



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

CATALISADORES Cu-Zn SUPORTADOS EM ZrO₂ MESOPOROSA PARA PRODUÇÃO DE METANOL A PARTIR DO CO₂

MARCOS FCF¹, ROSSI MA², ASSAF JM³, GIUDICI R¹ e ASSAF EM²

¹ Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química

² Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos

³ Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: eassaf@iqsc.usp.br

RESUMO – *Catalisadores de Cu e Zn impregnados em zircônia mesoporosa foram aplicados à reação de hidrogenação do CO₂ para produção de metanol. Na preparação da zircônia aplicou-se o método de refluxo, na presença e na ausência do surfactante Pluronic® (P-123). A este suporte foram adicionados, por impregnação, 30% de Cu e 15% Zn (m/m). Os materiais foram caracterizados por difração de raios X (DRX) in situ e ex situ, redução a temperatura programada (RTP), fisissorção de N₂ e dessorção de CO₂ a temperatura programada (CO₂-DTP). A adição do surfactante durante a síntese do suporte favoreceu o aumento da área superficial específica do material e levou à estabilização da fase tetragonal do ZrO₂. Ambos os catalisadores apresentaram elevada atividade e seletividade na conversão do CO₂ em metanol.*

1. INTRODUÇÃO

A concentração de CO₂ na atmosfera tem aumentado desde o início da revolução industrial, devido à queima indiscriminada de combustíveis fósseis. Esse aumento está ligado ao aquecimento global. Diante disso, diversas tecnologias têm sido estudadas para mitigar sua concentração na atmosfera. A captura, o armazenamento e a utilização do CO₂ podem reduzir as emissões de fontes estacionárias. Além disso, ele pode ser utilizado como matéria prima para produção de compostos de interesse industrial. Entre as tecnologias em desenvolvimento, destaca-se nesse trabalho a produção de metanol a partir do CO₂ (Witoon et al., 2016).

Atualmente, o metanol é produzido a partir da hidrogenação do CO na presença de catalisadores a base de Cu/Zn/Al₂O₃, pressões >70 bares e temperatura na faixa de 220-300 °C. Porém, este catalisador pode sofrer desativação durante a reação devido a formação de água, através da reação deslocamento gás-água, que pode ser adsorvida nos sítios da Al₂O₃. Como alternativa, diversos estudos estão sendo realizados visando a produção de metanol a partir da hidrogenação do CO₂ em pressões menores e com suportes com caráter menos hidrofílico, minimizando assim a desativação através da adsorção de H₂O. Diante disso, a zircônia apresenta-se como um bom suporte para essa reação devido a seu caráter mais hidrofóbico quando comparado com a Al₂O₃ (Wang et al., 2011).

Diante desse cenário, um catalisador ativo, seletivo e estável frente aos processos de desativação por sinterização e oxidação dos sítios ativos de cobre é o alvo dos trabalhos atuais. Com esta perspectiva, este trabalho avaliou o efeito do surfactante durante a síntese da ZrO₂



XXII CONGRESSO
BRASILEIRO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
23 a 26 de Setembro de 2018
Hotel Maksoud Plaza
São Paulo – SP



XVII ENCONTRO BRASILEIRO
SOBRE O ENSINO DE
ENGENHARIA QUÍMICA
27 a 28 de Setembro de 2018
USP
São Paulo – SP

mesoporosa presente nos catalisadores de Cu e Zn durante o processo de conversão de CO₂ para metanol.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Síntese dos suportes

O surfactante (P-123) foi adicionado à solução de Zr(NO₃)₂.xH₂O, (surfactante/Zr = 0,03 M), sob agitação. Em seguida, realizou-se a precipitação do precursor através da adição de hidróxido de amônia (27%), sob agitação constante, até pH=11. O precipitado foi colocado em refluxo na temperatura de 110 °C/24 h (Rezaei *et al.*, 2006). Após envelhecimento, todos os materiais foram lavados com água e acetona, para a remoção do surfactante, secos e calcinados sob fluxo de ar sintético, a uma taxa de 10 °C/min, até 500 °C/4 h. Os suportes sem e com surfactante foram denominados ZrO₂-I e ZrO₂-II.

