



Síntese, caracterização e avaliação do desempenho do catalisador Ni/Nb₂O₅ nas reações de hidrogenação e hidrodessoxigenação de furfural em fase líquida

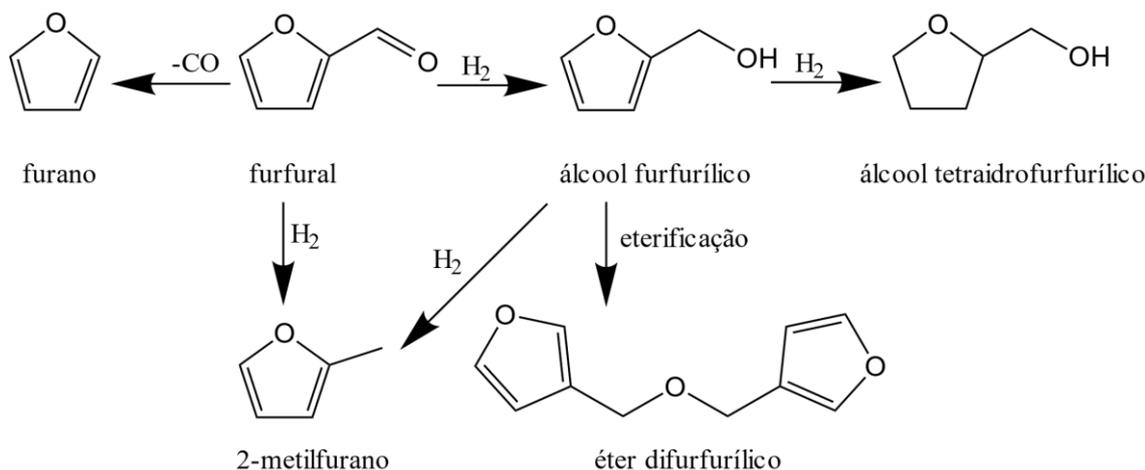
Eduarda Caroline Duarte Amatte Coelho, Mayra Martinelli Costa, Silvia Fernanda Moya e Raphael Soeiro Suppino.

Laboratório de Engenharia de Processos Catalíticos e Biorrefinarias (LEPCatBior), Departamento de Processos (DEPro), Faculdade de Engenharia Química (FEQ).

INTRODUÇÃO

A biomassa lignocelulósica é um recurso renovável e de baixo custo, por isso se apresenta como uma alternativa vantajosa para a diversificação da matriz energética mundial e obtenção de produtos químicos. O furfural é um composto altamente versátil e destaca-se como um dos produtos de maior valor agregado provenientes da biomassa [1]. Conforme representado na Figura 1, o álcool furfurílico e o 2-metilfurano são produtos da hidrogenação e hidrodessoxigenação do furfural, respectivamente, e ambos possuem grande diversidade de aplicações [1,2]. Estudos recentes mostram que catalisadores de Ni apresentaram bom desempenho na hidrogenação e hidrodessoxigenação de furfural [3,4]. Quanto à nióbia (Nb₂O₅), é um sólido extremamente abundante no Brasil [5] e como suporte catalítico pode apresentar elevada área superficial específica e porosidade, além de possuir acidez natural, o que pode favorecer a diversificação das rotas reacionais [6].

Figura 1 – Produtos derivados do furfural com potencial de obtenção nesta pesquisa.



OBJETIVOS

O objetivo geral deste projeto foi avaliar o desempenho de catalisadores de Ni suportado em Nb_2O_5 nas reações de hidrogenação e hidrodessoxigenação de furfural em fase líquida. Os objetivos específicos foram sintetizar e reduzir os catalisadores, correlacionar seu desempenho em reação com suas características físico-químicas segundo as análises de caracterização, e avaliar o efeito do teor metálico e da acidez do suporte para o resultado final.

