

Catalisadores bifuncionais de óxidos metálicos suportados em zeólitas para a reação de HDO

Palavras-Chave: Catalisadores Bifuncionais, Catálise Heterogênea, Hidrodesoxigenação

Autores(as):

Mateus M. M. R. Duenha, IQ – UNICAMP

Gabriel B. Báfero, IQ – UNICAMP

Profa. Dra. Daniela Zanchet (orientadora), IQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Uma das principais rotas de valorização da biomassa estudadas atualmente, a reação de hidrodesoxigenação (HDO), tem sido amplamente utilizada por se tratar de uma fonte alternativa de energia verde [1-4], além de estar entre os processos que podem tirar vantagem de catalisadores bifuncionais, pois seus derivados são comumente moléculas polares, com alto teor de oxigênio.

Na reação de HDO, catalisadores sólidos, colocados em uma atmosfera rica em H_2 são utilizados para diminuir esse alto teor de oxigênio por meio da clivagem seletiva de ligações C-O, o que pode levar a hidrogenação de compostos aromáticos e alcenos [5,6]. O conjunto de reações normalmente encontradas na HDO de derivados da biomassa pode incluir hidrogenações, hidrogenólises, desoxigenações, desidratações, descarbonilações, condensações, entre outras [7]. Nesse contexto, a utilização de catalisadores que combinem diferentes sítios funcionais aparenta ser econômica e energeticamente vantajoso.

Em reações que requerem funcionalidades ácidas e hidrogenantes, como a reação de hidrodesoxigenação (HDO), a utilização de zeólitas para a síntese de catalisadores bifuncionais, por apresentarem estabilidade química e hidrotérmica, alta área superficial, porosidade e acidez intrínseca é extremamente interessante. Sítios de caráter metálico podem ser facilmente incluídos na estrutura zeolítica, por métodos como impregnação, troca iônica ou deposição-precipitação [4]. O balanço de sítios ácidos e metálicos é essencial para a obter a distribuição de produtos desejada para a reação. Efeitos sinérgicos são esperados se os sítios ácidos e as funções hidrogenantes estiverem próximos um do outro [5,6]. Este tipo de engenharia de sítio em sistemas metal/zeólita tem sido amplamente explorado atualmente [7-9].

Como objeto de estudo, foi escolhido a reação de HDO da acetona, a acetona é o representante mais simples do grupo das cetonas, mas ainda assim, os mecanismos reacionais envolvidos na HDO da acetona são extensos, levando a diferentes produtos, de acordo com a natureza dos sítios catalíticos [10-12].

Portanto, esse projeto teve como principal objetivo estudar catalisadores metal/zeólita utilizando diferentes metais da primeira série de transição. A partir das zeólitas comerciais com quantidades de sítios ácidos conhecidas, foram preparadas amostras com teor de 5% m/m de Fe, Co, Ni e Cu através de diferentes métodos de sínteses, iniciando com a impregnação úmida, buscando a modulação de suas contribuições catalíticas.

METODOLOGIA:

Os catalisadores metal/zeólita (Mo, Fe, Ni, Co e Cu), foram preparados via impregnação úmida utilizando a zeólita comercial ZSM-5 (razão Si/Al = 140) e os seguintes precursores metálicos: Heptamolibdato de amônio tetrahidratado, nitrato de ferro (III) nonahidratado, nitrato de níquel (II) hexahidratado, nitrato de cobalto (II) hexahidratado e nitrato de cobre (II) trihidratado. Quantidades adequadas de zeólita e dos precursores foram utilizadas a fim de obter relação de 5% m/m de metal/zeólita. Cada um dos precursores foi disperso em 20 mL de água deionizada sob agitação constante até completa dissolução e adição de cerca de 1 g de zeólita. Por fim, a água foi evaporada lentamente em banho de ultrassom a 50 °C. A amostra de ZSM-5 pura foi chamada de MFI, enquanto as amostras metal/zeólita foram chamadas de Mo@MFI, Fe@MFI, Co@MFI, Ni@MFI e Cu@MFI.

