

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Catalisadores zeolíticos destinados à conversão de CO₂

AUTORES:

Laís F. Castro, Áurea A. Barbosa, Alessandra Jorqueira, Claudio J. A. Mota, Jussara L. Miranda

INSTITUIÇÃO:

Instituto de Química (IQ)

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

CATALISADORES ZEOLÍTICOS DESTINADOS À CONVERSÃO DE CO₂

Abstract

The CO₂ emission has been significantly increasing in the last decades. Thus, the development of capturing and fixation processes is receiving great attention as alternatives to reduce GHG in the atmosphere. This work is related with CO₂ conversion and involves the preparation of metal catalysts for the transformation of CO₂. Ten metal catalysts have been prepared through ionic exchange using zeolites Y, ZSM5 and Beta. These catalysts have been characterized by X-ray fluorescence (XRF), X-ray Diffraction, Temperature Programmed Reduction (TPR) and Infrared Spectroscopy with Fourier Transform (FTIR). The chemical analysis showed that the catalysts presented a high uptake of the metals and maintained the silicon-aluminum ratio (SAR). The characterization by XRD and infrared indicated that the ion exchange did not affect the crystalline structure of the zeolites.

Introdução

Atualmente, têm sido desenvolvidos diversos processos de captura, armazenamento e conversão de CO₂, principal gás poluente causador do agravamento do efeito estufa e das mudanças climáticas recentes (SONG, 2006). O funcionamento das indústrias e o uso de transportes urbanos e rodoviários vêm sendo obtidos pela queima de derivados de combustíveis fósseis que em sua combustão emitem grandes quantidades de dióxido de carbono para a atmosfera

Segundo o relatório do Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC, 2007) as emissões de CO₂ entre 2000 e 2030, provenientes da geração de energia, devem crescer entre 45 a 100%. Então, é premente o desenvolvimento de tecnologia segura e viável economicamente para a captura, armazenamento e uso deste gás. Uma das alternativas mais estudadas é a captura e armazenamento de CO₂. A remoção de CO₂ de efluentes de refinarias, principais fontes de emissão, tem sido realizada mediante o seu resfriamento e pressurização ou através do uso de soluções aquosas de aminas, sendo considerados custosos e ainda pouco eficientes. Já o armazenamento pode ser feito por diferentes métodos dentre eles oceânico, geológico e mineral (JOHNSON, 2004). Além das opções de captura e estocagem existe a possibilidade de mitigação das emissões de CO₂ através da sua conversão a diversos produtos químicos de maior valor agregado. Dentre as possíveis conversões pode-se citar a reforma usando CO₂ para produção de gás de síntese, hidrogenação a metanol e síntese de dimetil carbonato (MA, 2009).

Assim, a proposta no presente trabalho é sintetizar e caracterizar catalisadores zeolíticos destinados à conversão de CO₂ a possíveis produtos como formaldeído, metanol e hidrocarbonetos, importantes insumos para a indústria petroquímica.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos constituídos por uma rede tridimensional de tetraedros de alumínio (AlO₄⁻) e silício (SiO₄) unidos entre si pelos átomos de oxigênio comuns aos tetraedros vizinhos. A rede cristalina com os alumínios tetracoordenados apresenta cargas negativas que são compensadas geralmente por cátions de metais alcalinos, íons amônio e hidrônio. Esses cátions presentes nas cavidades dos suportes zeolíticos apresentam mobilidade permitindo a troca iônica.

A preparação de catalisadores através de metais suportados em zeólitas é promissora, pois os suportes zeolíticos possuem diversas características peculiares que possibilitarão uma maior atividade catalítica como: (1) grandes áreas superficiais; (2) alta capacidade de adsorção de substâncias hidrofóbicas e

hidrofílicas; (3) tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias-primas usadas na indústria; (4) diferentes tipos de seletividade; e (5) aplicação como catalisadores no refino de petróleo e na petroquímica (LUNA, 2001).

Metodologia

Síntese dos catalisadores

A síntese dos catalisadores foi realizada mediante procedimento descrito por Sherry (1996) no qual é realizada uma intercalação de metais em peneiras moleculares.

