydrogenolysis reactions and consequent methane formation. The results showed that the increase in reduction temperature promoted hydrogenolysis reactions, increasing selectivity to methane, while selectivity to toluene, product of interest, has decreased. This may relate to the sintering suffered by nickel particles when exposed to more extreme reduction temperatures. However, this probable increase in size of nickel nanoparticles with increasing reduction temperature did not influence the conversion behavior of the model molecule in stability reactions, generating variation again on the selectivities of methane and toluene.

*Keywords: bio-oil; HDO; m-cresol; stability; nickel*

## Introdução

O bio-óleo produzido por pirólise rápida da biomassa lignocelulósica pode ser usado como biocombustível líquido [1]. Porém, devido ao seu elevado teor de oxigênio, ele deve sofrer um pré tratamento para a remoção de oxigênio, o que pode ser feito pelo processo de hidrodesoxigenação (HDO). Por causa da complexidade da composição química do bio-óleo, moléculas modelo como o m-cresol são usadas no estudo do mecanismo da reação para o desenvolvimento de novos catalisadores [2].

O mecanismo da reação do HDO de m-cresol depende do tipo de metal e do suporte, [1, 3]. Metais como o Ni promovem a reação de hidrogenólise, que é favorecida em partículas metálicas grandes [4]. Portanto uma estratégia para controlar o tamanho da partícula do Ni consiste no seu confinamento no interior de canais de materiais mesoporosos como a SBA-15 [5]. Entretanto, menores partículas de Ni podem ser mais difíceis de reduzir, o que também pode afetar a desoxigenação do catalisador.

Portanto, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da temperatura de redução no desempenho de Ni/SBA-15 na reação de HDO do m-cresol. Análises de MET e de XPS dos catalisadores reduzidos a diferentes temperaturas (500, 600, 700 e 800ºC) foram realizadas para estabelecer uma correlação com os resultados de atividade e seletividade da reação.

 **Tabela 1.** Resultados da reação de HDO do m-cresol para Ni/SBA-15 reduzido a diferentes temperaturas.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Tred (°C)** | **Conversão (%)** | **Taxa de HDO (mmol.g-1.min-1)** | **Seletividade (%)** |
| **C2-C5** | **CH4** | **M.C-ANO + M.C-ENO**  | **TOL** | **BZ** | **M.C-ONA** | **M.C-OL** | **FENOL** |
| **500** | 21.4 | 1.76 | 0.4 | 6.3 | 1.3 | 46.0 | 0.9 | 33.0 | 10.4 | 1.7 |
| **600** | 25.0 | 1.1 | 0.9 | 11.2 | 0.4 | 47.2 | 0.5 | 29.0 | 9.0 | 1.4 |
| **700** | 23.9 | 0.54 | 1.5 | 15.6 | 0.4 | 38.0 | 0.5 | 32.0 | 9.9 | 2.1 |
| **800** | 20.7 | 0.24 | 1.8 | 20.0 | 0.3 | 24.7 | 0.3 | 37.6 | 12.0 | 3.2 |

TOL: Tolueno; BZ: Benzeno; m-ANO: metil cicloexano; m-ENO: metil cicloexeno m-ONA: metil cicloexanona; m-OL: metil cicloexanol;

## Experimental

A SBA-15 foi preparada pelo procedimento convencional [6]. A amostra Ni/SBA-15 com 10% em peso de níquel foi preparada pelo método de Infiltração por fusão (IM) de forma a obter partículas de cerca de 1nm [7].

As amostras foram caracterizadas por ICP, fisissorção de N2, DRX, microscopia eletrônica por transmissão (antes e após reação de estabilidade), H2-TPR, XPS, TGA-MS.A reação de HDO de m-cresol foi realizada em um reator de leito fixo em fase gasosa, em pressão atmosférica de H2 e 300°C. Os catalisadores foram previamente reduzidos in situ com 60mL/min de H2 puro, a 500, 600, 700 e 800ºC por 1h. A mistura reacional foi obtida passando H2 em um saturador contendo m-cresol, numa temperatura específica de forma a atingir uma razão molar H2/m-cresol = 60. Todos os compostos foram devidamente calibrados, com os produtos sendo analisados e identificados por um cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massas utilizando uma coluna capilar HP-Innowax e detector FID.

## Resultados e Discussão

A taxa, conversão e a distribuição dos produtos obtidos em HDO do m-cresol em isoconversão são apresentadas na Tabela 1. A taxa de HDO do m-cresol diminuiu cerca 7 vezes à medida que a temperatura de redução aumentou de 500ºC (1,76mmol.g-1.min-1) para 800ºC (0,24mmol.g-1.min-1). A distribuição de produtos também foi fortemente afetada pela temperatura de redução, levando ao aumento na seletividade para o metano de 6,3 para 20%, enquanto a seletividade para tolueno caiu de 46 para 24,7 % (Figura 1).



**Figura 1.** Variação das seletividades para metano e tolueno e da taxa em função da temperatura de redução para Ni/SBA-15.

