Efeito do suporte e do tamanho de partícula na conversão de fenetoxibenzeno

Raphaela Azevedo Rafael1, Robert Wojcieszak1, Eric Marceau1, Fabio Bellot Noronha1,2 \*

1University of Lille, CNRS, Centrale Lille, University of Artois, UMR 8181—UCCS—Unité de Catalyse et Chimiedu Solide, F-59000 Lille, France

2.Instituto Nacional de Tecnologia, divisão de catálise, Av. Venezuela 82, Rio de Janeiro, 20081-312, Brasil.

\**Fabio.bellot@int.gov.br*

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho investiga o papel do suporte e do tamanho das partículas metálicas no desempenho de catalisadores à base de Pd para a hidroconversão do fenetóxibenzeno (FEB) em fase líquida.Os catalisadores à base de Pd foram sintetizados em TiO2 e Nb2O5, por impregnação ao ponto úmido (tamanho de partícula >4 nm) e por imobilização (tamanho de partícula <4 nm). Os resultados mostraram que a conversão de FEBsó ocorreu na presença de sítios de ácidos de Brönsted (BAS). Catalisadores com partículas grandes favoreceram a hidrogenólise da ligação C-O do FEB, enquanto partículas pequenas levaram a hidrogenação dos anéis aromáticos do FEB. Além disso, a formação de cicloexano foi favorecida quando os BAS estavam envolvidos. Esses resultados enfatizam a importância do equilíbrio entre o tamanho da partícula e a acidez do suporte para a produção de ciclo-alcanos a partir de éteres de arila.

*Palavras-chave: Hidrodesoxigenação, fenetoxibenzeno, lignina.*

ABSTRACT - This work investigates the role of support and metal particle size on the performance of Pd-based catalysts for the hydroconversion of phenethoxybenzene (FEB) in liquid phase. Pd-based catalysts were synthesized on TiO2 and Nb2O5, by incipient wetness impregnation (particle size >4 nm) and by immobilization (particle size <4 nm). The results showed that the conversion of FEB only occurred in the presence of Brönsted acid sites (BAS). Catalysts with large particles size favored the hydrogenolysis of the C-O bond of the FEB, while small particles led to hydrogenation of the aromatic rings of the FEB. Moreover, cyclohexane was favored when BAS were involved. These results emphasize the importance of the balance between particle size and support acidity for the production of cycloalkanes from aryl ethers.

*Keywords:Hydrodeoxygenation, phenethoxybenzene, lignin*

## Introdução

O bio-óleo produzido através da pirólise rápida da biomassa lignocelulósica vem sendo considerado uma fonte potencial para a substituição de combustíveis fósseis (1). Entretanto, em razão da sua baixa qualidade, causada principalmente pelo seu alto teor de oxigênio, é fundamental o desenvolvimento de tecnologias de beneficiamento que possibilitem seu uso direto como combustível (2).

A hidrodesoxigenação, que tem por objetivo a remoção do oxigênio para produzir hidrocarbonetos utilizando um catalisador e uma fonte de hidrogênio, vem sendo considerada um dos processos mais promissores para melhorar a qualidade do bio-óleo (3-5). Porém, devido à grande variedade de compostos presentes no bio-óleo, moléculas modelo são frequentemente utilizadas para o estudo dessas reações.

A conversão de fenetoxibenzeno (FEB), molécula representativa da ligação éter -O-5, vem sendo muito estudada na literatura (6-9) por ser a principal ligação de C-O presente na estrutura da lignina. Porém, a relação entre o tamanho das partículas metálicas e acidez do suportecom a atividade de desoxigenação ainda não foi estudada.

Nesse sentido, o presente trabalho tem por objetivo investigar o efeito do tipo do suporte, assim como, do tamanho da partícula de Pd nas reações de conversão do FEB. Para isso catalisadores suportados em TiO2 e Nb2O5 foram sintetizados por duas metodologias diferentes: impregnação ao ponto úmido e imobilização.

