

Avaliação da deposição de espécies CoAlO_x dispersas sobre HZSM-5 hierárquica na reação de hidrogenação do CO_2

Waldinei Rosa Monteiro^{*1,2}, Janaina Fernandes Gomes¹

¹Universidade Federal de São Carlos Rod. Washington Luís, s/n - Monjolinho, São Carlos - SP, 13565-905 – waldinei@ufpa.br

²Universidade Federal do Pará Rua Augusto Corrêa, 01 – Guamá, Belém-PA, 66075-110

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste trabalho, propõe-se a deposição de espécies CoAlO_x , de forma dispersa, sobre a superfície de uma zeólita hierarquizada, visando à combinação sinérgica entre as propriedades das espécies CoAlO_x e a acidez da zeólita, de modo a potencializar a atividade catalítica em reações de hidrogenação de CO_2 . Além disso, busca-se avaliar o efeito do aumento da carga metálica sobre a zeólita, preservando-se a estrutura porosa desenvolvida por meio do processo de dessilicalização/hierarquização.

Palavras-chave: Espinelio, Hidrogenação de CO_2 , Zeólita hierárquica.

ABSTRACT - In this work, we propose the deposition of dispersed CoAlO_x species on the surface of a hierarchical zeolite, aiming at the synergy between the properties of the CoAlO_x species and the acidity of the zeolite, in order to enhance the catalytic activity in CO_2 hydrogenation reactions. Furthermore, we seek to evaluate the effect of increasing the metallic load on the porous structure developed through the desilication/hierarchization process.

Keywords: Spinel, CO_2 hydrogenation, Hierarchical zeolite.

Introdução

Espécies do tipo CoAlO_x , identificadas como espinélios do tipo AB_2O_4 , têm apresentado alta atividade catalítica na formação de álcoois superiores (1). Neste trabalho propõe-se avaliar na hidrogenação do CO_2 o efeito da deposição de espécies do tipo CoAlO_x ($\text{Co}_n\text{Al}_{n-1}\text{O}_{n+3}$) em uma zeólita, usados como suporte para CuOZnO .

Experimental

Co-precipitação do CoAlO_x sobre a zeólita hierárquica e impregnação do CuOZnO .

Uma amostra de zeólita comercial HZSM-5 (Zeolyst®) foi submetida ao já conhecido processo de dessilicalização (2) de maneira a gerar poros na faixa de mesoporos. As espécies CoAlO_x foram depositadas sobre a zeólita a partir de uma solução coloidal obtida pela peptização de uma boehmita comercial (Vista Chemical Company®), com uma solução de ácido acético (Merck®) em concentração suficiente para manter a relação entre Al :Acetato em 1:2,5 e nitrato de cobalto (Sigma Aldrich®) na proporção de Co e Al_2O_3 de 1:1. Tal procedimento é alusivo ao descrito na literatura (3). A deposição por co-precipitação se deu conforme descrito na literatura (4). O Cu e Zn foram adicionados empregando a co-impregnação por via úmida a 20% em massa na razão $\text{CuO}:\text{ZnO}$ de 2:1, tanto sobre a zeólita contendo CoAlO_x como sobre a zeólita livre de CoAlO_x , resultando nos materiais $y\text{CAZ}$ ($y\%\text{CoAlO}_x/\text{Zeólita}$), $\text{CuZn-}y\text{CAZ}$ ($\text{CuOZnO-}y\%\text{CoAlO}_x/\text{Zeólita}$) e CuZn-Z ($\text{CuOZnO}/\text{Zeólita}$), em que y

representa o teor mássico nominal de CoAlO_x , que variou entre 5 e 20%.

Caracterização e avaliação catalítica dos materiais.

A estrutura porosa foi estudada por fisissorção de nitrogênio. A morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. A estrutura cristalina foi confirmada por DRX. A redutibilidade dos materiais foi investigada por RTP- H_2 , a densidade de sítios básicos foi avaliada por TPD de CO_2 e os teores metálicos foram analisados por espectroscopia de fluorescência de raios-X. Já as espécies Co superficiais foram estudadas por espectroscopia de Raman (780nm). Os testes catalíticos foram realizados à pressão atmosférica a 200°C a uma razão 1:1 de $\text{H}_2:\text{CO}_2$. Os produtos reacionais foram investigados por cromatografia em fase gasosa.

Resultados e Discussão

O processo de deposição se mostrou eficiente diante dos resultados de espectroscopia de fluorescência de raios-X, que revelaram teores mássicos de Co de 7,3; 12,5; 16,3 e 20,2% respectivamente, sendo próximos dos teores nominais de 5, 10, 15 e 20%. Os mesoporos gerados na zeólita foram pouco afetados no material 5CAZ, o qual apresentou a área superficial quase inalterada ($375 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) em relação à zeólita suporte ($379 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$), no entanto, o aumento do teor de CoAlO_x causou diminuição da área específica de forma crescente no 10CAZ ($319 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) e no 20CAZ ($309 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$). As micrografias obtidas por MEV (Figura 1) indicam que as amostras apresentaram semelhante padrão morfológico com aglomerados de

partículas irregulares, constituídas de outras partículas menores. Esse efeito é desejável do ponto de vista catalítico e se deve ao método de obtenção aplicado.

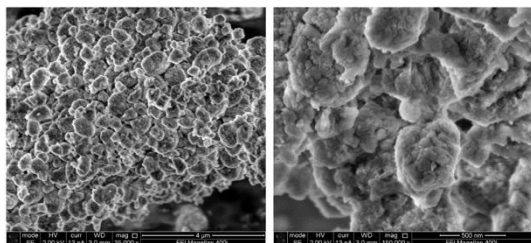


Figura 1. Micrografia de varredura da amostra CAZ, com morfologia comum a todas as amostras sintetizadas.