As análises de MET revelaram uma sinterização das partículas de Ni com o aumento da temperatura de redução, que aumentaram de 1 para 2 nm. Por outro lado, as medidas de XPS mostraram uma maior fração de Ni metálico após redução a maiores temperaturas. Estes resultados mostram que a atividade e seletividade para a reação de HDO do m-cresol são influenciadas principalmente pelo tamanho de partícula [4].

A estabilidade de Ni/SBA-15 nas 4 condições estudadas foi analisada em reações com 6h de duração, comparando os resultados em função do tempo de reação. O perfil de desativação foi semelhante para os 4 cenários, com forte queda na conversão de m-cresol nas primeiras três horas, com aparente estabilização em seguida (em cerca de 70% de conversão).

Reduzindo o material a 500ºC, há uma predominância de tolueno (cerca de 70% de seletividade), com pouca formação de metano (cerca de 20%). Com o aumento gradual da temperatura de redução esse cenário é lentamente invertido, com a seletividade para metano atingindo um máximo de 50% e a para tolueno um mínimo de 30% quando Ni/SBA-15 é reduzido a 800ºC.

Este resultado sugere que, em maiores temperaturas de redução, o catalisador sofre sinterização de suas partículas de níquel, uma vez que maiores partículas metálicas promovem reações de hidrogenólise, com maiores seletividades para metano e menores para tolueno, produto desoxigenado de interesse [4]. No entanto, mesmo com esta sinterização, as nanopartículas de Ni permanecem confinadas nos mesoporos da estrutura da SBA-15, o que justificaria o catalisador apresentar perdas semelhantes de atividade em reações de longa duração, mesmo tendo sido submetidos a condições operacionais mais extremas.

## Conclusões

Os resultados mostraram que a temperatura de redução prévia do catalisador Ni/SBA-15 desempenha um papel fundamental no seu desempenho na reação de HDO do m-cresol. O aumento da temperatura de redução levou a uma menor atividade e maior seletividade para metano. Estes resultados estão de acordo com o aumento do tamanho de partícula do Ni metálico, que favorece a reação de hidrogenólise.

O aumento da temperatura de redução não influenciou na estabilidade do catalisador, uma vez que, nas quatro temperaturas empregadas, a queda de conversão foi a mesma. Isto pode indicar que, mesmo com o aumento das partículas de níquel observadas com o emprego de maiores temperaturas de redução, elas ainda se mantém encapsuladas nos mesoporos da SBA-15, estando mais estabilizadas e com os sítios ativos disponíveis.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e ao programa CAPES (código 001) – COFECUB (88881.142911/2017-01), à FAPERJ (E26/202.783/2017) e ao CNPq (303667/2018-4; 305046/2015-2; 302469/2020-6) pelo apoio financeiro. Também agradecem ao projeto PYRODEOX, garantido pelo ANR (ANR-21-CE43-0006), à European Union (ERDF) e à “Région Nouvelle Aquitaine”. Também ao apoio do Chevreul Institute, através do projeto ARCHI-CM, financiado pelo “Ministère de l’Enseignement Supérieur de la Recherche et de l’Innovation”, e ao Métropole Européenne de Lille. Esse estudo também foi apoiado pelo governo francês através do Programa Investissement d'Avenir (ISITE ULNE / ANR-16-IDEX-0004 ULNE) e projeto CatBioInnov (Métropole Européen de Lille (MEL) e Region Hauts-de-France).

## Referências

1. C. Chen; G. Chen; F. Yang; H. Wang; J. Han; Q. Ge; X. Zhu. *Chemical Engineering Science*. 135, 145 (2015).
2. C. A. Teles; P. M. De Souza; R. C. Rabelo-Neto; A. Teran; G. Jacobs; D. E. Resasco; F. B. Noronha. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 9, 12870 (2021).
3. C. A. Teles; R. C. Rabelo-Neto; J. R. De Lima; L. V. Mattos; D. E. Resasco; F. B. Noronha. *Catalysis Letters.* 146, 1848 (2016).
4. F. Yang; D. Liu; Y. Zhao; H.Wang; J. Han; Q. Ge; X. Zhu. *ACS Catalysis.* 8, 1672 (2018).
5. S. H. Gage; J. Engelhardt; M. J. Menart; C. Ngo; G. J. Leong; Y. Ji; B. G. Trewyn; S. Pylypenko; R. M. Richards. *ACS Omega.* 3, 7681 (2018).
6. A. Ungureanu; B. Dragoi; V. Hulea; T. Cacciaguerra; D. Meloni; V. Solinas; E. Dumitriu. *Microporous and Mesoporous Materials.* 163, 51 (2012).
7. C. Ciotonea; B. Dragoi; A. Ungureanu; C. Catrinescu; S. Petit; H. Alamdari; E. Marceau; E. Dumitriu; S. Royer; *Catal. Sci. Technol.* 7, 5448 (2017).