

Catalisadores baseados em níquel e gálio para a desidrogenação do etilbenzeno com dióxido de carbono

Luan de Andrade Franzon^{1*}, Dafne Duarte de Lima¹, Lucas Capello¹, Bruno Melo¹, Francieli Mayer¹, Fabrício Faita², Maria do Carmo Rangel¹

¹Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP: 90650-001, Porto Alegre - RS, Brasil

²Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP: 90650-001, Porto Alegre - RS, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO - A urgência em mitigar o aquecimento global impulsiona o desenvolvimento de processos que convertam dióxido de carbono atmosférico em produtos químicos de alto valor agregado. A desidrogenação de etilbenzeno mediada por dióxido de carbono destaca-se como rota sustentável, integrando redução de emissões e geração de monóxido de carbono e compostos aromáticos (estireno, tolueno). Neste estudo, precursores bimetálicos de níquel e gálio (Ga/Ni (molar): 0,01, 0,02 e 0,04) foram sintetizados e calcinados para originar óxidos mistos, que foram caracterizados e avaliados cataliticamente na reação, a 600 °C. No caso do sólido mais rico em gálio, obteve-se óxido de níquel (NiO) e óxido de gálio (Ga₂O₃) mas nas demais amostras não se detectou o óxido de gálio. A presença do gálio diminuiu a velocidade de redução do níquel mas aumentou a área superficial específica do óxido de níquel e facilitou sua redução, diminuindo a temperatura de redução. A amostra com Ga-Ni= 0,02 levou a elevadas conversões de etilbenzeno de cerca de 80%, mostrando que os catalisadores são promissores para a reação. Esses resultados evidenciam que a composição Ga-Ni, ajustada estequiometricamente, oferece uma plataforma eficiente para processos catalíticos de baixo consumo energético, aliando conversão de CO₂ à produção de monóxido de carbono e compostos aromáticos valiosos, com potencial para escalonamento industrial.

Palavras-chave: catalisadores Ga-Ni, desidrogenação de etilbenzeno, redução de CO₂, produção de aromáticos

ABSTRACT - The urgency in mitigating global warming drives the development of processes that convert atmospheric carbon dioxide into high-value-added chemical products. The carbon dioxide-mediated dehydrogenation of ethylbenzene stands out as a sustainable route, integrating emissions reduction and the generation of carbon monoxide and aromatic compounds (styrene, toluene). In this study, bimetallic nickel and gallium precursors (Ni/Ga (molar): 0.01, 0.02, and 0.04) were synthesized and calcined to form mixed oxides, which were characterized and catalytically evaluated in the reaction at 600 °C. In the case of the most gallium-rich solid, nickel oxide (NiO) and gallium oxide (Ga₂O₃) were obtained, but in the other samples, gallium oxide was not detected. The presence of gallium decreased the reduction rate of nickel but increased the specific surface area of the nickel oxide and facilitated its reduction, lowering the reduction temperature. The sample with Ga-Ni= 0.02 led to high ethylbenzene conversions of about 80%, showing that the catalysts are promising for the reaction. These results show that the stoichiometrically adjusted Ga-Ni composition offers an efficient platform for low-energy catalytic processes, combining CO₂ conversion with the production of carbon monoxide and valuable aromatic compounds, with the potential for industrial scale-up.

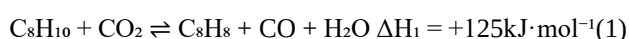
Keywords: Ga-Ni catalysts, ethylbenzene dehydrogenation, CO₂ reduction, aromatic production

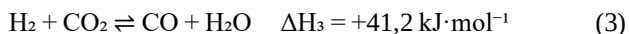
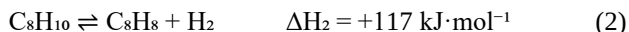
Introdução

A crescente concentração de dióxido de carbono na atmosfera, impulsionada principalmente pela queima de combustíveis fósseis, é um dos maiores desafios ambientais do século XXI, agravando o aquecimento global e desencadeando eventos climáticos extremos (1). Nesse contexto, estratégias que integrem a captura e a conversão de CO₂ em produtos de elevado valor agregado ganham relevância, alinhando-se aos princípios da economia circular e da sustentabilidade.