Os difratogramas de raios X das amostras investigadas (dados omitidos) apresentaram picos característicos da zeólita HZSM-5. Não foram observados picos relativos a espécies de Co, mesmo a 20 % de Co, o que indica que essas espécies estão bem dispersas no suporte. As análises de redução a temperatura programada com H_2 das amostras yCAZ (resultados omitidos) mostraram duas regiões de redução, uma com um pico mais pronunciado em ca. 800 °C e outra com um pico menos intenso em torno de 260 °C, sugerindo diferentes espécies de Co presentes nos materiais, podendo estar dispersas como óxidos (mais facilmente redutíveis) e combinadas com o alumínio, possivelmente sob a forma de um espinélio do tipo $CoAl_2O_4$, que exibe elevada temperatura de redução (5). De fato, para a amostra contendo 20% de cobalto, a ocorrência do espinélio misto de Co e Al foi confirmada por espectroscopia Raman, através de uma banda característica desta espécie em 515 cm^{-1} (6). A quantidade de Co e a sua dispersão nos materiais pode ter prejudicado a detecção dessa banda a teores menores de Co. Por outro lado, para todas as amostras investigadas, não foram observadas bandas referentes ao Co_3O_4 (7), que é um espinélio puro de Co.

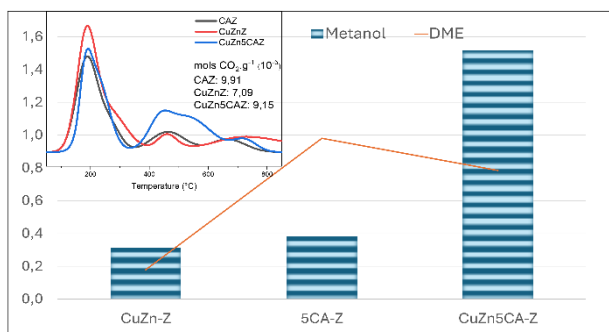


Figura 2. Dados de TPD- CO_2 e produtividades de DME e metanol ($\mu mol.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$) dos catalisadores investigados.

A Figura 2 mostra que o catalisador CuZn-Z teve produtividade de 0,3 $\mu mol.g^{-1}.h^{-1}$ de metanol, enquanto que o 5CAZ teve produtividade um pouco maior que

0,4 $\mu mol.g^{-1}.h^{-1}$. Ao se incluir o CuZn no sistema 5CAZ, observa-se claramente o aumento de aproximadamente 3 vezes na produtividade de metanol, acompanhado do aumento na produtividade relativa de DME. Os testes envolvendo 10 e 20% de CuZn não resultaram em desempenhos significativamente diferentes, comparados ao do CuZn5CAZ, o que significa que o par Cu-Zn leva à conversão do CO_2 independentemente da presença das espécies $CoAlO_x$, as quais claramente contribuem para o aumento da basicidade dos materiais e, juntamente com a zeólita, para a formação do DME, mesmo na ausência do par Cu-Zn.

Conclusões

A deposição de espécies $CoAlO_x$ na zeólita HZSM-5 hierarquizada mostrou-se eficaz tanto na incorporação de cobalto quanto na dispersão das espécies superficiais. A partir de 10% de Co, observou-se impacto na mesoporosidade da zeólita, bem como a presença de espécies de cobalto mais redutíveis. A sinergia entre as espécies $CoAlO_x$, a zeólita HZSM-5 e o par Cu-Zn resultou em um aumento na produção de metanol, independentemente da quantidade de $CoAlO_x$ presente nos materiais. Espécies $CoAlO_x$ em conjunto com a zeólita HZSM-5 proporcionaram a desidratação do metanol e esse efeito foi mais pronunciado na amostra sem o par Cu-Zn.

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro do INCT CAPICUA, do PRH/ANP, da FINEP, do CNPq, da CAPES e da FAPESP (2017/08420-0 e 2020/15230-5).

Referências

1. J. I. Orege, J. Wei, Q. Ge, J. Sun, *Nano Today* **2023**, 51, 101914.
2. L. L. Silva, B. R. Florindo, G. L. Catuzo, I. W. Zapelini, J. V. S. Cardoso, F. M. T. Luna, C. L. Cavalcante, L. Martins, *Molecular Catalysis* **2022**, 529, 112557.
3. W. R. Monteiro, José Augusto, da Silva, Victor Teixeira, Gonzalez, Wilma, in *INPI, Vol. PI 0909476-8 A2*, B01J 35/00 ; B01J 37/34 ; B01J 20/08 ed., Brazil, **2011**, p. 16.
4. C. S. Santana, L. S. Shine, L. H. Vieira, R. J. Passini, E. A. Urquieta-González, E. M. Assaf, J. F. Gomes, J. M. Assaf, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2021**, 60, 18750-18758.
5. L. Wang, L. Wang, J. Zhang, X. Liu, H. Wang, W. Zhang, Q. Yang, J. Ma, X. Dong, S. J. Yoo, *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, 57, 6104-6108.
6. X. X. Gao, C. J. Huang, N. W. Zhang, J. H. Li, W. Z. Weng, H. L. Wan, *Catalysis Today* **2008**, 131, 211-218.
7. G. Grzybnek, O. Wasilek, M. Rudzińska, P. Stelmachowski, P. Legutko, M. Greluk, G. Słowik, M. Rotko, A. Kotarba, *Catalysis Today* **2024**, 439, 114808.