

Efeito da adição de D-glucose na síntese de catalisadores Ni/SiO₂ sobre as suas propriedades estruturais e no seu desempenho catalítico

Adeline A. C. Delattre, Nilson R. Marcilio*

Depto. de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

R. Eng. Luiz Englert s/n, 90040-040 Porto Alegre - RS, Brasil. E-mail para contato: *nilson@enq.ufrgs.br;

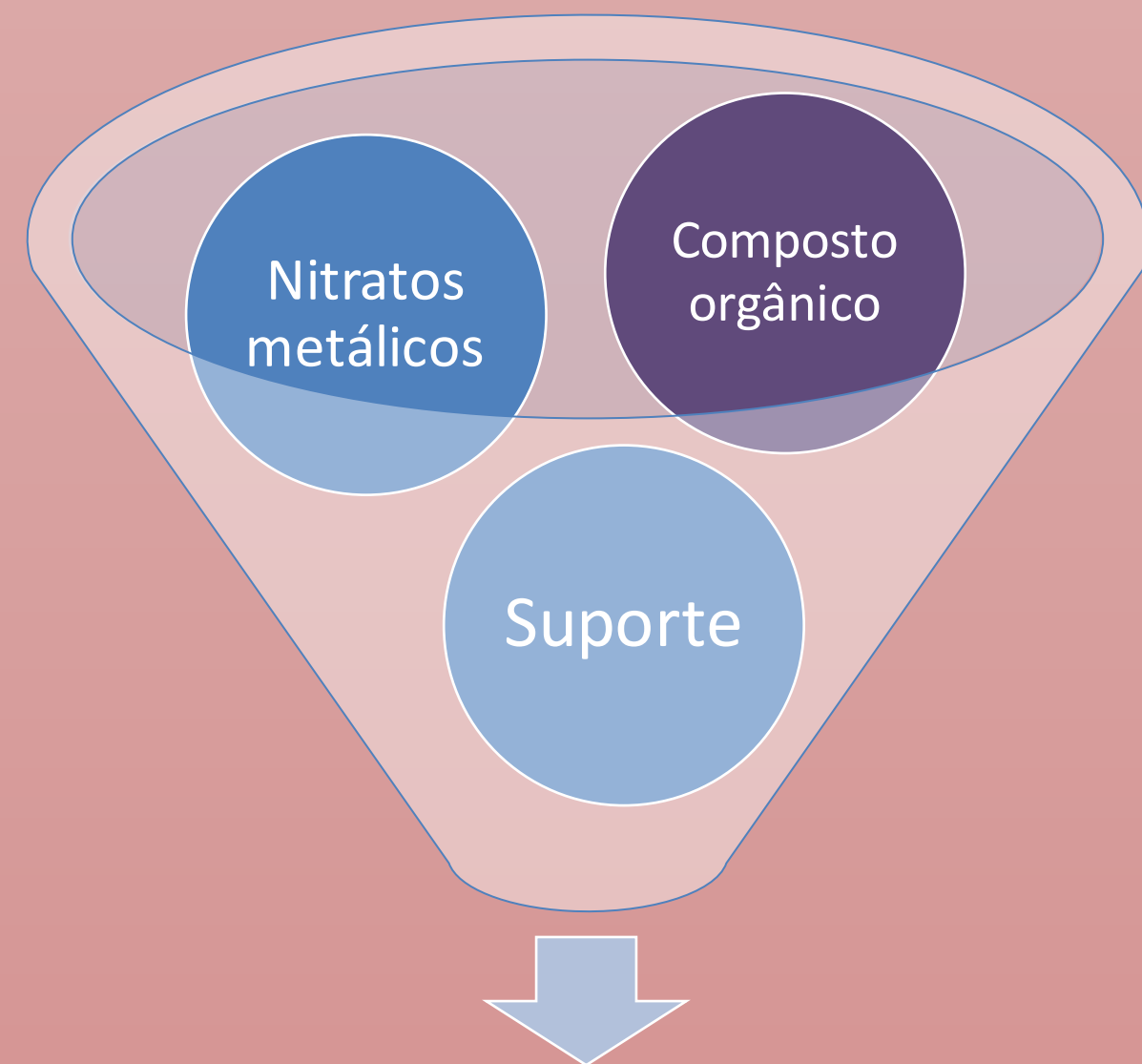
Introdução

- Catalisadores heterogêneos são usados em diversos processos da indústria química. Alguns exemplos são a síntese de Fischer-Tropsch (conversão de gás de síntese em gasolina e diesel), o craqueamento catalítico de hidrocarbonetos pesados (FCC), Desidratação do etanol (PE verde – Braskem)