## Experimental

*Preparo dos catalisadores*

*Preparo de catalisadores por impregnação ao ponto úmido*

TiO2comercial (P25, Sigma Aldrich) e Nb2O5 foram usados como suportes. Nb2O5 foi obtido pela calcinação do ácido nióbico (CBMM) em mufla a 400 °C (2 °C min-1) por 3 horas. Os catalisadores foram preparados pela impregnação úmida dos suportes usando uma solução aquosa de nitrato de paládio (Pd(NO3)2.xH2O, Alfa Aesar) com volume apropriado para garantir que todos os catalisadores tivessem 2 wt % de Pd. Ao final da impregnação, as amostras foram secas em estufa a 100 °C por 12h e calcinadas em mufla a 400 °C (2 °C min-1) por 3h. Esses catalisadores foram denominados Pd/TiO2-imp e Pd/Nb2O5-imp.

*Preparo de catalisadores por imobilização*

TiO2 (P25, Sigma Aldrich) e Nb2O5 também foram escolhidos para o preparo de catalisadores suportados a base de paládio por imobilização. Nb2O5 foi obtida como descrito no item anterior. Para esses catalisadores, 0,094 mmol de tetracloropaladato (II) de potássio (98 % Pd, Sigma Aldrich) e 0.7 mL de uma solução contento 2% de álcool poli vinílico (Sigma Aldrich, Mw:9.000-10.000, 80% hidrolisado) foram adicionados a 800 mL de água deionizada e a solução foi magneticamente agitada por 10 min. Em seguida, 4,7 mL de uma solução 0,1 M de borohidreto de sódio (Sigma-Aldrich) foram adicionados à mistura. Depois de 30 minutos, 990 mg do suporte foram adicionados e o pH da solução foi ajustado para 2 pela adição de H2SO4. A mistura foi agitada magneticamente por 2 horas. Ao final, o catalisador foi filtrado, lavado com 400 mL de água deionizada e seco em mufla por 3h. Os catalisadores sintetizados por esse método possuem 1 wt% de Pd e foram denominados: Pd/TiO2-sol e Pd/Nb2O5-sol

*Caracterização*

O teor de Pd dos catalisadores foi determinado por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado em um aparelho 720-ES ICP-OES (Agilent). A área específica de cada amostra foi medida por fisissorção de N2 usando um equipamento ASAP 2020 (Micromeritics). Todas as áreas foram calculadas pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET). A distribuição de tamanho de partícula de Pd foi medida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Antes das análises de TEM, os catalisadores impregnados foram previamente reduzidos com uma mistura de 5% de H2 em Ar (50 mL min-1) a 500 °C (5 °C min -1) e passivadas a temperatura ambiente em uma mistura de 5 % O2/N2 (30 mL min-1). A natureza e quantidade de sítios ácidos foram determinados por espectroscopia na região do infravermelho utilizando o equipamento Thermos Nicolet Protege 460 equipado com detector MCT.

*Hidrodesoxigenação do fenetoxibenzeno*

As reações foram realizadas em reator Parr equipado com agitador magnético a 230 °C e 18 bar de H2. Antes de cada teste, os catalisadores impregnados foram reduzidos sob 30 bar de H2, (50 mL.min-1) a 400 °C. Para cada teste, 15 mL da mistura reacional contendo fenetoxibenzeno (62 mmol. L-1)em decalina (15 mL) foram adicionados ao reator com a quantidade desejada de catalisador. Após reação, os produtos foram analisados em cromatógrafo gasoso equipado com coluna CP-WAX 52 CB e identificados por espectrometria de massas.

## Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta os principais resultados de caracterização realizados para os materiais sintetizados. Para todos os catalisadores, os teores de paládio encontrados estão próximos aos valores nominais, 2 wt.% para os catalisadores impregnados e 1 wt.% para os catalisadores preparados via imobilização. Com relação ao tamanho de partícula, os catalisadores impregnados apresentaram maior tamanho de partícula (> 6 nm) que os catalisadores imobilizados (< 3 nm). A concentração dos sítios ácidos de Lewis e Brönsted foi medida por espectroscopia na região do infravermelho através da adsorção de piridina. Os catalisadores suportados em titânia apresentaram apenas sítios ácidos de Lewis enquanto os catalisadores suportados em niobia apresentaram sítios ácidos de Lewis e Brönsted.