Neste trabalho foi realizada a troca iônica parcial dos cátions das zeólitas NaY, NH₄ZSM-5 e NH₄BETA com diversos cloretos metálicos. Utilizou-se uma massa de cinco gramas da zeólita comercial para a troca com 100 mL de solução 1 molL⁻¹ do sal metálico dissolvido em água destilada a 60°C com agitação magnética contínua por 24 horas. Após esse período realizou-se a filtração com lavagem utilizando um volume de 400 mL de água destilada. A última etapa é a secagem em estufa por vinte e quatro horas a 100°C. No Quadro 01 encontram-se os catalisadores sintetizados.

Quadro 01: Catalisadores sintetizados a partir das zeólitas NaY, NH₄ZSM-5 e NH₄BETA.

Zeólita	Sal metálico	Catalisador
NaY	NiCl ₂ .6H ₂ O	NiY
	ZnCl ₂	ZnY
	CuCl ₂ .H ₂ O	CuY
NH ₄ ZSM-5	FeCl ₃ .6H ₂ O	FeZSM-5
NH ₄ BETA	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	CuBETA
	Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	CoBETA
	NiCl ₂ .6H ₂ O	NiBETA
	ZnCl ₂	ZnBETA
	CrCl ₃ .6H ₂ O	CrBETA
	FeSO ₄ .7H ₂ O	FeBETA

Caracterizações dos catalisadores

- Fluorescência de raios X (FRX)

A técnica de fluorescência de raios X foi empregada na determinação da composição química dos catalisadores preparados utilizando-se o equipamento Rigaku R/X 3100.

- Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos empregando-se o método pó, com radiação de alta frequência CuK_α ($\lambda=1,5418\text{nm}$) e a aquisição dos dados foi feita com passo de 0,05° entre $2\theta = 5^\circ\text{-}50^\circ$.

- Redução com programação de temperatura (TPR)

As amostras calcinadas foram caracterizadas por Redução à Temperatura Programada (TPR) sob fluxo de uma mistura gasosa H₂-Ar a 30 mL.min⁻¹. As amostras foram aquecidas de 20°C a 1000°C a uma taxa de 10°C.min⁻¹. Antes de se iniciar a aquisição dos dados, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, desde a temperatura ambiente até 550°C por quarenta minutos.

- Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os catalisadores também foram caracterizados utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Nicolet Magna 760 e Nicolet 6700. As pastilhas foram preparadas com iodeto de cério e foram analisadas de 4000 a 200 cm^{-1} .

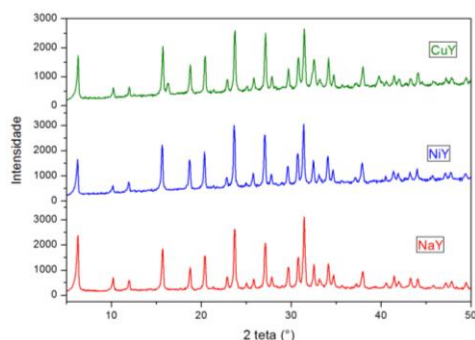
Resultados e Discussão

No Quadro 02 encontra-se a composição de algumas amostras preparadas por troca iônica com os sais metálicos. A composição foi determinada por fluorescência de raios X na qual foram obtidas as composições em % (p/p) dos óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , NaO e do metal. A partir das porcentagens dos óxidos de silício e alumínio foi possível calcular a razão silício-alumínio (SAR) dos catalisadores. Constate-se que a troca por outros cátions não alterou a estrutura cristalina da zeólita Y que permaneceu praticamente com o mesmo SAR (2,716 para NaY, 2,503 para NiY e 2,554 para CuY).

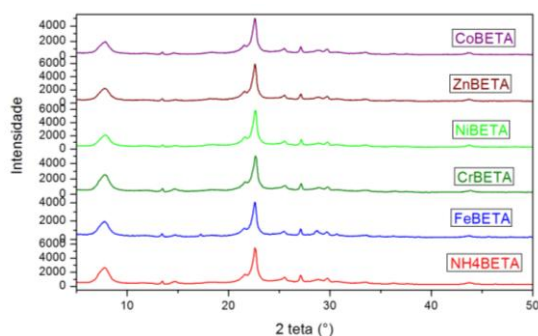
Quadro 02: Resultado da composição dos catalisadores.

