



Combinando as propriedades de zeólitas e metais abundantes em catalisadores suportados bifuncionais

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:

Para reações que requerem funcionalidades ácidas e hidrogenantes, as zeólitas podem ser particularmente úteis para a construção de materiais bifuncionais, uma vez que apresentam estabilidade química e hidrotérmica, alta área superficial, porosidade e acidez intrínseca. Os sítios de caráter metálicos podem ser incluídos através de uma variedade de procedimentos simples e eficazes: impregnação, troca iônica, deposição-precipitação ou encapsulamento (durante a síntese) [1]. A otimização da razão entre sítios ativos com diferentes funções catalíticas é vital para alcançar distribuições de produtos específicas. Efeitos sinérgicos são esperados se os sítios ácidos e as funções hidrogenantes estiverem próximos um do outro [2,3]. Este tipo de engenharia de sítio em sistemas metal/zeólita tem sido amplamente explorado atualmente [4].

Dentre os processos que podem tirar vantagem de catalisadores bifuncionais está a reação de hidrodesoxigenação (HDO), uma das principais rotas estudadas para a valorização da biomassa, que tem se colocado como alternativa às matrizes energéticas vigentes por não apresentar origem fóssil e ser uma matéria-prima abundante [5]. Os seus derivados são comumente moléculas polares, com alto teor de oxigênio, altamente funcionalizados e reativos.

Na reação de HDO, catalisadores sólidos, combinados a uma atmosfera rica em H_2 são utilizados para reduzir esse alto teor de oxigênio através da clivagem seletiva de ligações C-O, podendo levar também a hidrogenação de compostos aromáticos e alcenos [6]. O conjunto de reações normalmente encontradas na HDO de derivados da biomassa pode incluir hidrogenações, hidrogenólises, desoxigenações diretas, desidratações, isomerizações, descarbonilações, descarboxilações e condensações [7]. Nesse sentido, utilizar catalisadores que combinem diferentes funcionalidades em um único material parece econômica e energeticamente vantajoso, mas requer o entendimento aprofundado de suas propriedades.

Dessa forma, este trabalho propôs avaliar as propriedades bifuncionais de catalisadores suportados metal/zeólita utilizando 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 [8-10]. Os catalisadores metal/zeólita foram preparados utilizando diferentes metais da primeira série de transição considerados abundantes (Fe, Co, Ni e Cu), em contraponto aos metais nobres comumente empregados nestes sistemas. Foi utilizada a zeólita ZSM-5 (MFI), que está entre as cinco zeólitas mais empregadas em larga escala, com destaque para indústria petroquímica.

METODOLOGIA:

Os catalisadores metal/zeólita foram preparados *via* impregnação úmida utilizando a zeólita comercial ZSM-5 (razão Si/Al = 140) e os seguintes precursores metálicos: Nitrato de ferro (III) nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$), nitrato de níquel (II) hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), nitrato de cobalto (II) hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) e nitrato de cobre (II) trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$). Quantidades adequadas de zeólita e dos precursores foram utilizadas a fim de obter uma relação de 10% m/m de óxido metálico/zeólita. Cada um dos nitratos foi adicionado a 25 mL de água deionizada sob agitação constante até completa dissolução. A adição de cerca de 1 g de zeólita tornou a mistura opaca, com tonalidades variadas a depender do precursor metálico. Por fim, a água foi evaporada lentamente em banho de ultrassom a 50 °C e os sólidos obtidos secos em estufa (100 °C, *overnight*) e, posteriormente, calcinados (550 °C, 4 h, estático). A amostra de ZSM-5 pura foi chamada de MFI, enquanto as amostra metal/zeólita foram chamadas de Fe/MFI, Co/MFI, Ni/MFI e Cu/MFI.

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 H_2 (28 mL/min) e He de balanço, mantendo uma proporção de aproximadamente 21 mols de H_2 /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 a 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 (isobutano e isobuteno) e ADE (acetaldeído).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

A atividade dos materiais frente a reação de HDO da acetona foi avaliada em função da temperatura, tendo sido analisadas a conversão de acetona e a distribuição de produtos a 300 e a 400 °C, como mostram a Figura 1 e a Tabela 1. A zeólita MFI pura apresentou conversões e distribuições de produtos semelhantes nas duas temperaturas estudadas, formando apenas C3E e C4, com maior seletividade a este último (> 90 %).