**Tabela 1.** Teores de Pd, área específica, tamanho de partícula e acidez dos catalisadores à base de paládio.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  | Acidez (mmol.g-1)[c] |
|  | Pd [a](wt. %) | BET (m2g-1) | Dp [b] (nm) | Lewis | Brönsted |
| Pd/TiO2-imp | 2,0 | 45 | 9,0 | 0 | 71 |
| Pd/Nb2O5-imp | 1,9 | 66 | 6,8 | 13 | 60 |
| Pd/TiO2-sol | 0,9 | 56 | 3,4 | 0 | 76 |
| Pd/Nb2O5-sol | 0,9 | 99 | 2,0 | 82 | 22 |

[a] Medida realizada por ICP

[b] Valor estimado por TEM

[c] Determinado por adsorção de piridina (FTIR)

Não foi observada reação no teste em branco sem catalisador e nem em presença de TiO2. Quando Nb2O5 foi usado, 16 % do FEB foi convertido em etilbenzeno, phenol, ciclohexiletanol e produtos alquilados oxigenados (2 e 4-fenetilfenol - FEB). Esses resultados revelam que somente o suporte com sítios ácidos de Brönsted foram ativos para a conversão de FEB nas condições de reação utilizadas.

A conversão do FEB em fenol e etilbenzeno foi reportada por Guan et al. (10) em presença de *n*-decano e Nb2O5 como suporte (260 °C, 10 bar H2). Porém, a formação de outros produtos não foi observada pelos autores. Ainda de acordo com a literatura (7,11), a formação dos compostos 2 e 4-FEBocorre através de reações de transalquilação catalisada por sítios ácidos. A quebra da ligação C-O acontece quando prótons H+ estão presentes no meio, produzindo fenol e 2-feniletila como intermediários. Então, fenol pode ser atacado pelo 2-feniletila in orto, meta ou para originando 2, 3 e 4-fenetilfenol.

Em presença de paládio, etilbenzeno e fenol foram produzidos majoritariamente sobre todos os catalisadores impregnados, indicando que as partículas de metal também são ativas para a quebra da ligação -O-4 por hidrogenólise. Depois da quebra, etilbenzeno foi hidrogenado a etil cicloexano sob Pd/TiO2-imp, enquanto fenol foi hidrogenado a cicloexanona/cicloexanol. Cicloexanol foi então desidratado a cicloexano em presença dos catalisadores: Pd/TiO2-imp e Pd/Nb2O5-imp. Além disso, 2 and 4-FEB também foram observados em ambos os materiais em pequenas quantidades.

Com relação aos catalisadores imobilizados, em baixas conversões, os principais produtos formados, em ambos os casos foram 2-ciclohexiloxietilbenzeno (2COEB) e 2-ciclohexiletoxibenzeno (2CEB) produzidos pela hidrogenação parcial dos anéis aromáticos do FEB.

Diferente dos catalisadores impregnados Pd/TiO2-imp e Pd/Nb2O5-imp, que apresentaram um tamanho de partícula de 9,0 e 6,8 nm, respectivamente, o menor tamanho de partícula observado para os catalisadores imobilizados Pd/TiO2-sol (3.4 nm) e Pd/Nb2O5-sol (2.0 nm) favoreceu a hidrogenação dos anéis aromáticos do FEB ao invés da hidrogenólise da ligação C-O (Figura 1).



**Figura 1.** Esquema reacional representando os principais produtos formados em presença de paládio, em baixa conversão.

Para Pd/TiO2-sol (Figura 2A), conforme a conversão de FEB aumenta, o rendimento de 2COEB e 2CEB aumenta progressivamente. Quando FEB é completamente convertido, 2-ciclohexiletoxicicloexano - 2CEC, formado pela hidrogenação completa dos anéis aromáticos do FEB se torna o principal produto da reação.