Entre as rotas mais promissoras de conversão, destaca-se a desidrogenação catalítica de etilbenzeno em presença de CO₂ que, além de mitigar emissões, gera monóxido de carbono e estireno – um intermediário fundamental na indústria de polímeros e químicos finos (2,3). A

desidrogenação convencional do etilbenzeno (EB), realizada industrialmente em presença de vapor de água, enfrenta limitações termodinâmicas: as conversões são tipicamente inferiores a 50 %, ocorre elevada desativação por coque e o consumo energético é alto (4). O uso de CO₂ como oxidante suave desloca o equilíbrio via o acoplamento com a reação reversa de gás-água, permitindo operações em temperaturas mais amenas e reduzindo a formação de depósitos carbonáceos. Nesse processo ocorrem duas rotas principais: a rota direta, mostrada na Eq. 1 (5) e a rota em duas etapas sequenciais, mostradas nas Eq. 2 e 3 (6). O hidrogênio gerado na primeira etapa é consumido pela reação reversa de gás-água, mantendo o equilíbrio químico favorável à formação de estireno.





A predominância de uma ou outra rota depende criticamente do catalisador empregado: sistemas baseados em óxidos metálicos (Fe_2O_3 , Cr_2O_3) apresentam elevados níveis de conversão e seletividade, mas apresentam os inconvenientes de toxicidade e baixa resistência térmica (7). Por outro lado, os catalisadores bimetálicos de níquel e gálio (Ga-Ni) representam uma alternativa promissora, por oferecerem sítios ativos otimizados e propriedades redox moduláveis. Isto pode ser alcançado, combinando-se a elevada atividade desidrogenante do níquel com a sua afinidade pelo CO_2 e o ajuste das características ácido-básicas do gálio (8,9).

Neste trabalho, foram preparados e caracterizados catalisadores baseados em óxidos mistos de níquel e gálio, com razões molares Ga-Ni de 0,01; 0,02 e 0,04, avaliando-se o seu desempenho na desidrogenação de etilbenzeno com dióxido de carbono.

Experimental

Síntese dos catalisadores

Os catalisadores de níquel e gálio foram sintetizados via coprecipitação controlada de hidróxidos mistos, com base em um trabalho anterior (10), mas com algumas modificações. Inicialmente, foram preparadas as soluções aquosa ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) precursoras de nitrato níquel, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e nitrato de gálio, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em proporções molares de proporções molares de Ga/Ni de 1%, 2% e 4% que serão denominadas respectivamente Ga-Ni 0,01, Ga-Ni 0,02 e Ga-Ni 0,04. Paralelamente, foi preparada uma solução aquosa de carbonato de potássio, K_2CO_3 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). As soluções precursoras de níquel e gálio foram misturadas e a solução resultante foi adicionada, simultaneamente com a solução do agente precipitante (K_2CO_3), gota a gota, a um béquer contendo 100 mL de água deionizada, utilizando uma bomba peristáltica, sob agitação magnética constante (500 rpm) e à temperatura ambiente. O sistema reacional foi mantido sob agitação, monitorando-se o valor do pH. Ao final da adição dos reagentes, o pH foi ajustado para $7,0 \pm 0,5$. A solução coloidal resultante foi agitada por 30 min, nas condições reacionais, garantindo a precipitação completa dos cátions Ni^{2+} e Ga^{3+} , na forma de hidróxidos.

O precipitado resultante foi separado por centrifugação (5000 rpm, 10 min), lavado com água destilada e novamente centrifugado. Os processos de lavagem e centrifugação foram repetidos por cinco vezes. O sólido obtido foi secado em estufa a 120°C , por 8 h, triturado em almofariz de ágata e peneirado em 100 mesh. A etapa final consistiu no aquecimento ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) do precursor até 500°C , mantendo-se o sólido nessa temperatura por 5 h, sob

fluxo de nitrogênio (50 mL min^{-1}). Através deste procedimento, obteve-se o catalisador na forma de óxido misto.

Os procedimentos de síntese do precursor e sua calcinação foram repetidos usando-se apenas o sal de níquel, de forma a obter óxido de níquel, que foi usado como referência.

Caracterização dos catalisadores

Usando um difratômetro Rigaku, Última IV, com um tubo de Cu (k-alpha médio $\lambda = 1,5418 \text{ nm}$), operando a 40 kV e 25 mA e com as amostras na forma de pó, foram obtidos os padrões de difração de raios X dos catalisadores.