- Os estudos mostraram que a adição de compostos orgânicos (ácido glutâmico, sorbitol, sacarose) para catalisadores à base de cobalto preparados com nitrato de cobalto como precursor resulta em uma melhor dispersão dos óxidos, um aumento do número de sítios ativos e da atividade catalítica [1-3].

- As mesmas tendências foram observadas para catalisadores de Ni-suportados com adição de composto orgânico. No entanto, um estudo mais aprofundado sobre os parâmetros de síntese desses materiais para otimizar o catalisador ainda não foi realizado.

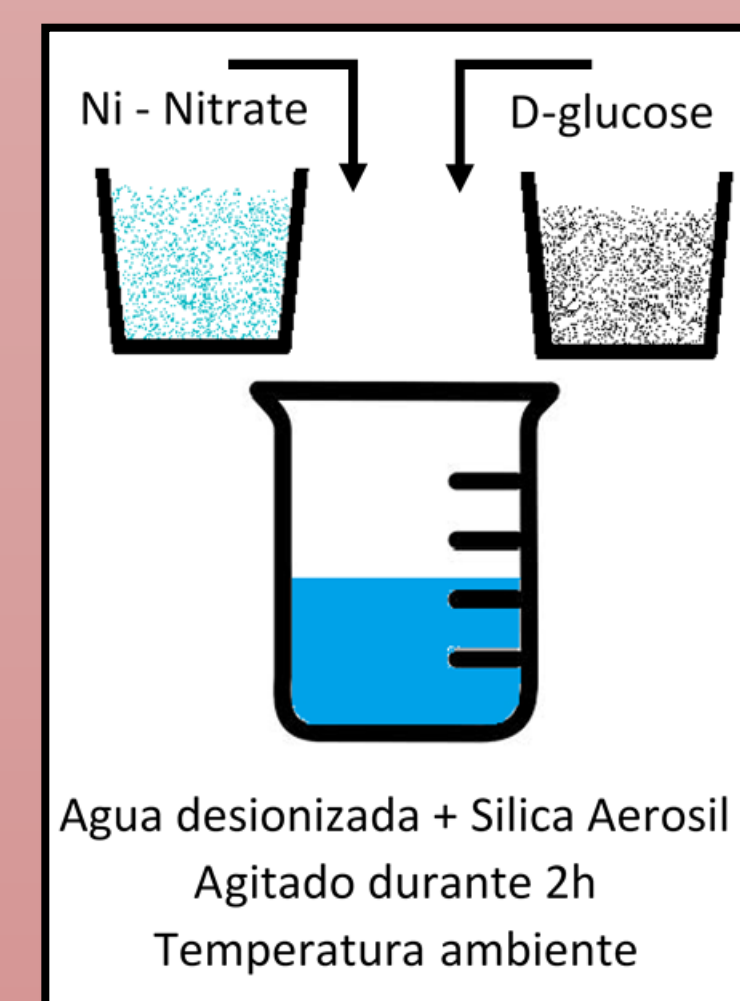
- Esse trabalho analisa o efeito a adição de composto orgânico o D-glucose nas propriedades estruturais e o desempenho catalítico dos catalisadores Ni/SiO₂.



