Catalisadores Cu,Zn-ZSM-5 para ativação do CO2 via reação de shift reverso (RWGS).

Lucas Fonseca Couto1, Heloysa Martins Carvalho Andrade1,2, Karen Valverde Pontes1,2, Artur José Santos Mascarenhas1,2,\*

1 Programa de Pós-graduação em Energia e Ambiente (PGENAM), Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia,, R. Aristides Novis, 2 , Federação, 40210-630, Salvador BA.

2 Laboratório de Catálise e Materiais (LABCAT), Depto. Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Trav. Barão de Jeremoabo, 147 - Ondina, Salvador - BA, 40170-280.

\* artur@ufba.br

Resumo/Abstract (Helvética, tam. 12)

RESUMO – Catalisadores do tipo Cu/ZnO/Al2O3 tem se mostrado ativos na reação de shift reverso, bem como na hidrogenação de CO2 a metanol. Zeólitos podem ser utilizados como suportes catalíticos para metais de transição, como cobre e zinco e estes materiais demonstraram atividade na reação de shift. Neste trabalho, catalisadores Cu,Zn-ZSM-5 foram preparados por troca iônica e caracterizados por espectrometria de raio X por dispersão de energia (EDX), difratometria de raio X (DRX), infravermelho (FTIR), redução termoprogramada com hidrogênio (TPR-H2) e análise textural por fisissorção de N2 (BET). A análise de difração de raios X sugere que não há segregação de CuO ou de ZnO e que a estrutura de topologia MFI do zeólito ZSM-5 é preservada independentemente dos teores de Cu e Zn trocados. As espécies de óxido de cobre foram investigadas por TPR-H2 mostrando que existem nos catalisadores predominantemente espécies catiônicas oligoméricas em sítios de troca iônica, que reduzem a aproximadamente 250°C e também espécies tipo óxidos dispersas na superfície do catalisador, que reduzem entre 200 e 220°C.

*Palavras-chave: RWGS, Cu,Zn-ZSM-5, Caracterização de catalisadores.*

ABSTRACT - Cu/ZnO/Al2O3 type catalysts have been shown to be active in the reverse shift reaction, as well as in the hydrogenation of CO2 to methanol. Zeolites can be used as catalytic supports for transition metals such as copper and zinc and these materials have demonstrated activity in the shift reaction. In this work, Cu,Zn-ZSM-5 catalysts were prepared by ion exchange and characterized by energy dispersion X-ray spectrometry (EDX), X-ray diffraction (XRD), infrared (FTIR), hydrogen thermoprogrammed reduction (TPR -H2) and textural analysis by N2 physisorption (BET). X-ray diffraction analysis suggests that there is no segregation of CuO or ZnO and that the MFI topology structure of the ZSM-5 zeolite is preserved regardless of the exchanged Cu and Zn contents. The copper oxide species were investigated by TPR-H2 showing that there are predominantly oligomeric cationic species in ion exchange sites, which reduce at approximately 250°C and oxide-like species dispersed on the catalyst surface, which reduce between 200 and 220°C.

*Keywords: RWGS, Cu,Zn-ZSM-5, Caracterization of catalysts.*

## Introdução

Uma das mais importantes estratégias com vistas a transição energética e descarbonização das fontes de energia é aquela que passa pelo desenvolvimento dos processos de captura, armazenamento e utilização do CO2 (CCSU, *Carbon Capture, Storage and Utilization*). Portanto, a conversão catalítica do CO2 a produtos químicos ou combustíveis é de suma importância para a maturidade desta tecnologia (1).

A conversão do CO2 encontra como principal desafio a alta estabilidade termodinâmica dessa molécula e, portanto, a ativação de CO2 a CO, através da reação de shift reverso (RWGS) (2) amplia a possibilidade de utilização do CO2 processos diversos, tais como a síntese de metanol. As fases ativas comumente usadas são metais de transição, como cobre, zinco, ferro, níquel, suportados em zeólitos. Estes materiais apresentam propriedades ácidas e podem se tornar bifuncionais com a inserção do metal, adquirindo propriedades redox (2).