As isotermas de adsorção e as áreas superficiais específicas das amostras foram obtidas via adsorção/dessorção de nitrogênio, usando um instrumento Micromeritics TriStar II 3020 no intervalo de pressão relativa de 0,005 a 1,0. Antes das medidas as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, a fim de eliminar as impurezas e umidade adsorvidas. Este procedimento constou do aquecimento a 200°C , sob vácuo até atingir pressões inferiores a $10 \mu\text{m Hg}$. A área superficial específica (Sg) foi determinada pelo método de Brunauer-Emmet-Teller (BET).

A redução à temperatura programada (TPR) foi realizada usando equipamento Micromeritics Autochem II modelo 2920 acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolo PFEIFFER OMNI Star GSD320. A amostra foi aquecida ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) desde a temperatura ambiente a 1000°C , sob fluxo de uma mistura 5 % H_2/N_2 , medindo-se o hidrogênio consumido através de um detector de condutividade térmica.

Avaliação dos catalisadores

O sistema usado na avaliação dos catalisadores (Figura 1) foi construído em nosso laboratório e era composto por um saturador com temperatura controlada (b), contendo etilbenzeno, no qual o gás de arraste (N_2 , 99,99%) (a) era borbulhado com a vazão controlada, através de medidor/controlador de fluxo. O sistema reacional incluía um forno vertical com controle de temperatura PID (c), no qual se inseria um reator de quartzo envolto por um tubo de aço inoxidável, para aumentar a estabilidade térmica do sistema. Antes de entrar no reator, a corrente de nitrogênio saturada com etilbenzeno era misturada com outra de dióxido de carbono (a) e a corrente resultante era alimentada no reator. Os produtos gasosos eram direcionados a um condensador (d), onde os compostos líquidos eram coletados, em intervalos de 30 min, para posterior análise cromatográfica (f). Os ensaios catalíticos foram realizados com 100 mg de óxidos mistos (80-100 mesh), sob fluxo de mistura gasosa $\text{CO}_2:\text{N}_2$ (razão molar 1:1) e velocidade espacial de gases (GHSV) de $20.000 \text{ mL h}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Os catalisadores foram avaliados isotermicamente a 600°C por 4 h, pressão atmosférica.

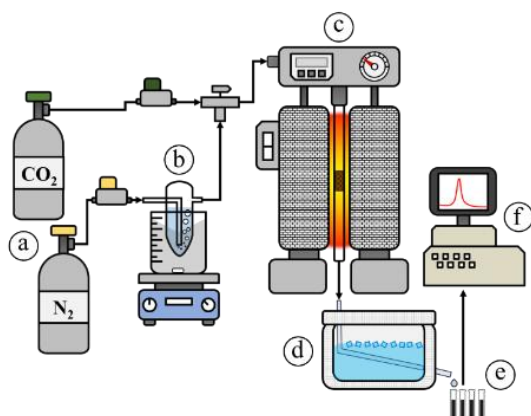


Figura 1. Esquema do sistema empregado na avaliação dos catalisadores na reação do etilbenzeno com dióxido de carbono. (a) cilindros de gases com controlador de fluxo; (b) Saturador/borbulhador com controle de temperatura; (c) Forno de reação; (d) Condensador; (e) Frascos para coleta das amostras e (f) Cromatógrafo a gás para análise dos produtos.

Resultados e Discussão

Difração de raios X

Os difratogramas de raios X dos catalisadores obtidos são mostrados da Figura 2. No caso do óxido de níquel puro, foram observados picos característicos do óxido de níquel (01-089-7131) monoclinico ($a = 5,1101$ e $b = c = 2,9556$). Nas amostras contendo gálio, não houve alteração dos perfis de difração, comparados ao óxido de níquel, indicando que o gálio não alterou os parâmetros de rede do óxido de níquel. Como o íon Ga^{3+} tem raio iônico ($0,62 \text{ \AA}$) menor que o Ni^{2+} ($0,70 \text{ \AA}$), poder-se-ia esperar a sua inserção na rede cristalina do óxido de níquel. Entretanto, os difratogramas de raios X sugerem que o gálio permaneceu segregado, formando óxido de gálio, Ga_2O_3 (00-020-0426), como observado na amostra com o teor mais elevado desse metal (Ga-Ni 0,04). É provável que o óxido de gálio não tenha sido detectado nos outros sólidos, devido à baixa quantidade da fase.