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia foi baseada no trabalho de Suppino et al. [7]. Ácido nióbbico ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), fornecido pela CBMM, foi calcinado a 400°C por 4 h, para obtenção do suporte Nb_2O_5 . Catalisadores com teor mássico de 5, 10, 15 e 20% Ni foram sintetizados através do método de impregnação úmida, e reduzidos sob fluxo de H_2 a 400°C , por 3 h. As reações foram conduzidas em fase líquida, em um reator Parr do tipo *slurry*, na temperatura de 150°C , pressão de H_2 de 5 MPa e agitação de 1000 rpm. A concentração inicial de furfural foi de 1,5 mol/L, e foram adicionados ao meio reacional 2-propanol (solvente) e heptano (padrão interno para cromatografia). A quantificação foi feita por cromatografia a gás (CG) e as alíquotas finais também foram analisadas por CG-MS. Tanto o suporte como os catalisadores foram submetidos às seguintes análises de caracterização: fisissorção de N_2 a 77 K (métodos BET e BJH), EDS, DRX, TPR, TPD- NH_3 e XPS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 contém os resultados de caracterização dos materiais. A análise de EDS confirmou que o teor metálico desejado em cada catalisador foi alcançado. A temperatura de calcinação (400°C) permitiu a síntese de um suporte com baixo grau de cristalinidade (Figura 2) e alta área superficial específica, e tais características também estão presentes nos catalisadores. Entretanto, o aumento do teor de Ni favoreceu a aglomeração das partículas, levando à formação de cristalitos com maior tamanho médio, que bloquearam os poros de menor diâmetro, tendo como reflexo a redução gradual da área superficial específica. Esse efeito foi mais pronunciado no sólido 15% Ni/ Nb_2O_5 .

Nas análises de TPR (Figura 2), todos os catalisadores apresentaram um consumo de H_2 muito inferior ao nominal ($17 \mu\text{mol H}_2/\text{mg Ni}$ para $\text{Ni}(\text{OH})_2$ e NiO). De fato, os difratogramas confirmaram a presença de Ni metálico. Os perfis de TPR revelaram um pico próximo a 170°C , e o perfil referente ao sólido 20% Ni/ Nb_2O_5 mostrou um segundo pico, em 252°C . Estes resultados estão correlacionados aos espectros de XPS (Figura 3), que sugerem a presença de Ni^0 e NiO na superfície dos catalisadores, além da presença de Ni_2O_3 para o catalisador de 20% Ni, uma espécie mais difícil de ser reduzida em comparação ao NiO .

Os resultados de TPD-NH₃ confirmaram que a acidez do suporte foi mantida nos catalisadores de Ni, pois os valores de densidade de sítios ácidos foram próximos para todos os sólidos (Tabela 1). Nota-se nos perfis de TPD (Figura 4) que o aumento do teor metálico favoreceu o aparecimento de um pico indicativo de sítios ácidos fortes, mais acentuado para o sólido 20% Ni/Nb₂O₅.

Tabela 1 – Resultados de caracterização do suporte e dos catalisadores de Ni/Nb₂O₅

Material	% Ni (m/m)	Área superficial específica (m ² /g)	Diâmetro médio dos poros (Å)	Tamanho médio de cristalito (nm)	Densidade de sítios ácidos (μmol NH ₃ /m ²)	Consumo de H ₂ (μmol H ₂ /mg Ni)
Nb ₂ O ₅	-	126	57	-	5,4	n/a
5% Ni/Nb ₂ O ₅	4,8	111	67	17	5,6	0,905
10% Ni/Nb ₂ O ₅	9,9	104	70	18	6,5	0,919
15% Ni/Nb ₂ O ₅	14,1	89	75	32	6,7	0,369
20% Ni/Nb ₂ O ₅	22,6	87	73	26	6,7	1,468

Figura 2 – Resultados de DRX e perfis de TPR do suporte e dos catalisadores de Ni/Nb₂O₅.