Catalisador	SAR (Si / Al)	metal (% p/p)
NaY	2,7	13,4
NiY	2,5	12,8
CuY	2,6	17,4
ZnBeta	8,0	5,8

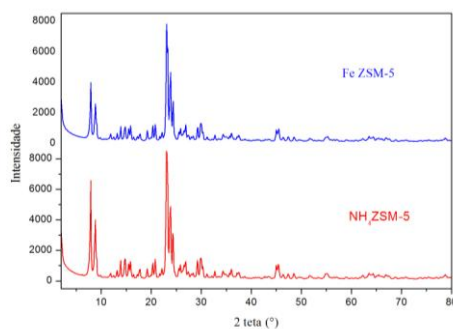
Para a determinação das fases cristalinas utilizou-se a técnica de difração de raios X. Verifica-se que os difratogramas dos catalisadores sintetizados são similares aos da zeólitas utilizadas para a troca iônica ($\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, NH_4BETA , NaY), indicando então poucas alterações nas fases cristalinas. Também não se observa sinais dos metais e dos seus respectivos óxidos sugerindo que os cátions estão bem distribuídos na estrutura cristalina.



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Difratomogramas de raios X dos catalisadores preparados a partir das zeólitas (a) NaY (b) NH_4BETA e (c) $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$.

A Figura 2 apresenta as curvas de redução termoprogramadas de dois catalisadores NiY e CuY. Observa-se a formação de um pico de redução para o NiY (411°C) e de dois picos para o CuY (228°C e 310°C) podendo ser atribuídos a redução dos cátions presentes nas grandes cavidades e também aos óxidos de níquel e cobre, respectivamente. Para o CuY os pico na temperatura mais baixa 228°C e mais alta 310°C podem estar relacionados a redução do cobre (II) ao cobre(I) e do cobre (I) ao cobre (0), respectivamente. As reduções acima de 900°C correspondem à sinterização do material, na qual começam a ocorrer modificações físico-químicas e estruturais. Os resultados de TPR auxiliam na seleção da temperatura de pré-redução para posteriores testes catalíticos de conversão de CO_2 que deverão estar na faixa de 200°C a 400°C.

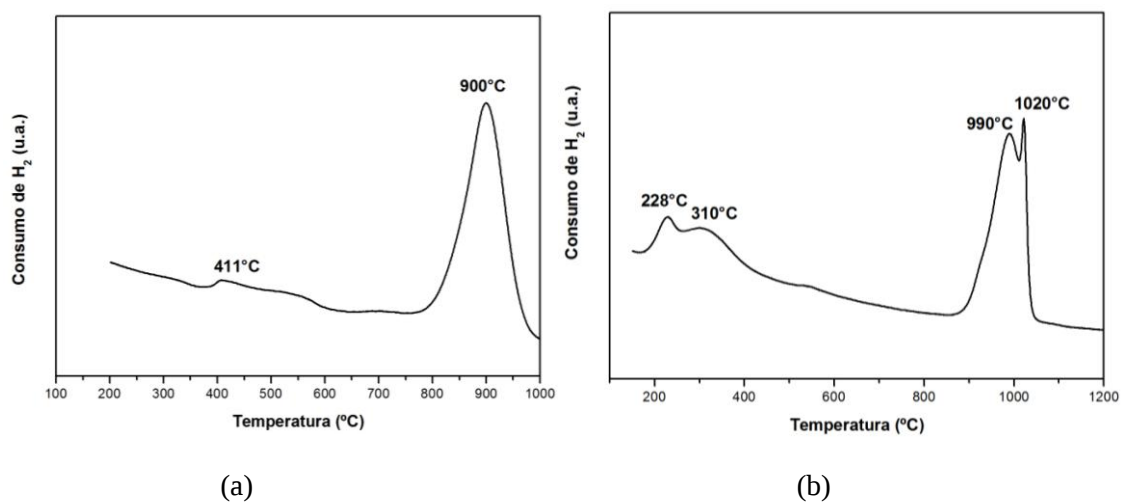


Figura 2. Perfis de TPR- H_2 de dois catalisadores (a) NiY e (b) CuY.

Outra caracterização realizada foi a espectroscopia na região do infravermelho, os espectros estão mostrados na Figura 3, na quais observa-se as bandas de estiramento assimétrico da ligação O-T-O (T=Si ou Al) em torno de 1100 cm^{-1} e simétrico em 794 cm^{-1} .