As amostras suportadas com cobre foram as mais promissoras em termos de HDO, motivando um estudo de variação de métodos de síntese e seu efeito na atividade catalítica. Foram preparados catalisadores Cu/MFI com razão Si/Al = 140 e o precursor nitrato de cobre (II) trihidratado. Os métodos utilizados para a síntese foram: Impregnação úmida (já descrita); Impregnação seca: Foi realizado o teste de molhabilidade para determinar o volume máximo de água destilada para preenchimento dos poros da zeólita. Após a realização dos cálculos baseado no volume máximo a ser usado, foi preparada uma solução concentrada utilizando o volume adequado de água destilada e a quantidade de precursor metálico a fim de obter uma relação de 5% m/m Cu/zeólita. Em seguida, a solução foi pipetada em pequenos volumes (20 µL) e adicionada ao sólido até o ponto de molhabilidade. Após a secagem, o processo foi repetido até a adição de toda a solução necessária. Impregnação térmica: Foi feita a mistura física com quantidades adequadas do precursor metálico e da zeólita, a fim de obter um catalisador com a mesma relação Cu/zeólita, homogeneizada por cerca de 15 minutos utilizando almofariz e pistilo e, posteriormente, a mistura foi tratada termicamente (550 °C, 4 h, estático). Troca iônica: Foi preparada uma solução de 30 mL de água destilada com a quantidade adequada de precursor metálico a fim de obter uma solução de 5% m/m metal/zeólita. Depois, a zeólita foi adicionada e o sistema foi submetido a agitação constante sob aquecimento a 50 °C por 24 h.. Posteriormente, os sólidos obtidos foram levados à estufa (100 °C, overnight) e calcinado (550 °C, 4 h, estático).

A reação de HDO da acetona foi conduzida utilizando uma unidade catalítica de leito fixo acoplada em linha a um cromatógrafo de fase gasosa. Foi utilizado He como gás de arraste através de um saturador contendo acetona (1,2 mL/min), bem como um fluxo de H₂ (28 mL/min) e He de balanço, mantendo uma proporção de aproximadamente 21 mols de H₂ /mol de acetona e 100 mL/min de fluxo total. A zeólita pura e as amostras impregnadas tiveram suas atividades catalíticas avaliadas em duas temperaturas de reação, 300 e 400 °C. A identificação e quantificação dos produtos foi realizada por GC/FID (cromatografia em fase gasosa por análise de ionização de chama). Finalmente, a atividade dos catalisadores frente à reação de HDO da acetona foi avaliada através de parâmetros como conversão e distribuição de produtos, calculadas de acordo com trabalho anterior do nosso grupo [10]. Os principais produtos obtidos da reação de HDO de acetona foram C1 (metano), C2E (eteno), C2A (etano), C3E (propeno), C3A (propano), C4 (isobuteno e isômeros), ADE (acetaldeído), C5 (pentano), CO₂ (dióxido de carbono), BTX (aromáticos: benzeno, tolueno e xileno), C6O (óxido mesitílico) e C9O (2-metil-heptanona).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A atividade de todas as amostras na reação de HDO da acetona foi avaliada em função da temperatura, analisando a conversão de acetona e a distribuição de produtos à 300 e 400 °C.

Cu@MFI apresentou o resultado mais promissor dentre os metais estudados, privilegiando a formação de C3E, interessante dentro do escopo do projeto por se tratar do produto de desoxigenação direta da acetona, a princípio, formado pela ação conjunta de sítios hidrogenantes (para hidrogenar a acetona a isopropanol) e ácidos (para desidratar o isopropanol a propileno), através de um mecanismo bifuncional. Além disso é possível observar uma alta conversão do catalisador mesmo em temperaturas mais elevadas, o que demonstra certa estabilidade apesar da redutibilidade do Cu.