2.2. Síntese dos catalisadores

A adição de Cu e Zn aos suportes foi realizada através do método de impregnação por via úmida. Soluções aquosas de nitratos de cobre e zinco foram simultaneamente adicionadas ao suporte, de modo a se obter concentrações mássicas de 30% Cu e 15% Zn. Em seguida, o material foi seco a 90 °C/24 h e calcinado sob fluxo de ar sintético a 500 °C/3 h. Os compostos assim obtidos foram denominados Cu-Zn/Zr-I (sem P-123) e Cu-Zn/Zr-II (com P-123).

2.3. Caracterizações

Os materiais foram caracterizados por difração de raios X *in situ* e *ex situ*, fisissorção de nitrogênio, redução a temperatura programada e dessorção de CO₂ a temperatura programada.

2.4. Testes Catalíticos

Os catalisadores foram avaliados em um reator de fluxo contínuo da PID Eng&Techo. 200 mg de catalisador diluído com 100 mg de carbetto de silício foram ativados com H₂ puro (30 mL/min) na temperatura de 250 °C/1h. Os experimentos foram realizados a 250 °C/5h, a 30 bar de pressão e razão molar de H₂:CO₂ = 3:1 (GHSV = 6 L.h⁻¹g⁻¹). Os produtos da reação foram analisados em linha em um cromatógrafo a gás, equipado com detectores TCD e FID.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A adição de surfactante na etapa de síntese do suporte resultou em maior valor de área superficial específica (S_{BET}) e menor tamanho de cristalito ($t_{(101)}$), como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Área superficial específica (S_{BET}) e tamanho do cristalito da fase tetragonal ($t_{2\theta} = 30,34^\circ$) dos suportes.

Materiais	S_{BET} (m ² /g)	$t_{(101)}$ nm
ZrO ₂ -I	87	6,1
ZrO ₂ -II	150	5,8

Observa-se nos difratogramas de raios X, obtidos *in situ* durante o processo de redução com hidrogênio, mostrados na Figura 1, que antes da ativação os catalisadores apresentavam apenas picos referentes à estrutura monoclinica do CuO (JCPDS 89-2530). Após a redução, observou-se a presença da estrutura cúbica de face centrada do Cu⁰ em ambos os catalisadores (JCPDS 4-0835). Também foram observados picos de difração referentes ao composto ZnO e a ZrO₂ tetragonal e monoclinica, sendo importante destacar que o catalisador CuZn/ZrO₂-II apresentou apenas a estrutura tetragonal da ZrO₂ (Figura 1). A zircônia tetragonal foi estabilizada através da adição do surfactante durante a síntese do suporte (ZrO₂-II).

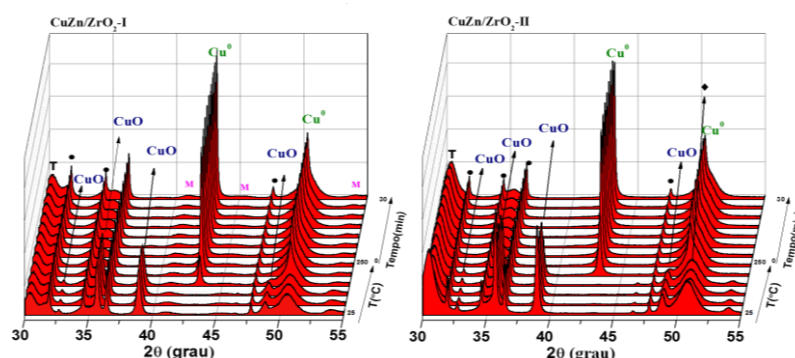


Figura 1 – XPD *in situ* dos catalisadores antes e após a ativação com H₂ na temperatura de 250 °C/1h. (T) ZrO₂ tetragonal (M) ZrO₂ monoclinica (●) ZnO.

