

Efeito do Conteúdo de Molibdênio e Temperatura de Reação na Performance do Catalisador de Mo/SiO₂ para Conversão do Glicerol

Anderson Sena Oliveira^{1*}, Miguel Christian Maia Cruz¹, Rayssa Layza L. Xavier², Regina Claudia Rodrigues dos Santos² e Antoninho Valentini¹

¹Langmuir – Laboratório de Adsorção e Catálise, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza -CE, 60.455-760, Brasil.

²Laboratório de Química, Universidade Estadual do Ceará (UECE), Campus FACEDI, Itapipoca-CE, 62.500-000, Brasil.

E-mail: andersonsenaoliveira@alu.ufc.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Catalisadores contendo diferentes quantidades de Molibdênio (Mo) suportado na sílica foram testados na reação de desidratação do glicerol. Análise de DRX e TPR-H₂, mostraram que o teor de sítios redox de Mo e sua dispersão influenciaram a atividade e estabilidade catalítica. A temperatura reacional afeta fortemente a seletividade aos produtos, devido a ocorrência de reações paralelas e/ou consecutivas. Contudo o álcool alílico foi o principal produto observado.

Palavras-chave: Glicerol, Óxido de Molibdênio, Álcool alílico.

ABSTRACT - Catalysts containing different amounts of molybdenum (Mo) supported on silica were tested in the glycerol dehydration reaction. XRD and TPR-H₂ analysis showed that the content of Mo redox sites and their dispersion has effect on the catalytic activity and stability. The reaction temperature has a strong effect on product selectivity due to parallel and/or consecutive reactions. However, allyl alcohol was the main product observed.

Keywords: Glycerol, Molybdenum oxide, Allyl alcohol

Introdução

A utilização da biomassa e seus derivados representa uma alternativa sustentável para a produção de energia e bioprodutos químicos valiosos. O glicerol, coproduto gerado na produção de biodiesel, tem se destacado como uma molécula plataforma para a obtenção de compostos de alto valor agregado, por meio de reações de hidrogenólise, desidratação e oxidação (1). Catalisadores de óxidos de molibdênio suportados (SiO₂ ou Al₂O₃), são altamente ativos em diversos processos catalíticos, devido combinadas propriedades ácido e redox (2,3). Neste trabalho, investigou-se o efeito do teor de molibdênio nas propriedades estruturais, redox e na performance catalítica de catalisadores de molibdênio (Mo) suportado em sílica (Mo/SiO₂), aplicados na desidratação do glicerol em fase gasosa sob diferentes temperaturas de reação.

Experimental

Síntese, caracterização e performance catalítica do Mo/SiO₂ na reação de desidratação do glicerol.

Catalisadores de Mo/SiO₂ contendo 5% e 10% (m/m) de molibdênio foram preparados por meio do método de impregnação úmida (4). Brevemente, uma solução aquosa do sal precursor heptamolibdato de amônio foi adicionada ao suporte de sílica Aerosil® 2000 e mantida sob agitação constante a 60 °C por 10 horas. Após, a amostra foi seca em estufa a 60°C por 12 horas, e por fim calcinado em um forno mufla a 400°C por 2h, sob vazão de ar e com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Os catalisadores foram

caracterizados por meio de análises de difração de raios-X (DRX), redução em temperatura programada em H₂ (TPR-H₂) e sua performance catalítica avaliada na reação de desidratação do glicerol em fase vapor a diferentes temperaturas (250, 270, 300 e 330°C), usando reator de leito fixo em regime de fluxo contínuo com 200mg de catalisador. A solução aquosa de glicerol (10% em massa) foi continuamente (3.6 mL/h) introduzida no vaporizador (250°C), a entrada do reator por meio de bomba de seringa, sob vazão de 25 mL min⁻¹ de N₂ como gás de arraste.

Resultados e Discussão

Propriedades estruturais e redox do catalisador de Mo/SiO₂
Os difratogramas dos sólidos contendo diferentes teores de Mo são apresentados na Figura 1.

Análise de DRX mostra perfil de material amorfo da amostra com menor teor de molibdênio (5Mo/SiO₂), indicando alta dispersão de oxo-espécies de molibdênio na superfície da sílica. No entanto, para o catalisador 10Mo/SiO₂, são observados picos de difração de baixa intensidade a 2θ = 27.4, 32.0, 39.3, 45.4 e 57.9°, característicos da fase cristalina α-MoO₃ com estrutura ortorrômbica. Portanto, o aumento do Mo, resulta em menor dispersão das espécies de oxo-molibdênio sobre o suporte.

A Figura 2 apresenta os perfis de TPR-H₂ dos catalisadores Mo/SiO₂. Ambos os materiais exibem duas etapas de consumo de H₂, a primeira ocorre na faixa de 500 a 600 °C, caracterizada por um pico largo com um pequeno

ombro, atribuídos à redução de espécies de molibdênio Mo^{6+} para Mo^{4+} dispersas na superfície da sílica (4,5).

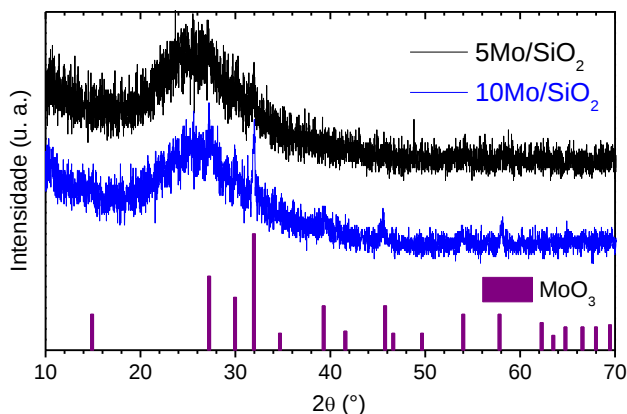


Figura 1. Difratoograma dos catalisadores de Mo/SiO₂.