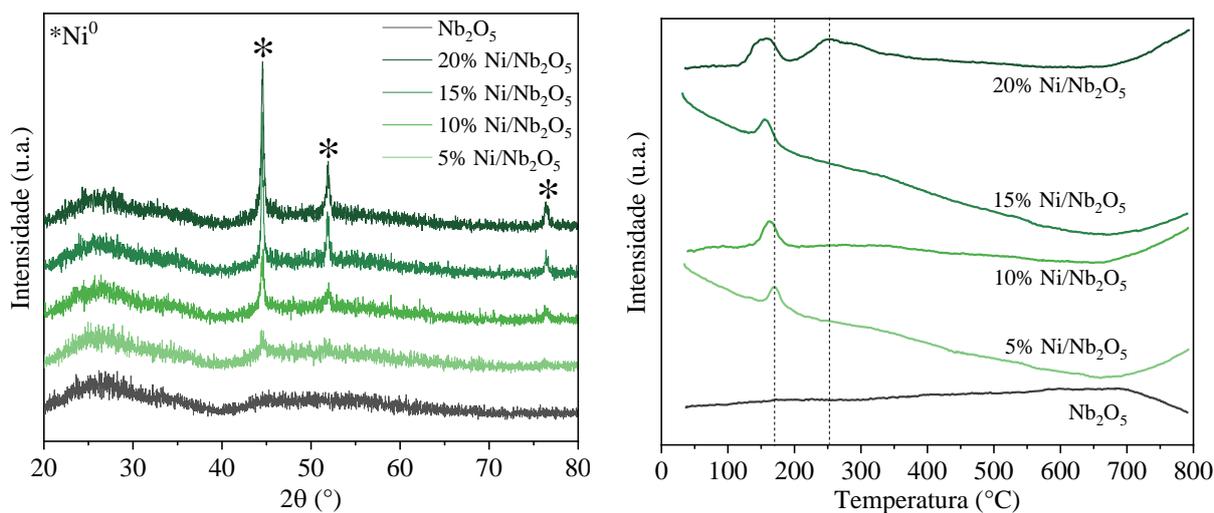
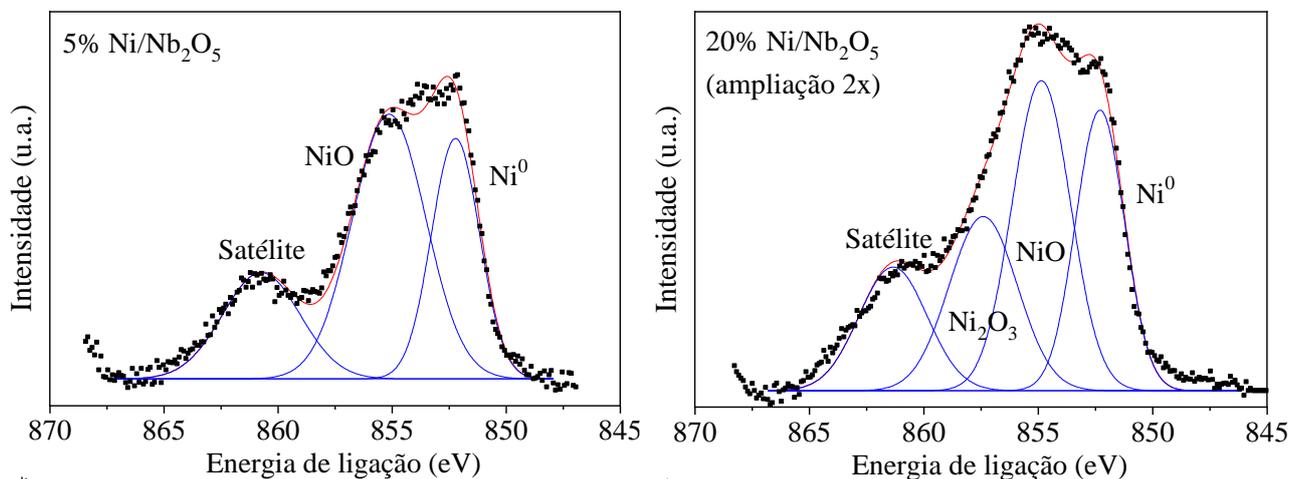


Figura 3 – Espectro de XPS da camada 2p_{3/2} de Ni referente aos catalisadores de 5 e 20% Ni/Nb₂O₅ (os espectros dos catalisadores de 10 e 15% Ni são similares ao de 5% Ni).



Observando os resultados de reação (Figura 4, Tabela 2), o aumento do teor de Ni mostrou-se favorável à atividade catalítica, visto que os valores de conversão de furfural (X) e taxa inicial de reação (r_0) aumentaram. Contudo, isso não se demonstrou verdade para o catalisador 15% Ni/Nb₂O₅, que teve sua atividade prejudicada por ter sofrido um bloqueio de poros mais significativo, como indicaram os resultados de caracterização, prejudicando a dispersão e o acesso aos sítios ativos.