Por apresentar os resultados mais interessante dentre os catalisadores preparados, foi feito um estudo da preparação dos catalisadores Cu@MFI, a fim de determinar o método de síntese mais eficaz para os catalisadores, foram testados 4 métodos de síntese diferentes para a zeólita MFI 140: Impregnação térmica (I.T.), impregnação seca (I.S.) e impregnação úmida (I.U.) e mistura física (M.F.).

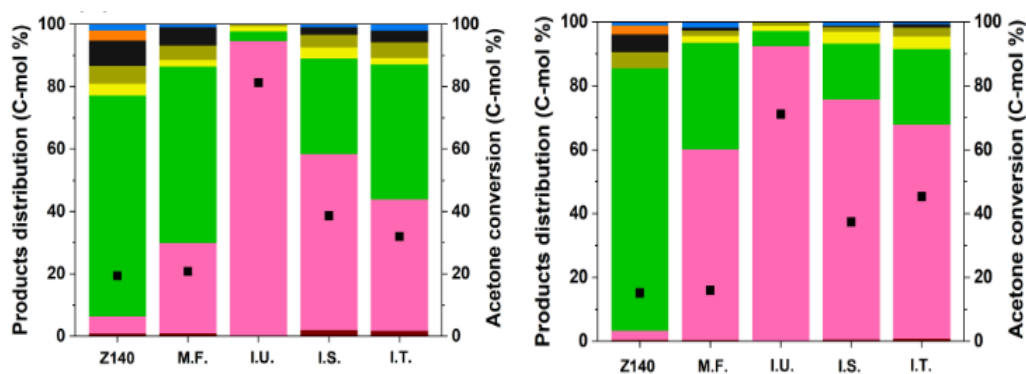


Figura 3. Conversão (quadrados pretos) e distribuição de produtos (barras coloridas) para a zeólita MFI 140 e para os catalisadores 4% Cu/zeólita preparados por tipos diferentes de sínteses na reação de HDO da acetona a 300 (esquerda) e 400 °C (direita).

Na Figura 3 tem-se os resultados dos testes catalíticos para as amostras Cu@MFI 140. Observando os resultados dos testes catalíticos, verifica-se diferença considerável na conversão e distribuição de produtos entre os diferentes catalisadores, sendo a impregnação úmida o método aparentemente mais eficaz dentre os realizados para uma melhor dispersão da fase de cobre. Esta deve estar mais acessível, pois o catalisador apresenta distribuição de produtos mais favorável no ponto de vista da valorização da biomassa para a reação de HDO, levando à formação de produtos de interesse como C3E, e também possui a maior conversão de acetona. A impregnação seca e a impregnação térmica possuem características muito similares no ponto de vista catalítico, com distribuição de produtos favorecendo a formação majoritária de C3E e C4 em temperaturas mais altas. A conversão de ambos também se mantêm próximas entre si. E por fim, o catalisador preparado por mistura física, como esperado, se mostrou menos ativo, apresentando comportamento similar a zeólita pura, o que pode estar relacionado à pouca interação entre os sítios de cobre e os sítios, dada a segregação completa entre as fases e as grandes partículas envolvidas.

Com os dados apresentados é possível fazer algumas observações sobre os métodos de sínteses empregados. Métodos que utilizaram algum tipo de processo para ajudar a dispersão, como o caso das amostras I.U., I.S. e I.T. apresentaram maior conversão e seletividade a produtos de interesse do que o método de mistura física. Para a síntese feita por I.T., apenas macerar o suporte e o precursor de cobre e tratar termicamente a mistura pode ter dificultado a dispersão na estrutura microporosa interna da zeólita. De maneira similar, para o catalisador preparado por I.S., a adição da solução concentrada de cobre gota-a-gota pode ter sido ineficaz na difusão pela estrutura microporosa da zeólita; o cobre pode ter ficado na superfície externa dos cristais durante a rápida secagem antes mesmo que pudesse se difundir pelos poros. Por último, para a amostra preparada por I.U., por se

tratar do método de síntese mais demorado, o tempo de interação entre a solução e a zeólita sob agitação constante proveniente do banho de ultrassom aparentemente levou a uma melhor dispersão. Portanto, é possível observar a superioridade da impregnação úmida como método de síntese para os catalisadores Cu/MFI, onde a utilização do banho de ultrassom e a adição do metal por meio de uma solução com concentração adequada apresentou maior conversão e distribuição de produtos favorecendo majoritariamente C3E, o que acaba sugerindo uma melhor dispersão ao longo da estrutura microporosa zeolítica e, conseqüentemente, intensificando os efeitos sinérgicos desejados entre os sítios ácidos da zeólita e os sítios metálicos do cobre.