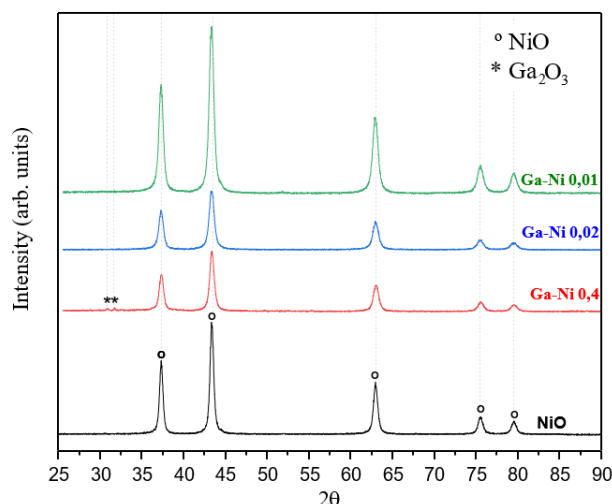


Figura 2. Difratogramas dos catalisadores de óxido de níquel puro (Ni) e contendo diferentes teores de gálio (Ga-Ni 0,01, Ga-Ni 0,02 e Ga-Ni 0,04).

Isotermas de adsorção e dessorção

A Figura 3 mostra as isotermas de adsorção/dessorção das amostras. Pode-se observar que todas as amostras produziram curvas do Tipo II, típica de óxidos metálicos, que são sólidos não porosos. Este perfil é característico de adsorventes não porosos ou macroporosos, nos quais pode ocorrer adsorção irrestrita de monocamada-multicamada (11). Nestes sistemas, há pouca afinidade entre o adsorvato e o adsorvente e uma afinidade maior entre as moléculas do adsorvato. Como as interações adsorvato-adsorvente são menores, o efeito de um campo de força não é observado em baixas pressões relativas, resultando em uma baixa adsorção de nitrogênio (12). Isto é observado, em todas as curvas da Figura 3. Apesar das amostras não serem porosas, as curvas apresentam laços de histerese, indicando que a dessorção não ocorre nos mesmos valores de pressão da adsorção. Esse fenômeno está associado aos mesoporos interparticulares.

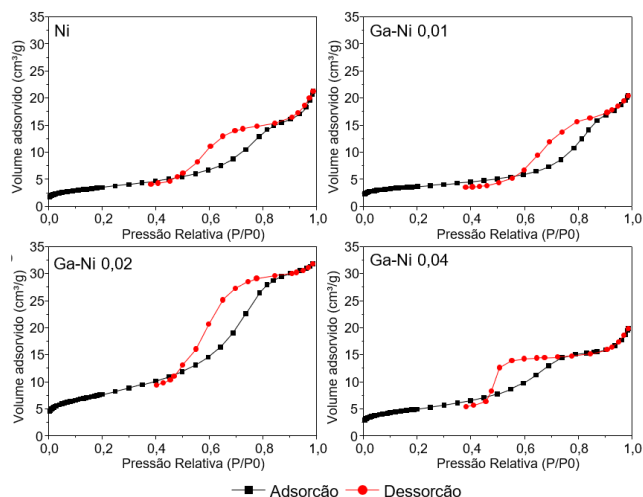


Figura 3. Isotermas BET dos catalisadores de óxido de níquel puro (Ni) e contendo diferentes teores de gálio (Ga-Ni 0,01, Ga-Ni 0,02 e Ga-Ni 0,04).

A Tabela 1 mostra os valores de área superficial específica das amostras obtidas. O óxido de níquel apresenta um valor ligeiramente superior àqueles encontrado na literatura ($\sim 10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), indicando que o método de preparação empregado favoreceu as propriedades texturais dos sólidos. Em todos os casos, a introdução do gálio aumentou a área superficial específica dos catalisadores, mas a variação não foi regular com o teor de gálio nos sólidos. A amostra com Ga-Ni 0,02 mostrou o valor mais elevado, entre as amostras.

Catalisadores	Sg (m^2/g)	Consumo de H_2 (mL/g STP)
Ni	12	351,86
Ga-Ni 0,01	13	606,28
Ga-Ni 0,02	27	478,94
Ga-Ni 0,04	17	483,24

Tabela 1. Área superficial específica dos catalisadores de óxido de níquel puro (Ni) e contendo diferentes teores de gálio (Ga-Ni 0,01, Ga-Ni 0,02 e Ga-Ni 0,04).