A partir da Tabela 2 pode-se observar que a impregnação do Cu e Zn sobre a zircônia mesoporosa reduziu a área superficial específica dos catalisadores. Isso pode ser atribuído ao recobrimento dos poros do suporte através das partículas dos óxidos impregnados. O catalisador Cu-Zn/Zr-II apresentou maior área superficial específica e menor densidade total de sítios básicos quando comparado ao catalisador sintetizado na ausência do surfactante (Tabela 2). É importante ressaltar, que a adição do surfactante durante a síntese do suporte não favoreceu o aumento dos sítios básicos dos catalisadores e sim a área superficial específica. A análise da basicidade do catalisador está diretamente relacionada com a força de adsorção/dessorção do CO₂ para a produção do metanol.

Tabela 2– Área superficial específica, densidade total dos sítios básicos e os resultados do teste catalítico sobre os catalisadores.

Catalisador	S _{BET} (m ² /g)	Densidade dos sítios básicos (μmol/m ² cat) *	Conversão do CO ₂ (%)	Seletividade metanol (%)
CuZn/ZrO ₂ -I	41	18	15	76
CuZn/ZrO ₂ -II	57	14	16	73

*Os catalisadores foram reduzidos 250 °C/1h e o cálculo foi realizado até a temperatura de 250 °C

A Tabela 2 apresenta também que ambos os catalisadores foram ativos para a conversão do CO₂ em metanol. Os produtos obtidos foram o metanol e CO. O subproduto CO ocorre através da reação deslocamento gás água, que é uma reação favorável na temperatura de reação estudada e sob catalisadores de Cu. Em relação aos valores de conversão e seletividade a produtos, não se observam diferenças expressivas, indicando que as diferenças texturais

promovidas durante a síntese do suporte com adição do surfactante P-123 não influenciaram significativamente nas propriedades catalíticas.

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X obtidos ex situ após os ensaios reacionais. Observam-se picos de difração referentes aos compostos ZrO_2 , ZnO , CuO e Cu^0 , indicando que parte do cobre ainda se encontra no estado metálico. Além disso, também não foi identificada a formação de carbono cristalino. Indicando que não está ocorrendo o processo de desativação do catalisador por oxidação da fase metálica (cobre) e nem por formação de carbono.

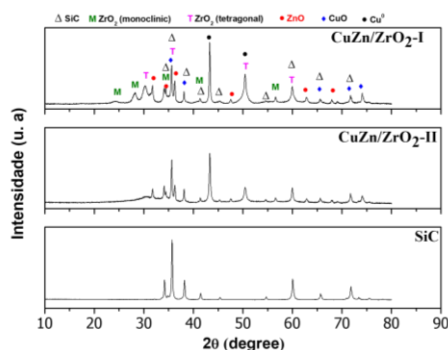


Figura 2 – XPD ex situ dos catalisadores após 5h reação de hidrogenação do CO_2 .

4. CONCLUSÕES

Os catalisadores foram ativos para a conversão do CO_2 em metanol. A adição de surfactante durante a síntese do suporte estabilizou a fase tetragonal da zircônia e aumento da área superficial específica, porém os valores de conversão do CO_2 e de seletividade a metanol foram semelhantes, indicando que a diferença de fases dos suportes não resultou em mudanças no desempenho dos catalisadores.

5. AGRADECIMENTOS

À FAPESP pela bolsa concedida (Proc.2017/10322-6), à FAPESP/SHELL-RCGI (Proc.2014/502794) e ao LNLS pela análise de XPD in situ (Proposta: 20170723).

6. REFERÊNCIAS

WANG W, WANG S, MA X AND GONG J, Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Ver*, v. 40, p. 3703-3727, 2011.

WITOON T, KACHABAN N, DONPHAI W, KIDKHUNTHOD P, FAUNGNAWAKIJ K, CHAREONPANICH M, LIMTRAKUL J, Tuning of catalytic CO_2 hydrogenation by changing composition of CuO-ZnO-ZrO_2 catalysts, *Energy. convers. Manage*, v.118, p. 21-31, 2016.

REZAEI M, ALAVI S.M, SAHEBDELFAR S, YAN Z, Tetragonal nanocrystalline zirconia powder with high surface area and mesoporous structure, *Powder Technol*, v.168, p. 59-63 2006.