

Conversão de Glicerol em GLP Renovável via Hidrodesoxigenação com Catalisadores de Mo_2C : Influência do Suporte e Otimização das Condições Reacionais

Ricardo L. S. Júnior,^{1,2} Eduardo A. S. Queiroz,^{1,2} Leandro A. Sousa,^{1,2} Marco Aurélio Suller Garcia,^{2,3} Pedro Nothhaft Romano,^{2,3,4} Donato Alexandre Gomes Aranda,^{2,5} João Monnerat Araújo Ribeiro de Almeida^{1,2*}

¹Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

²LIPCAT (Laboratório de Intensificação de Processos e Catálise), UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

³Programa de Engenharia em Nanotecnologia, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁴Campus Duque de Caxias, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

⁵Escola de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho investiga a hidrodesoxigenação (HDO) do glicerol para a produção de gás liquefeito de petróleo (GLP) renovável, utilizando catalisadores de Mo_2C suportados em Nb_2O_5 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e TiO_2 , com foco na influência da acidez do suporte. Cálculos teóricos via DFTB indicaram que $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresenta maior densidade de estados d e menor barreira de energia para formação de acetol. Experimentalmente, esse catalisador demonstrou desempenho superior, alcançando 76% de conversão de glicerol e maior seletividade para GLP. A caracterização revelou que a razão $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{5+}$ e o tamanho das nanopartículas também influenciaram a atividade catalítica. Condições reacionais como pressão de H_2 , temperatura e diluição do glicerol foram otimizadas, promovendo aumento na seletividade e eficiência do processo. Os resultados evidenciam o papel crucial do suporte e das condições operacionais na valorização de biomassa para geração de combustíveis sustentáveis.

Palavras-chave: Glicerol, Mo_2C , GLP renovável, HDO, catalisador heterogêneo.

ABSTRACT - This study investigates the hydrodeoxygenation (HDO) of glycerol into renewable liquefied petroleum gas (LPG) using Mo_2C catalysts supported on Nb_2O_5 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and TiO_2 , focusing on the role of support acidity. DFTB calculations revealed that $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ exhibits a higher d-band density and the lowest energy barrier for acetol formation. Experimentally, this catalyst achieved the best performance, reaching 76% glycerol conversion and the highest LPG selectivity. Characterization indicated that both the $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{5+}$ ratio and Mo_2C nanoparticle size influenced catalytic activity. Reaction parameters such as hydrogen pressure, temperature, and glycerol dilution were optimized, further improving selectivity and process efficiency. The results highlight the critical role of support properties and operational conditions in upgrading biomass-derived feedstocks into sustainable fuels.

Keywords: Glycerol, Mo_2C , Renewable LPG, HDO, Heterogeneous catalyst

Introdução

A crescente preocupação ambiental e a necessidade de substituir fontes fósseis têm impulsionado a busca por rotas sustentáveis de produção de combustíveis. O glicerol, coproduto da fabricação de biodiesel, representa uma alternativa promissora como matéria-prima renovável para a obtenção de compostos de maior valor agregado, como o gás liquefeito de petróleo (GLP) renovável [1]. A hidrodesoxigenação (HDO) do glicerol tem sido estudada como via eficaz para a remoção de oxigênio e aumento do poder calorífico dos produtos [2]. Entre os catalisadores mais promissores para essa reação destacam-se os baseados em molibdênio, especialmente o Mo_2C , devido à sua capacidade de promover a quebra seletiva de ligações C–O preservando as ligações C–C [3]. A acidez do suporte também influencia significativamente o desempenho catalítico, favorecendo a desidratação [4].

Experimental

Os catalisadores Mo_2C foram preparados por impregnação úmida incipiente de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sobre os suportes Nb_2O_5 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e TiO_2 , seguidos de calcinação a 500 °C por 3 h e carburização sob fluxo de 20% CH_4/H_2 a 650 °C por 2 h. A caracterização dos materiais foi realizada por TEM (dispersão e tamanho de partículas), XPS (estado de oxidação do Mo), TPD- NH_3 (acidez) e cálculos DFTB (Density Functional Tight Binding). Os testes catalíticos foram conduzidos em reator batch de 100 mL, com 4% em massa de catalisador, solução aquosa de glicerol (10–30%) e pressões de H_2 variando de 30 a 120 bar, entre 320 °C e 380 °C. Os produtos gasosos foram analisados por cromatografia gasosa (GC-TCD/FID), e os líquidos por HPLC.

Resultados e Discussão

A caracterização estrutural por TEM revelou que o suporte influencia fortemente a dispersão e o tamanho das nanopartículas de Mo_2C : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ promoveu partículas menores (~2 nm), enquanto TiO_2 resultou em agregados

maiores. O catalisador Mo₂C/Nb₂O₅ exibiu tamanho médio intermediário (~5 nm), com boa dispersão.

A acidez total dos catalisadores, determinada por TPD-NH₃, mostrou valores de 339, 444 e 279 μmol g⁻¹ para Mo₂C/Nb₂O₅, Mo₂C/γ-Al₂O₃ e Mo₂C/TiO₂, respectivamente, evidenciando o papel do suporte ácido na atividade catalítica. Por XPS, observou-se que Mo₂C/Nb₂O₅ possui maior proporção de Mo⁴⁺ (46,2%) e a maior razão Mo⁴⁺/Mo⁵⁺ (1,8), associadas à atividade para desoxigenação.