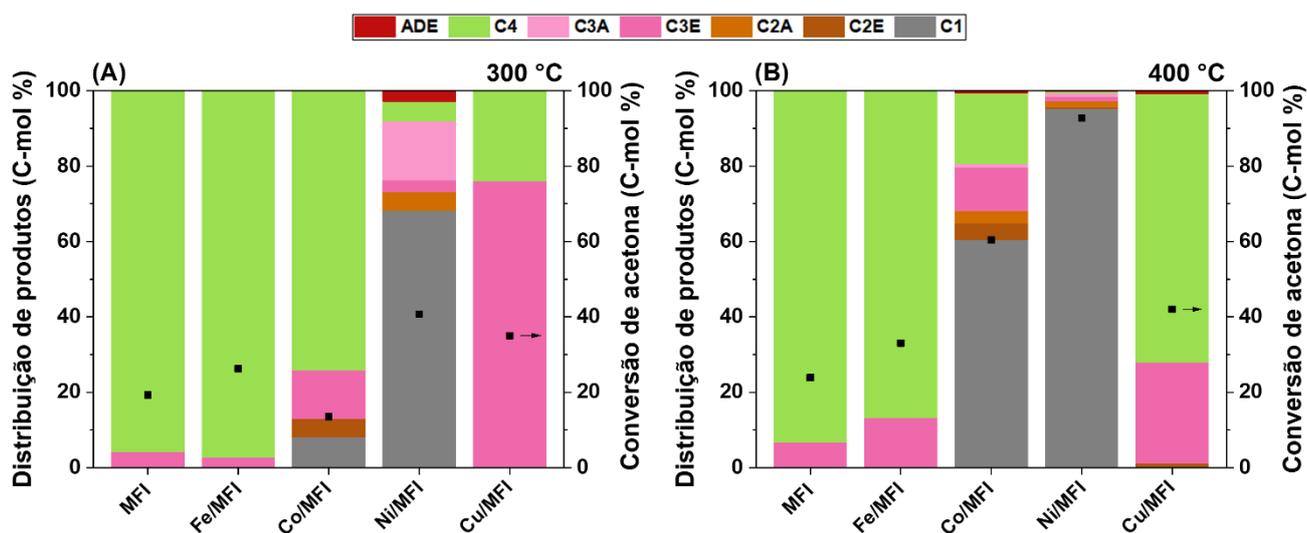


Figura 1. Conversão (quadrados pretos) e distribuição de produtos (barras coloridas) para a zeólita MFI e para os catalisadores metal/zeólita na reação de HDO da acetona a (A) 300 e (B) 400 °C.

Tabela 1. Conversão e distribuição de produtos para a zeólita MFI e para os catalisadores metal/zeólita na reação de HDO da acetona a 300 e 400 °C.

Amostra	Temperatura (°C)	Conversão de Acetona (%)	Distribuição de Produtos (%)						
			C1	C2A	C2E	C3A	C3E	C4	ADE
MFI	300	19	-	-	-	-	4	96	-
	400	24	-	-	-	-	7	93	-
Fe/MFI	300	26	-	-	-	-	3	97	-
	400	33	-	-	-	-	13	87	-
Co/MFI	300	14	8	-	5	-	13	74	-
	400	60	61	3	4	1	11	19	1
Ni/MFI	300	41	68	5	-	16	3	53	3
	400	93	95	2	1	1	1	-	-
Cu/MFI	300	35	-	-	-	-	76	24	-
	400	42	-	-	1	-	27	71	1