Redução termoprogramada dos catalisadores

A Figura 4 apresenta os perfis de redução termogramada (TPR) dos catalisadores. O níquel pode ser reduzido nas condições da análise para produzir níquel metálico (Ni^0), quando a redução é completa. As curvas mostram que a presença de gálio desloca a temperatura de redução do óxido de níquel para valores superiores, indicando que esse dopante diminui a velocidade do processo. Entretanto, a variação da temperatura de redução com o aumento do teor de gálio não é regular. O sólido com a razão Ga-Ni 0,01 apresenta a mais alta temperatura de redução, enquanto aquele com Ga-Ni 0,02 apresenta o valor mais baixo. A diminuição da velocidade de redução do níquel, causada pelo gálio, resulta em um aumento do intervalo da

temperatura de redução, indicando que o processo é mais lento, em presença do dopante. Entre as amostras contendo gálio, aquela contendo Ga-Ni 0,02 é a que se reduz com maior dificuldade. Este sólido se caracteriza como sendo o menos redutível, consumindo a quantidade mais baixa de hidrogênio, como mostra a Tabela 1. Por outro lado, o sólido com razão Ga-Ni 0,01 é o mais redutível, consumindo a maior quantidade de hidrogênio, embora o processo termine em temperaturas mais elevadas. A Tabela 1 também mostra que a presença de gálio torna o óxido de níquel mais redutível, independente do teor desse dopante.

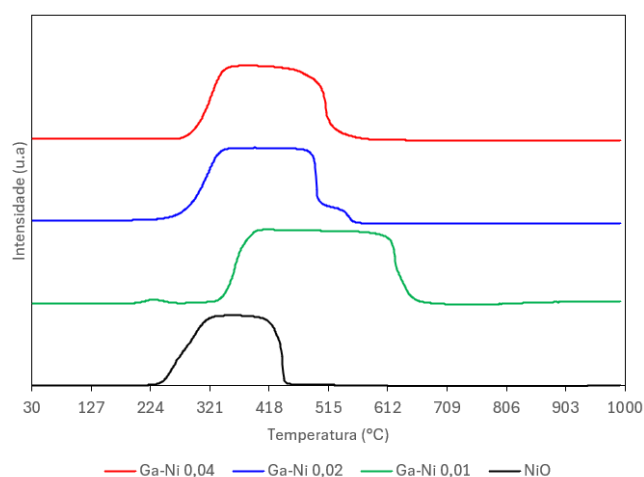


Figura 4. Perfis de redução termoprogramada dos catalisadores de óxido de níquel puro (NiO) e óxido de níquel contendo diferentes teores de gálio (Ga-Ni 0,01, Ga-Ni 0,02 e Ga-Ni 0,04).

A Figura 5 ilustra os resultados de avaliação dos catalisadores obtidos na desidrogenação oxidativa do etilbenzeno em presença de dióxido de carbono. Nota-se que os catalisadores contendo gálio conduziram a valores de conversão mais elevados. A amostra com Ga-Ni 0,02 levou aos valores mais elevadas de conversões de etilbenzeno, mostrando que os catalisadores são promissores para a reação.

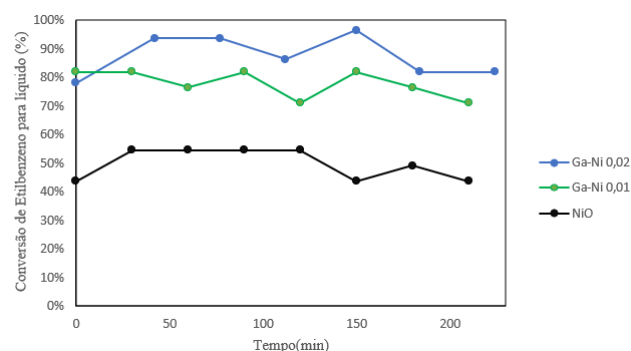


Figura 5. Conversão do etilbenzeno com dióxido de carbono em função do tempo sobre os catalisadores de óxido de níquel puro (NiO) e com diferentes teores de gálio (Ga-Ni 0,01 e Ga-Ni 0,02).