Dispersão dos óxidos metálicos
Número de sítios ativos
Atividade catalítica

Experimental

Síntese do catalisador



- Diferentes composições em Ni e razão Ni/Glu
- Secagem na estufa T = 60°C por t = 14 h aproximadamente
- Moagem e peneiramento (0,500 mm > Dp > 0,355 mm)
- Calcinação (ar sintético 80 mL/min – 1°C/min – 400 °C/4 h)

Testes de atividades

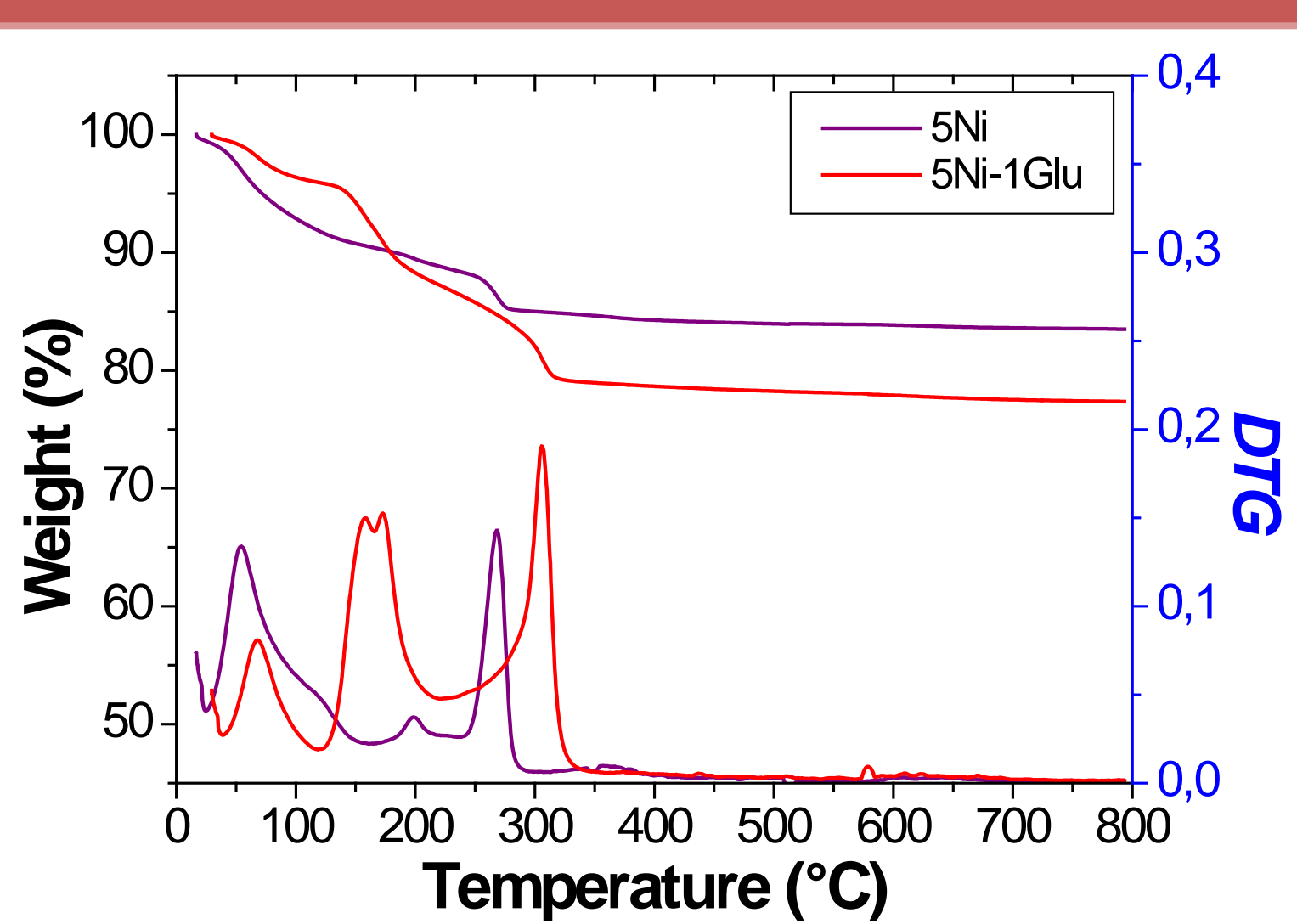
Decomposição do etanol

- Reator de vidro tubular de leito fixo com 0,1 g de catalisador
- Pressão atmosférica
- Temperaturas 250 até 450°C, cada 50°C (5 temperaturas)
- Vazão de EtOH = 0,4 mL/h e de N₂ = 100 mL/min
- Análise dos produtos por cromatografia (TCD-FID) – 4 injeções por temperatura