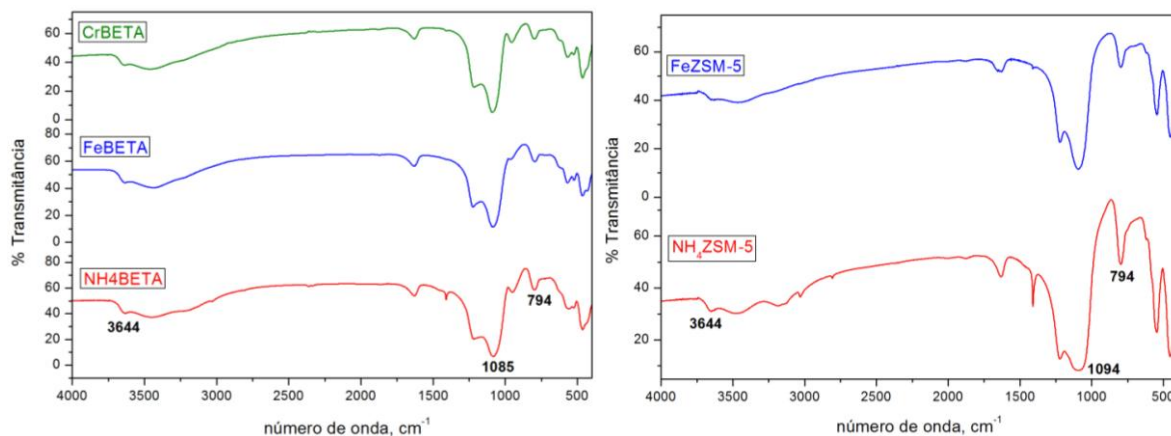


Figura 3. Espectros na região do infravermelho de alguns catalisadores.

As zeólitas apresentam um espectro simples na região de OH. A banda em 3644 cm^{-1} presente nas zeólitas amoniacais e nos catalisadores preparados pode ser atribuída aos grupos silanóis terminais ($=\text{SiOH}$) que encontram-se, geralmente na parte externa das zeólitas. Esses grupos completam a esfera de coordenação dos átomos de silício terminais na superfície do sólido microporoso.

Conclusões

Foram preparados dez catalisadores a partir das zeólitas NaY, $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ e NH_4BETA , utilizando o método de troca iônica com os íons metálicos níquel (II), cobre (II), zinco (II), cromo (III), cobalto(II), ferro (II) e ferro (III). Os difratogramas de raios X desses materiais mostraram pouca ou nenhuma alteração das fases cristalinas em comparação com as zeólitas utilizadas, indicando que os cátions trocados devam estar bem distribuídos no material. A caracterização por FRX indicou um bom teor de metal impregnado, principalmente para a troca iônica com cobre (17,413%). Através das análises FTIR foi possível confirmar as bandas características dos materiais zeolíticos. Os resultados de TPR mostraram dois picos de redução para o catalisador CuY e irão auxiliar na seleção da temperatura de pré-redução para posteriores testes catalíticos de conversão de CO_2 .

Os testes catalíticos de conversão de CO_2 estão em andamento utilizando esses catalisadores.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da ANP para o setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH01-ANP / MCT), ao NUCAT/COPPE/UFRJ pelas medidas de FRX, ao Laboratório multiusuário de análise IQ / UFRJ pelas medidas de DRX e de espectroscopia no infravermelho e ao Jair J. Costa pela ajuda nas medidas de TPR. CJAM agradece ao CNPq e a FAPERJ a concessão de bolsas de produtividade em pesquisa e cientista do nosso estado, respectivamente.

Referências Bibliográficas

- IPCC – Intergovernmental Panel on Climate Change, **Climate Change 2007 - Mitigation of Climate Change, Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report**, B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, Cambridge University Press, 2007.
- JOHNSON, T. L.; KEITH, D.W.; Fossil electricity and CO₂ sequestration: how natural gas prices, initial conditions and retrofits determine the cost of controlling CO₂ emissions, **Energy Policy**, v.32, 367-382, 2004.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U.; Modificação de zeólitas para uso em catálise, **Química Nova**, v. 24, 885-892, 2001.
- MA, J. *et al.*; A short review of catalysis for CO₂ conversion, **Catalysis Today**, v.148, 221-231, 2009.
- SHERRY, H.S.; The ion-exchanged properties of zeolites. I. Univalent ion exchanged in synthetic faujasite; **The Journal of Physical Chemistry**, v.70, p.1158, 1966.
- SONG, C.; Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing; **Catalysis Today**, v.115, 2-32, 2006.