Em termos de seletividade (S), o produto principal obtido foi o álcool furfurílico, salvo no caso do sólido 20% Ni/Nb₂O₅. O aumento do teor metálico usualmente leva à diversificação das rotas reacionais, e no caso deste sólido, não se pode descartar a contribuição da acidez, já que seu perfil de TPD-NH₃ sugere a presença mais acentuada de sítios de maior força.

Em termos de rendimento de álcool furfurílico (R), observa-se que todos os catalisadores forneceram resultados similares. Assim, conclui-se que elevar o teor metálico não é necessariamente uma vantagem nesse sistema reacional. Comparando-se os resultados obtidos com estudos prévios [3,8,9], os catalisadores de Ni/Nb₂O₅ forneceram conversões intermediárias e, quando em baixos teores de Ni, demonstraram ser alternativas viáveis para a produção de álcool furfurílico.

Não foi verificada a presença de furano, álcool tetraidrofurfurílico ou 2-metilfurano em nenhuma das reações. Ao contrário do esperado, a presença de sítios ácidos não favoreceu a reação de hidredesoxigenação, mas sim a de eterificação de álcool furfurílico, originando éter difurfurílico, identificado em todas as reações pelos resultados de CG-MS (exemplo na Figura 5). Muito utilizado na indústria alimentícia e atualmente sintetizado por uma rota pouco favorável em termos ambientais [10], esse composto não se encontra comercialmente acessível para fins cromatográficos [1].

Figura 4 – Perfis de TPD para o suporte e catalisadores, e desempenho catalítico em termos de conversão de furfural (X) e seletividade a álcool furfurílico (S), com os sólidos de Ni/Nb₂O₅.

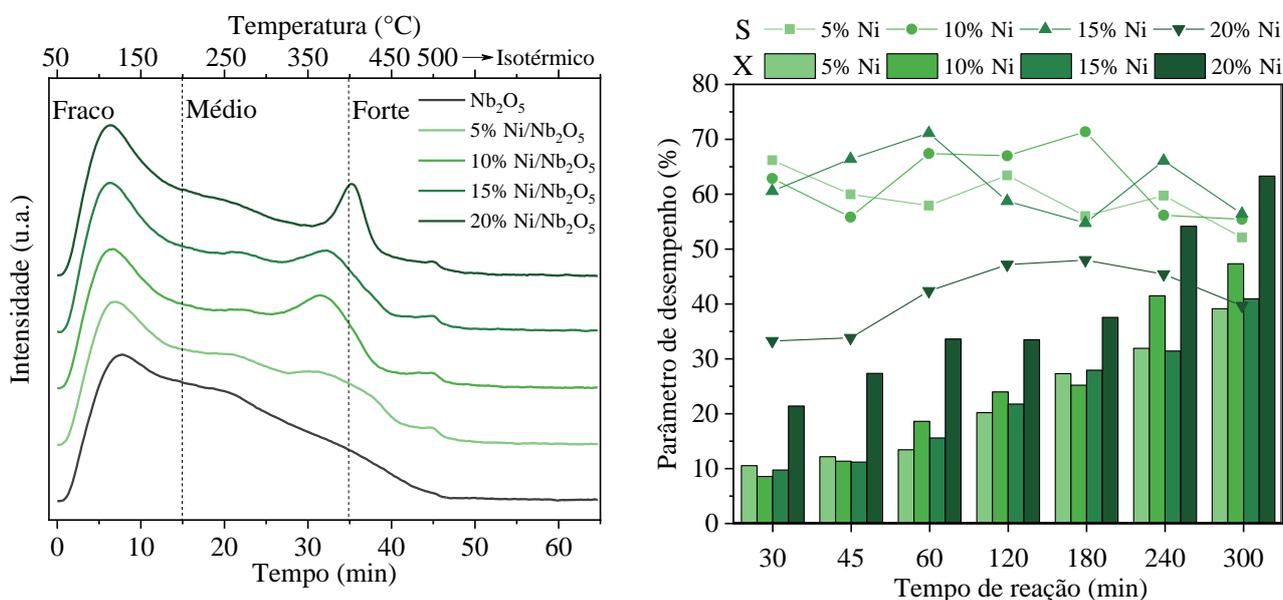
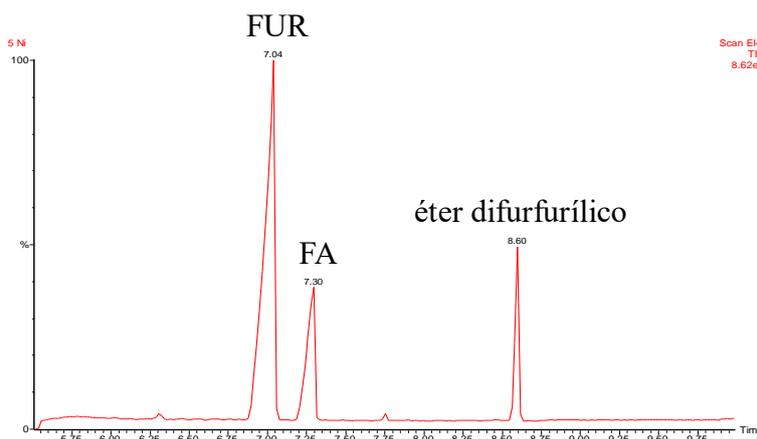