Resultados e discussões

Composição nominal das amostras

Amostra	Ni (wt. %)	Ni/D-glucose ratio molar
5Ni	5	∞
10Ni	10	∞
5Ni1Glu	5	1
5Ni5Glu	5	5
5Ni10Glu	5	10

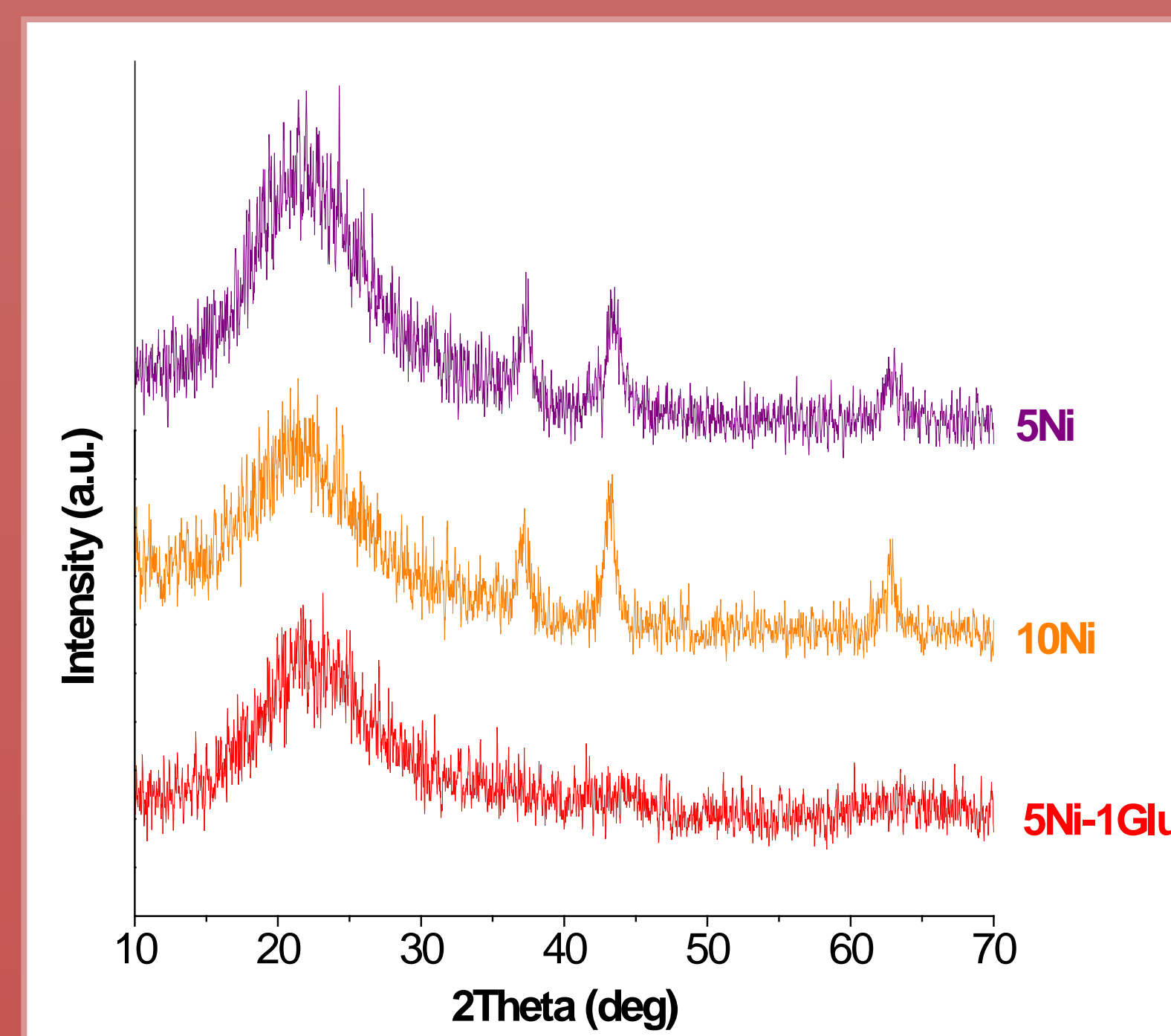


Curva de TG/DTG para as amostras de 5Ni e 5Ni1Glu.