Nos testes catalíticos em fase líquida (20% glicerol em água, 350 °C, 30 bar de H₂), o Mo₂C/Nb₂O₅ foi o mais eficiente, 76% de conversão e alta seletividade para GLP (propano, propeno, butano e buteno). Em comparação, Mo₂C/γ-Al₂O₃ e Mo₂C/TiO₂ apresentaram 73% e 66% de conversão, respectivamente. A seletividade para oxigenados (propanodiol, propanol, etanol e acetona) foi menor com o suporte nióbio, o que demonstra seu maior grau de desoxigenação (Figura 1). A formação de produtos C₄ e C₅⁺ possivelmente ocorre por rota secundária envolvendo condensação intermolecular de intermediários C₃.

Apesar de apresentar acidez total inferior à do Mo₂C/γ-Al₂O₃, o Mo₂C/Nb₂O₅ apresentou maior seletividade para GLP, indicando que a presença de sítios ácidos moderados, combinada com uma elevada razão Mo⁴⁺/Mo⁵⁺, favorece mecanismos de desoxigenação seletiva. Esses fatores contribuem para seu desempenho superior, enquanto o menor teor ácido e menor proporção de Mo⁴⁺ explicam a menor eficiência do Mo₂C/TiO₂.

Cálculos teóricos via DFTB revelaram que a formação de acetol, intermediário chave, requer menor barreira energética em Mo₂C/Nb₂O₅ (58 kJ mol⁻¹) em comparação a Mo₂C/γ-Al₂O₃ (257 kJ mol⁻¹) e Mo₂C puro (336 kJ mol⁻¹). A formação de propeno também foi favorecida neste sistema, com uma barreira de apenas 5,45 kJ mol⁻¹, o que corrobora a alta seletividade observada experimentalmente.

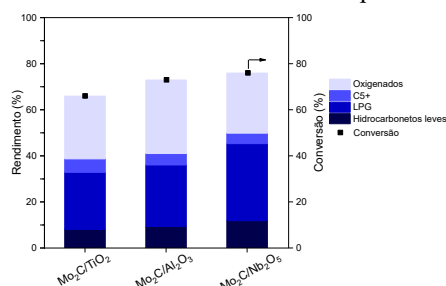


Figura 1. Resultados da conversão para os diferentes catalisadores.

Condições: pressão parcial de H₂ de 30 bar, 20% de glicerol/H₂O, relação mássica de catalisador/glicerol igual a 4% e 350 °C.

A otimização das condições reacionais mostrou que o aumento da pressão de hidrogênio para 120 bar eleva a seletividade para GLP e reduz a produção de oxigenados, sem comprometer a conversão total (Figura 2). Além disso, o aumento da temperatura de 320 °C para 380 °C favoreceu a formação de hidrocarbonetos leves (metano, eteno e

etano), enquanto a diluição do glicerol (10%) intensificou a seletividade para compostos C₃–C₄.

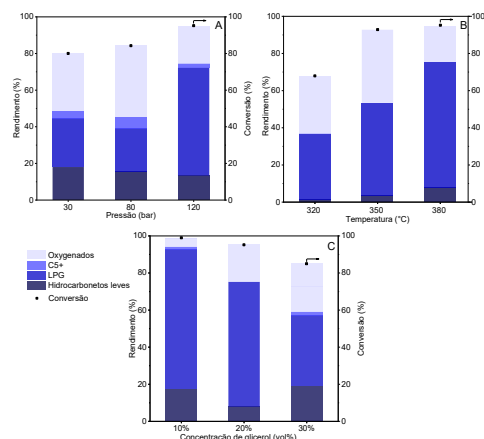


Figura 2. Resultados de conversão e rendimento para catalisadores Mo₂C/Nb₂O₅ sob diferentes A) pressões parciais de H₂ a 350 °C e relação glicerol/H₂O de 20%, B) temperaturas a uma pressão parcial de H₂ de 120 bar e relação glicerol/H₂O de 20%, e C) relações glicerol/H₂O a pressões parciais de H₂ de 120 bar a 350 °C. Condições gerais: relação mássica catalisador/glicerol igual a 4%.

Conclusões

Catalisadores de Mo₂C suportados em óxidos com diferentes perfis de acidez exibiram desempenho distinto na conversão de glicerol via HDO. O Mo₂C/Nb₂O₅ destacou-se por sua acidez moderada, alta proporção de Mo⁴⁺ e maior densidade de estados d, favorecendo a formação seletiva de GLP renovável. Sua baixa barreira energética e bom desempenho sob diferentes condições reforçam seu potencial na valorização de biomassa para combustíveis sustentáveis.

Referências

1. E. Johnson, Process Technologies and Projects for BioLPG, Energies (Basel) 12 (2019) 250.
2. W. Enam, A. Chowdhury, K. Laichter, K.L. Lin, A. Mandal, B. Malakar, A. Bhaumik, T.E. Müller, B. Chowdhury, Hydrodeoxygenation of Glycerol to Propene Over Molybdenum and Niobium Phosphate Catalysts, ChemCatChem (2024).
3. G. Ioannidou, V. Loukia Yfanti, A.A. Lemonidou, Optimization of reaction conditions for hydrodeoxygenation of bio-glycerol towards green propylene over molybdenum-based catalyst, Catal Today 423 (2023) 113902.
4. S.C. Ammal, A. Heyden, Active Site Identification for Glycerol Hydrodeoxygenation over the Oxygen Modified Molybdenum Carbide Surface, ACS Catal 13 (2023) 7499–7513.