CONCLUSÕES:

Com os dados obtidos a partir das caracterizações dos catalisadores e da reação de HDO da acetona, foi possível analisar os diferentes catalisadores metal/zeólita preparados. Na zeólita MFI 140, há um favorecimento de produtos C4 oriundos da condensação da acetona seguida de cisão. Já para os metais de transição, o catalisador Fe/Zeólita teve sua atividade praticamente inalterada. Para os sistemas Co/Zeólita e Ni/Zeólita, por apresentarem maior capacidade hidrogenantes, a formação de produtos saturados e menores é favorecida, em especial a formação de CH₄ em altas temperaturas. Nos catalisadores com cobre, comprova-se a importância da escolha do método de síntese adequado, onde foi evidenciada diferença significativa na atividade dos catalisadores de acordo com o modo de preparo.

Por fim, observamos que dentre os métodos de síntese empregados, a impregnação úmida é a alternativa mais adequada para a preparação de Cu@MFI, por possuir a maior conversão dentre as amostras analisadas e maior seletividade a C3E. Dentre os catalisadores preparados e analisados, o Cu@MFI preparado por impregnação úmida acabou por ser o mais ativo e que levou a formação de produtos de interesse como C3E, resultados promissores no ponto de vista da reação de HDO da acetona.

Agradeço à PIBIC/CNPq pelo investimento no projeto, ao IQ e ao grupo GCN pela infraestrutura e apoio, e ao projeto de pesquisa FAPESP 2018/01258-5.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J. Ethiraj; D. Wagh; H. Manyar, *Energy Fuels*, 2022, 36, 1189-1204.
- [2] L. Qu; X. Jiang; Z. Zhang; X.-G. Zhang; G.-Y. Song; H.-L. Wang; Y.-P. Yuan; Y.-L. Chang; *Green Chem.*, 2021, 23, 9348-9376.
- [3] Y. Nakagawa; S. Liu; M. Tamura; K. Tomishige, *ChemSusChem.*, 2015, 8, 1114-1132.
- [4] W. Luo; W. Cao; P.C.A. Bruijninx; L. Lin; A. Wang; T. Zhang, *Green Chem.*, 2019, 21, 3744-3768.
- [5] N. Batalha, L. Pinard; C. Bouchy; E. Guillon; M. Guisnet, *J. Catal.*, 2013, 307, 122-131.
- [6] W. Song; Y. Liu; E. Barath; C. Zhao; J.A. Lercher, *Green Chem.*, 2015, 17, 1204-1218.
- [7] N. Kosinov; C. Liu; E.J. Hensen; E.A. Pidko, *Chem. Mater.*, 2018, 30(10), 3177-3198.
- [8] J. Xu; Q. Wang; F. Deng, *Acc. Chem. Res.*, 2019, 52(8), 2179-2189.
- [9] Q. Zhang; S. Gao; J. Yu, *Chem. Rev.*, 2022.
- [10] D. Leite; G.B. Strapasson; D. Zanchet, *Mol. Catal.*, 2022, 530, 112623.
- [11] G.B. Strapasson; L.S. Sousa; G.B. Báfero; D.S. Leite; B.D. Moreno; C.B. Rodella; D. Zanchet, *Appl. Catal. B*, 2023, 335, 122863.
- [12] G.B. Báfero; G.B. Strapasson; D.S. Leite; D. Zanchet, *ChemCatChem*, 2023, e202300663.