TG/DTA

Os picos relacionam-se à perda de água e da decomposição dos nitratos de níquel e dos compostos orgânicos.

Além da altura do pico vinculado com a decomposição de D-glucose para a amostra de 5Ni1Glu, a curva sugere que o composto orgânico altera o mecanismo de decomposição, nucleação e crescimento dos cristais dos óxidos de Ni.

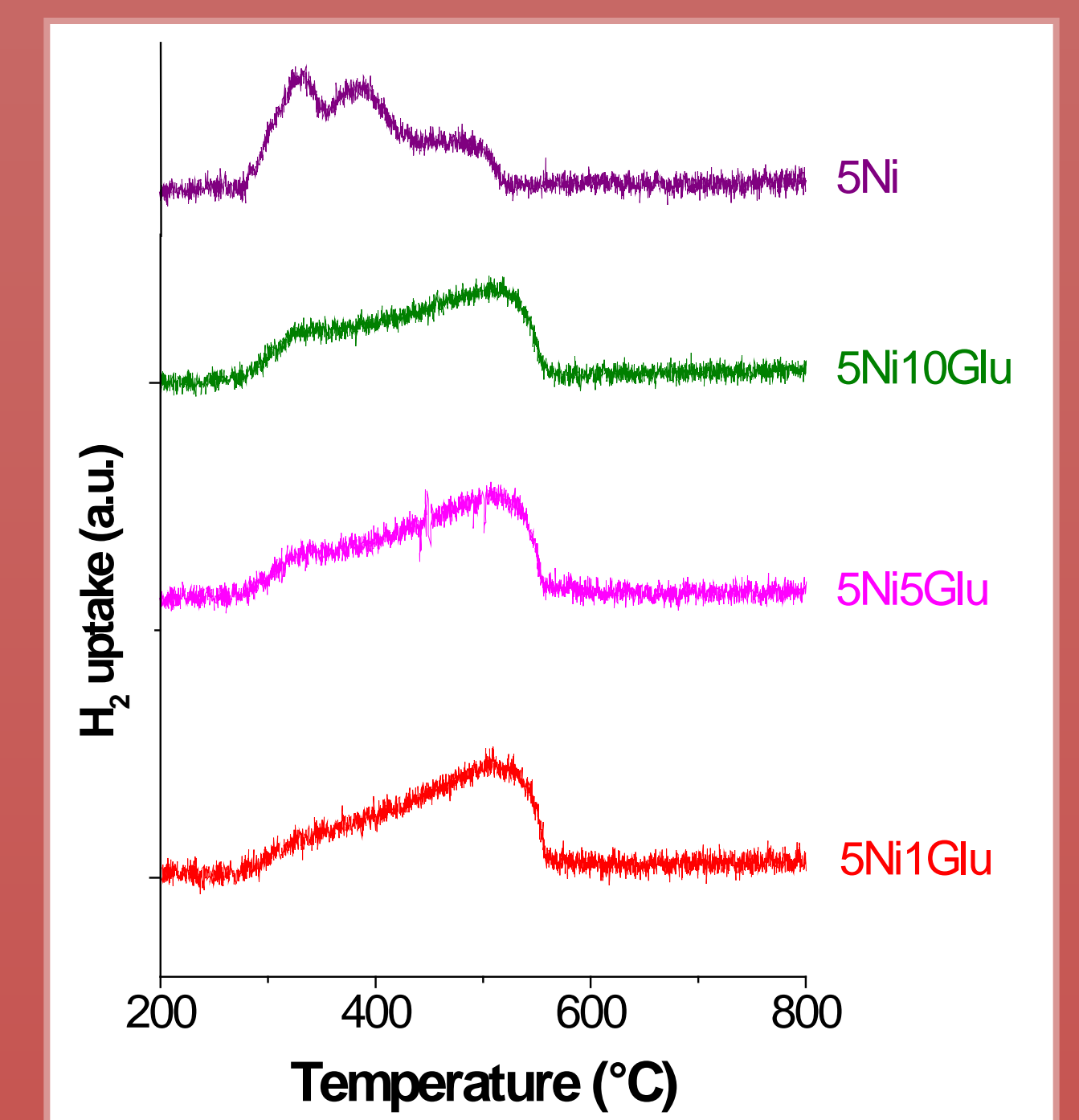


Espectros de XRD para as amostras calcinadas de 5Ni, 10Ni e 5Ni1Glu.

XRD

Nas curvas de XRD, os picos entre 2θ = 15-30° mostram uma estrutura pouca cristalina (fase amorfa).

Os picos centrados em 2θ = 37.4, 43.4 e 63.1° estão associados ao NiO.