Tabela 2 – Desempenho dos catalisadores de Ni/Nb₂O₅ ao final das 5 horas de reação

Material	X (%)	S (%)	R (%)	r ₀ (mmol/L.min.g _{cat})
5% Ni/Nb ₂ O ₅	39	52	20	4,8
10% Ni/Nb ₂ O ₅	47	55	26	16,5
15% Ni/Nb ₂ O ₅	41	56	23	9,6
20% Ni/Nb ₂ O ₅	63	40	25	20,2

Figura 5 - Resultado de CG-MS do meio reacional ao final de 5 horas, em reação com o catalisador 5% Ni/Nb₂O₅ (os cromatogramas dos demais catalisadores de Ni são similares).



CONCLUSÃO

Os catalisadores de Ni/Nb₂O₅ tiveram um desempenho satisfatório na reação de conversão de furfural a álcool furfurílico, porém o aumento do teor metálico prejudicou a atividade, principalmente no caso do catalisador de 15% Ni. A acidez advinda do suporte tornou os catalisadores bifuncionais, e mostrou-se favorável à formação de éter difurfurílico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] O'Driscoll, J.J. Leahy, T. Curtin, *Catal. Today* 279 (2017) 194–201.
- [2] A. Banerjee, S.H. Mushrif, *J. Phys. Chem. C* 122 (2018) 18383–18394.
- [3] Z. Zhang, K. Sun, Y. Ma, Q. Liu, Q. Li, S. Zhang, Y. Wang, Q. Liu, D. Dong, X. Hu, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 4510–4514.
- [4] Y. Yang, J. Ma, X. Jia, Z. Du, Y. Duan, J. Xu, *RSC Adv.* 6 (2016) 51221–51228.
- [5] O.F. Lopes, V.R. de Mendonça, F.B.F. Silva, E.C. Paris, C. Ribeiro, O.F. Lopes, V.R. de Mendonça, F.B.F. Silva, E.C. Paris, C. Ribeiro, *Quim. Nova* 38 (2014) 106–117.
- [6] I. Nowak, M. Ziolk, *Chem. Rev.* 99 (1999) 3603–3624.
- [7] R.S. Suppino, R. Landers, A.J.G. Cobo, *Appl. Catal. A Gen.* 525 (2016) 41–49.
- [8] S. Sitthisa, D. Resasco, *Catal. Letters* 141 (2011) 784–791.
- [9] W. Gong, C. Chen, H. Wang, R. Fan, H. Zhang, G. Wang, H. Zhao, *Chinese Chem. Lett.* 29 (2018) 1617–1620.
- [10] S. Yang, Y. Hao, J. Wang, H. Wang, Y. Zheng, H. Tian, *Sci. Rep.* 7 (2017) 17–22.