Em presença de Pd/Nb2O5-sol (Figura 2B), à medida que a conversão de FEB aumenta de 33 para 66 %, o rendimento para etilbenzeno, ciclohexanona, 2COEB e 2CEB aumenta, indicando que a hidrogenólise da ligação -O-5 e a hidrogenação dos anéis aromáticos de FEB acontecem ao mesmo tempo, de forma mais balanceada comparado ao Pd/TiO2-sol.Acima de 66 %, o rendimento dos produtos gerados através da hidrogenação do anel diminui, enquanto o rendimento dos produtos formados por hidrogenólise (etilciclohexano/cicloexano) aumentam consideravelmente.

Portanto, os resultados indicam que a presença de sítios ácidos de Brönsted afetam significantemente a conversão de FEB e a formação de cicloexano.



**Figura 2.** Distribuição de produto em função da conversão de FEB. (a) Pd/TiO2-sol, (b) Pd/Nb2O5-sol. Produtos: 2COEB - 2-ciclohexiloxietilbenzeno; 2CEB - 2-ciclohexiletoxibenzeno; 2CEC - 2-(cyclohexylethoxy) cyclohexane. Condição reacional: 230 °C, 18 bar H2, 3h.

## Conclusão

Com base nos resultados obtidos foi possível observar que a conversão do FEB foi fortemente afetada pelo suporte assim como pelo tamanho de partícula de Pd. A conversão do FEB se deu apenas em presença de sítios ácidos de Brönsted. A presença de pequenas partículas de Pd não favoreceu a hidrogenólise da ligação C-O, e assim, a formação dos produtos alquilados oxigenados não ocorreu em ambos os suportes (TiO2 e Nb2O5). Entretanto, em presença de sítios ácidos de Brönsted e pequenas partículas de Pd, a hidrogenólise se tornou mais preponderante e cicloexano foi formado em maior quantidade.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao governo francês, que por meio do programa “Investissement d’Avenir” gerenciado pela AgenceNationale de laRecherche, CNRS, MétropoleEuropéen de Lille (MEL) and RegionHauts-de-France financiou o projeto “CatBioInnov”. Os autores também agradecem àJoelleThuriot pelas análises de ICP, Ahmed Addad pelas imagens de TEM e Jean-Charles Morin pela análise de FTIR. Fábio Bellot Noronha também gostaria de agradecer a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ - E-26/202.783/2017; 200.966/2021), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq—303667/2018-4; 305046/2015-2; 302469/2020-6; 310116/2019-82) pelo suporte financeiro.

## Referências

1. M. Zaheer and R. Kempe. ACS Catal. **2015**, 5 (3), 1675–1684.
2. M. Patel and A. Kumar. Renew. Sust. Energ. Rev. **2016**, 58, 1293–1307.
3. S. De, B. Saha, and R. Luque. Bioresour. Technol. **2015**, 178, 108–118.
4. A.S. Ouedraogo and P.R. Bhoi. J. Clean. Prod. **2020**, 253, 119957.
5. X. Han, Y. Guo, X. Liu, Q. Xia, and Y. Wang. Catal. Today **2019**, 319, 2–13.
6. J. He, C. Zhao and J.A. Lercher. J. Am. Chem. Soc. **2012**, 134 (51), 20768–20775.
7. Z. Luo and C. Zhao. Catal. Sci. Technol. **2016**, 6 (10), 3476–3484.
8. Q. Song, J. Cai, J. Zhang, W. Yu, F. Wang, and J. Xu. Chinese J. Catal. **2013**, 34 (4), 651–658.
9. W. Song, W. Lai, Y. Lian, X. Jiang, and W. Yang. Fuel **2020**, 263, 116705.
10. W. Guan, X. Chen, H. Hu, C.-W Tsang, J. Zhang, C. S. K. Lin, and C. Liang. Fuel Process. Technol. **2020**, 203, 106392.
11. Z. Luo, Y. Wang, M. He, and C. Zhao. Green Chem. **2016**, 18 (2), 433–441.