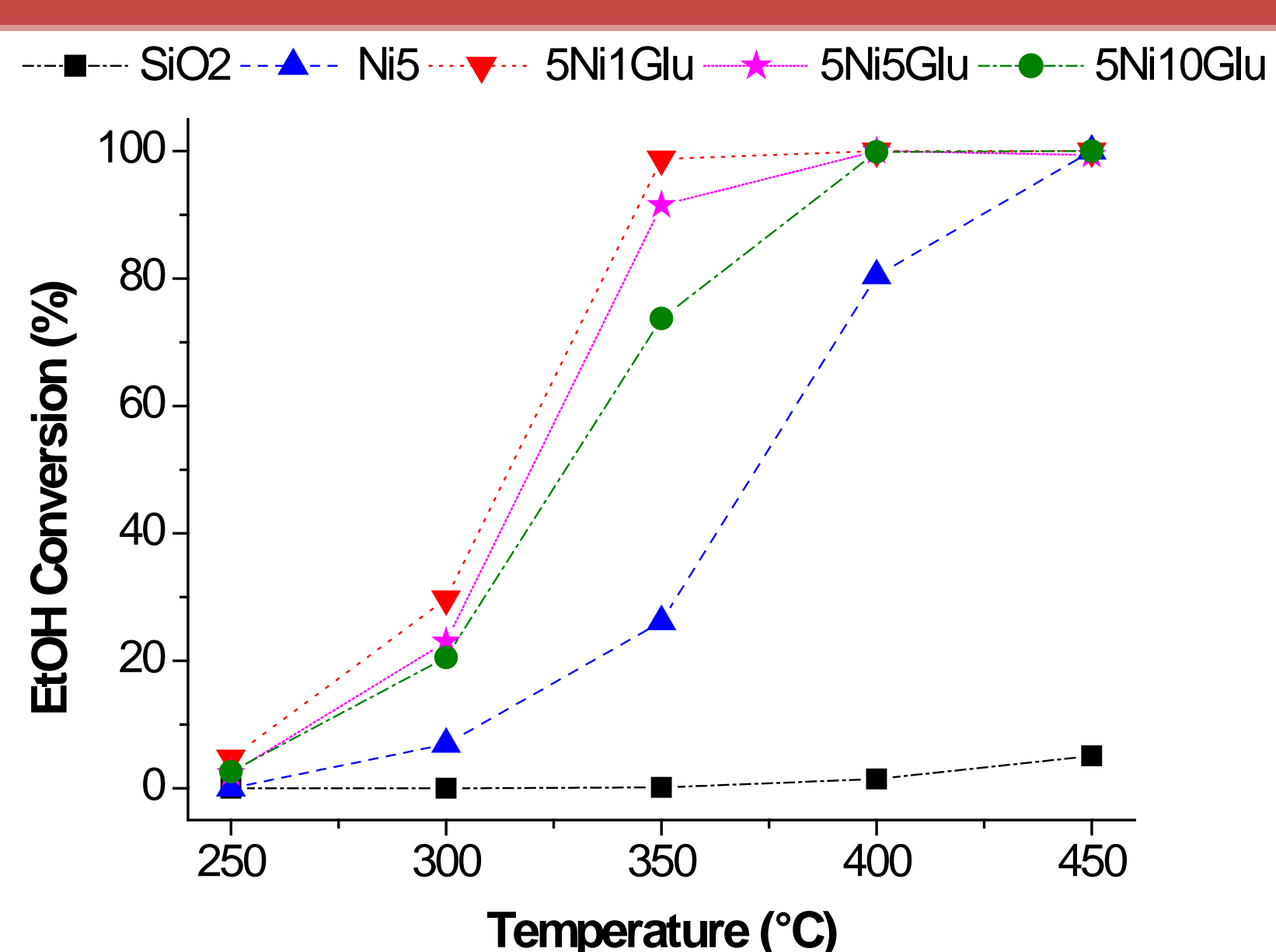


Curvas de TPR para as amostras com razão variável de Ni/Glu.

H₂-TPR

Os picos vinculados à redução NiO → Ni⁰ ocorrem a temperaturas maiores quando a amostra está modificada com D-glucose. Este resultado sugere que os cristais de NiO estão menores para as amostras com compostos orgânicos, porque os cristais com menores diâmetros precisam temperaturas maiores para a redução [4].

Reação



Evolução da conversão do etanol com a temperatura da reação para catalisadores suportados à base de Ni.

O Níquel apresentou um desempenho melhor para a quebra da ligação C-C e desidrogenação. A conversão máxima do etanol ocorre a 450°C para a amostra Ni5. A adição de glucose melhora o desempenho, provavelmente em função da adição do composto orgânico fornecer uma maior dispersão dos cristais de NiO. Por exemplo, o etanol é totalmente convertido a 350°C com a amostra de Ni5Glu1, ou seja, em temperaturas 100°C menores comparada à amostra Ni5. A conversão de etanol aumenta com o aumento de teor em glucose, embora o desempenho do Ni5Glu1 e Ni5Glu5 é similar, apontando para uma razão molar ideal de Ni/Glu = 5.

Conversão de etanol por produtos

Amostra	5Ni	10Ni	5Ni1Glu	5Ni5Glu	5Ni10Glu
Conversão	26.2	30.0	29.7	23.0	20.5
CH ₄	66.0	64.8	49.7	52.1	61.0
Etileno	3.1	3.6	3.2	2.7	3.8