A segunda etapa é observada em temperaturas mais elevadas, com picos em torno de 751 e 786°C para as amostras 5Mo/SiO₂ e 10Mo/SiO₂, respectivamente, associados à redução de espécies de Mo^{4+} para Mo^0 em forte interação com o suporte. O aumento do teor de Mo (10Mo/SiO₂), resultou em deslocamento dos picos para maior temperatura de redução, devido a presença de espécies cristalinas de óxidos de Mo em mais forte interação com suporte.

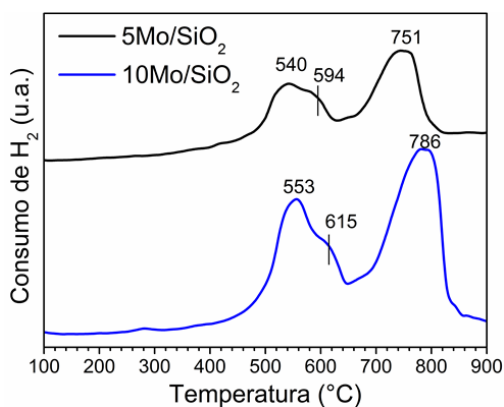


Figura 2. Perfil de TPR-H₂ dos catalisadores de Mo/SiO₂.

Performance catalítica na reação de desidratação do glicerol

O efeito do teor de Mo e da temperatura de reação sobre a conversão do glicerol e seletividade aos produtos são apresentados na Figura 3 (a–d). Ambos os catalisadores, 5Mo/SiO₂ (Fig. 3a) e 10Mo/SiO₂ (Fig. 3b), mostraram-se ativos para a conversão do glicerol, alcançando elevadas conversões nos primeiros 30 minutos de reação. Ambas amostras apresentam elevada taxa de desativação catalítica, a qual é afetada pela temperatura reacional. O acréscimo da temperatura reacional pode favorecer a decomposição do glicerol, promovendo a deposição de espécies carbonáceas, as quais levam à desativação do catalisador. Resultados na Fig. 3 (c e d), mostram que para ambos os catalisadores

avaliados, o álcool alílico foi o principal produto, alcançando seletividade entre 40–60%. O aumento de temperatura da reação e teor de sítios redox de Mo, favorece reações consecutivas de transferência de hidrogênio, resultando em maior seletividade ao álcool alílico. Reações de craqueamento catalítico, o qual levam a formação de metanol e/ou etanol também são afetadas pelo acréscimo da temperatura reacional.

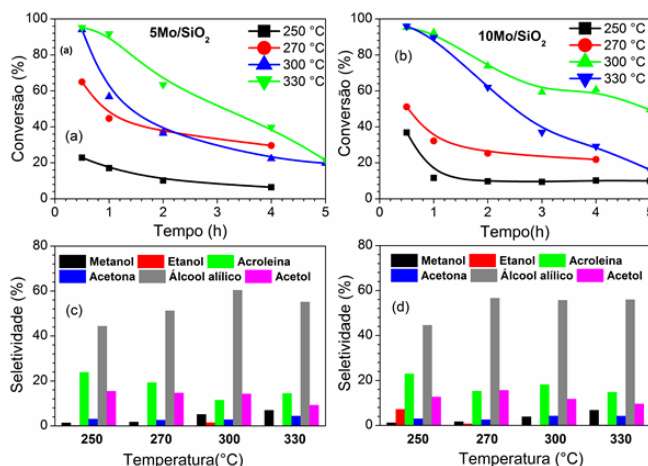


Figura 3. Conversão do glicerol (a, b) e seletividade (c,d) para os catalisadores 5Mo/SiO₂ e 10Mo/SiO₂ a diferentes temperatura.

Conclusões

Os catalisadores de Mo/SiO₂ se mostram promissores na conversão do glicerol com alta seletividade a álcool alílico, com maior efeito da temperatura reacional sobre a conversão. Na faixa estudada, o aumento do teor de Mo de 5 para 10 % em massa não afeta de modo significativo a performance catalítica, sendo observado valores similares de conversão de glicerol, seletividade e estabilidade catalítica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FUNCAP, CNPq e CAPES pelas bolsas e ao Laboratório de Raios-X/UFC pelas análises.

Referências

1. A. L. Olson; M. Tunér; S. Verhelst, Heliyon. **2023**, 9, e13041.
2. A. Chiericato; D. Soriano; E. García-González; G. Puglia; F. Basile; P. Concepción; C. Bandinelli; J. M. López Nieto; F. Cavani, ChemSusChem, **2015**, 8, 398-406.
3. A. Abdullah; A. Abdullah Zuhairi; M. Ahmed; J. Khan; M. Shahadat; K. Umar; Md Adbul Alim, J Clean Prod., **2022**, 341, 130876.
4. T.P.Braga, A. N. Pinheiro, R. C. R. Santos, A. Valentini. Chin. Journal of Catalysis, **2015**, 36, 7120.
5. R. C. R. Santos, A. N. Pinheiro, E. Longhinotti, A. Valentini. Catalysis Science & Technology, **2016**, 6, 4986.