Conclusões

Catalisadores baseados em óxidos mistos de níquel e gálio foram obtidos, com sucesso, a partir da hidrólise do nitrato de níquel e de gálio, como carbonato de potássio, seguida de calcinação a 500 °C. O precursor com Ga-Ni 0,04 produziu um sólido formado por óxido de níquel (NiO) e óxido de gálio (Ga₂O₃). Nos demais sólidos, o óxido de gálio não pode ser detectado devido ao seu baixo teor nos materiais. A presença do gálio aumentou a área superficial específica do óxido de níquel, mas não se observou uma variação regular com a concentração de gálio. O gálio também diminuiu a velocidade de redução do óxido de níquel, aumentando a temperatura de redução, mas a variação desse efeito com o teor de níquel foi irregular. Entretanto, o gálio tornou o níquel mais redutível, independente do seu teor. Os catalisadores se mostraram promissores para a desidrogenação oxidativa do etilbenzeno a estireno, em presença do dióxido de carbono. A amostra com Ga-Ni 0,02 levou a elevadas conversões de etilbenzeno de cerca de 80%, mostrando que os catalisadores são promissores para a reação.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), à qual somos gratos pela concessão da bolsa de iniciação científica e pelo constante incentivo ao desenvolvimento desta pesquisa.

Referências

1. Van den Berg, H. e Van der Ham, A. G. J., "Dehydrogenation of ethylbenzene using CO₂ – A process design study," *Chemical Engineering Transactions*, vol. 21, pp. 337–342, 2010.
2. RANGEL, M. do C. *et al.* Ethylbenzene dehydrogenation in the presence of carbon dioxide over metal oxides. In: LI, Y. (ed.). *Greenhouse gases – capturing, utilization and reduction*. Londres: IntechOpen, 2012. p. 57199. Disponível em: <https://ideas.repec.org/h/ito/pchaps/57199.html>.
3. LINSTROM, P. J.; MALLARD, W. G. NIST Chemistry WebBook : NIST Standard Reference Database Number 69. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2025. Disponível em: <https://webbook.nist.gov>.
4. CAVANI, F.; TRIFIRO, F. The chemistry of catalysts based on vanadium-phosphorus oxides. *Catalysis Today*, v. 24, n. 3, p. 307-313, 1995. DOI: [10.1016/0920-5861\(95\)00039-5](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00039-5).
5. Claudia Prestigiacomo, Federica Proietto, Alberto Giaconia, Monica Genovesi, Najwa Hamdi, Onofrio Scialdone, Alessandro Galia, Solar heat for the decarbonization of chemical industry: dehydrogenation of ethylbenzene to styrene driven by a concentrating solar power plant with molten salts as heat transfer fluids, *Energy Conversion and Management: X*, Volume 22, 2024, 100546, ISSN 2590-1745, <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2024.100546>.
6. Berg, Henk & van der Ham, Louis. (2010). Dehydrogenation of Ethylbenzene sing CO 2 – A Process Design Study. *Chemical Engineering Transactions*. 21. 10.3303/CET102100157.
7. OLIVEIRA, A. C.; RANGEL, M. C. Desidrogenação do etilbenzeno sobre compostos de ferro e alumínio. *Química Nova*, v. 26, n. 1, p. 28-33, 2003. DOI: [10.1590/S0100-40422003000100007](https://doi.org/10.1590/S0100-40422003000100007).
8. PARK, J. et al. Overcoming immiscibility toward bimetallic catalyst library. *Science Advances*, v. 6, n. 17, p. eaaz6844, 2020. DOI: [10.1126/sciadv.aaz6844](https://doi.org/10.1126/sciadv.aaz6844).
9. Mimura, Naoki & Saito, Masahiro. (2000). Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over Fe 2O 3/Al 2O 3 catalysts in the presence of carbon dioxide. *Catalysis Today - CATAL TODAY*. 55. 173-178. 10.1016/S0920-5861(99)00236-9.
10. Kuen-Song Lin, Abrar Hussain, You-Sheng Lin, Yung-Chen Hsieh, Chao-Lung Chiang, Direct synthesis of CH₃OH from CO₂ hydrogenation over Ni₅Ga₃/SiO₂ catalysts, *Fuel*, Volume 348, 2023, 128504, ISSN 0016-2361. DOI: [10.1016/j.fuel.2023.128504](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128504).
11. owell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., Thommes, M. (2004). Adsorption Isotherms. In: Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density. Particle Technology Series, vol 16. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2303-3_3.
12. F. Rouquerol, J. Rouquerol and K. Sing, "Adsorption by Powder & Porous Solid", Academic Press, London, (1999).