Etano	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
C ₃	1.1	2.4	2.4	2.6	3.1
C ₄	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0
Acetaldehyde	29.7	29.1	44.6	42.6	32.1
Coke (por TPO)	30.4	54.0	17.6	21.0	21.1

A adição de D-glucose modifica a distribuição dos produtos da reação. A modificação favorece a formação de compostos oxigenados, enquanto que, sem D-glucose, a seletividade para metano é significativamente maior. A alta seletividade em relação ao CH₄ é vinculada com uma elevada formação de coque, se depositando nos sítios ativos do catalisador, reduzindo a atividade. A seletividade dos catalisadores 5Ni1Glu e 5Ni5Glu são similares.

Seletividade do Ni5Glu1 ≈ Ni5Glu5
Glu: Menos formação de coque

Conclusões

Os efeitos da adição de D-glucose nos catalisadores suportados de níquel são:

- Modificação do mecanismo de decomposição, nucleação e crescimento dos cristais de NiO;
- Redução dos óxidos de níquel em temperaturas maiores;
- Provável menor tamanho dos cristais de NiO;
- Melhor desempenho catalítico e maior seletividade para compostos oxigenados ;
- Diminuição na formação de coque

Referências

- [1] Bhermann et al., Exxon research, US patent: 05545674, (2001).
- [2] A. Jean-Marie et al., *Catal Today*, 171 (2011), 180.
- [3] J-S. Girardon. PhD thesis. 2005.
- [4] J. Hong et al., *Appl. Catal.* A 382 (2010) 28-35.