Ao avaliar os catalisadores metal/zeólita, foi possível observar que cada um apresentou um perfil catalítico particular. O catalisador Fe/MFI apresentou uma performance muito próxima à da zeólita pura, valendo mencionar que, a 400 °C, levou a um pequeno aumento na produção de C3E. Depois de Fe/MFI, seguindo em ordem crescente do número atômico do metal de transição, o catalisador Co/MFI começou a apresentar algumas diferenças significativas em relação a zeólita pura. Logo a 300 °C, além de C3E e C4, produtos menores foram formados, C1 e C2E. A 400 °C, o material se tornou consideravelmente mais ativo, como aponta o aumento na conversão. A maior seletividade a C1 e o aparecimento de outros produtos saturados, C2A e C3A, mostram uma maior capacidade hidrogenante. O catalisador Ni/MFI seguiu o comportamento catalítico do Co/MFI, mas com capacidade hidrogenante potencializada. A 300 °C, C1 já é o produto principal, atingindo cerca de 95 % de seletividade a 400 °C. É importante notar que, nessa temperatura, C4 não é mais formado, sendo este o principal produto catalisado pela zeólita pura. Finalmente, o catalisador Cu/MFI levou a formação de C3E e C4, assim como MFI e Fe/MFI, no entanto, diferentemente desses catalisadores, privilegiou a formação de C3E. A 300 °C, C3E foi o produto majoritário, enquanto a 400 °C, mesmo havendo maior seletividade a C4, Cu/MFI produziu de 2 a 3 vezes mais C3E que MFI e Fe/MFI.

Vale ressaltar que todos os catalisadores apresentaram alto grau de desoxigenação, um resultado que, sob o contexto da valorização da biomassa através da reação de HDO, parece bastante promissor. Nos materiais que apresentam maior caráter hidrogenante, a presença expressiva de C1 justifica a presença de ADE, o único produto oxigenado observado; sendo ambos produtos da hidrogenólise da acetona, como mostra o esquema da Figura 2. Os óxidos metálicos, puros ou mistos, empregados na HDO da acetona em trabalhos anteriores do grupo, levaram invariavelmente a produtos de condensação, oxigenados. Dessa forma, os resultados apresentados pelos sistemas metal/zeólita preparados parecem bastante promissores.

CONCLUSÕES:

Os dados obtidos a partir da reação de HDO da acetona a 300 e 400 °C permitiram uma análise preliminar dos diferentes catalisadores metal/zeólita preparados. C₄, C_{3E} e CH₄ foram os principais produtos obtidos a depender da temperatura e do metal empregado. A zeólita MFI pura levou majoritariamente à condensação da acetona e cisão em produtos C₄. Combinando-a com Fe, a atividade permanece praticamente inalterada. Ao utilizar Co e Ni, que apresentam maior capacidade hidrogenante, produtos menores e mais saturados são privilegiados, especialmente CH₄ em maior temperatura. O catalisador Cu/MFI, por sua vez, foi mais seletivo a C_{3E}, um resultado interessante e atraente.

É possível dizer que, no contexto da valorização da biomassa, os sistemas metal/zeólita preparados, em especial Cu/MFI, têm bastante potencial como catalisadores bifuncionais. Apresentaram alto grau de desoxigenação, inclusive evitando os produtos de condensação da acetona comumente observados quando empregados óxidos metálicos *bulk*. Caracterizações adicionais são necessárias para compreender a dispersão dos metais na estrutura zeolítica, a sua proximidade dos sítios ácidos e a redutibilidade desses catalisadores.

BIBLIOGRAFIA

- [1] W. Luo; W. Cao; P.C.A. Bruijninx; L. Lin; A. Wang; T. Zhang, *Green Chem.*, 2019, 21, 3744-3768.
- [2] N. Batalha, L; Pinard; C. Bouchy; E. Guillon; M. Guisnet, *J. Catal.*, 2013, 307, 122-131.
- [3] W. Song; Y. Liu; E. Barath; C. Zhao; J.A. Lercher, *Green Chem.*, 2015, 17, 1204-1218.
- [4] Q. Zhang; S. Gao; J. Yu, *Chem. Rev.*, 2022.
- [5] J. Ethiraj; D. Wagh; H. Manyar, *Energy Fuels*, 2022, 36, 1189-1204.
- [6] 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.
- [7] Y. Nakagawa; S. Liu; M. Tamura; K. Tomishige, *ChemSusChem.*, 2015, 8, 1114-1132.
- [8] D. Leite; G.B. Strapasson; D. Zanchet, *Mol. Catal.*, 2022, 530, 112623.
- [9] 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.
- [10] G.B. Báfero; G.B. Strapasson; D.S. Leite; D. Zanchet, *ChemCatChem*, 2023, e202300663.
- [11] T. Prasomsri; T. Nimmanwudipong; Y. Román-Leshkov, *Energy Environ. Sci.* 2013, 6(6), 1732-1738.