Catalisadores Cu-ZSM-5 e Cu,Zn-ZSM-5 foram investigados anteriormente na reação de shift, apresentando boa atividade, seletividade e estabilidade. Embora o papel do zinco não tenha sido esclarecido, os resultados sugeriram que os íons Zn2+ favorecem uma maior dispersão dos íons Cu2+ no suporte zeolítico (3). Neste trabalho, catalisadores Cu,Zn-ZSM-5 foram preparados e caracterizados, com a finalidade de entender suas propriedades para posteriormente avalia-los na reação de shift reverso.

## Experimental

*Preparação e caracterização dos catalisadores.*

Os catalisadores obtidos foram preparados por troca iônica simultânea dos íons Cu2+ e/ou Zn2+ em um zeólito comercial H-ZSM-5 (Degussa, Si/Al = 21). Para auxiliar a inserção do cobre nos sítios de troca, foi aplicado o método de Iwamoto de ajuste de pH entre 7 e 7,5 (4). Após isso os catalisadores foram filtrados, lavados com água deionizada, secos e calcinados a 500°C sob vazão de ar sintético.

Os materiais foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectrometria de raios X por dispersão de energia (EDX), análise textural por adsorção de nitrogênio e redução termoprogramada com hidrogênio (TPR-H2).

## Resultados e Discussão

A análise elementar realizada por EDX gerou os resultados descritos na Tabela 1, que eram esperados devido ao método de preparação empregado e quantidades previamente escolhidas. A análise de XPS foi realizada e mostrou que espécies de Zn estão presentes na superfície externa e no interior dos poros do zeólito. Os catalisadores preparados foram pensados para apresentarem razões Cu/Zn variadas, para avaliar o efeito destas razões sob os catalisadores.

**Tabela 1.** Porcentagens elementais dos materiais obtidos para hidrogenação de CO2.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Amostras** | **ZnO(%)** | **CuO(%)** | **Cu/Zn** |
| Zn-ZSM-5 | 1,55 | - | - |
| Cu-ZSM-5 | - | 1,44 | - |
| Cu,Zn-ZSM-5 (1:1) | 1,41 | 1,68 | 1,22 |
| Cu,Zn-ZSM-5 (2:1) | 1,14 | 2,23 | 2,00 |
| Cu,Zn-ZSM-5 (4:1) | 1,01 | 4,32 | 4,37 |

Os difratogramas de raios X apresentaram picos característicos da topologia MFI do zeólito ZSM-5, não apresentando picos de óxidos de Cu e Zn. Os espectros de infravermelho coletados apresentam o padrão característico de zeólitos ZSM-5, pois as interações dos metais Cu e Zn com oxigênio caem na região de 510 a 540 cm-1, na qual ocorre sobreposição dos picos ZSM-5 na mesma faixa.

Os resultados de área BET obtidos para estes materiais mostram que os materiais apresentam área superficial entre 240 e 287 m2/g. O ZSM-5 de partida, apresentava área BET de 316 m2/g, esta redução na área BET pode ser associada a ao bloqueio parcial dos poros do zeólito devido a deposição dos sítios ativos.

Os resultados de TPR-H2, na Figura 1, mostram espécies oligoméricas catiônicas de cobre e algumas espécies óxidos finamente dispersas na superfície. O gráfico de TPR-H2 apresenta os picos nas temperaturas de 200 a 250°C que são respectivos às espécies oligoméricas de cobre catiônico, e o pico um pouco acima de 400°C é respectivo a espécies de íons cobre no catalisador (5), que estão compensando cargas negativas na rede do zeólito ZSM-5, estes dados foram quantificados com base em materiais de referência (6).



**Figura 1.** Resultados de TPR-H2 para os catalisadores Cu,Zn-ZSM-5.

## Conclusões

Os catalisadores Cu,Zn-ZSM-5 preparados por troca iônica simultânea de íons Cu e Zn apresentam como principais espécies de Cu presentes, espécies oligoméricas de Cu catiônico ocupando sítios de troca iônica, CuO finamente disperso e dependendo do teor de Cu, também foi possível observar Cu2+ em posições de troca iônica. A análise textural corrobora com estes dados obtidos por TPR devido a diminuição da área superficial com o aumento da % de Cu,Zn, provocada por bloqueio parcial dos poros.

## Agradecimentos

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida.

## Referências

1. T. Stolar. et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. **2021,** *13*, 3070–3077.
2. VU, T. T. N. et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2022,** *61*, 15085–15102.
3. T. Souza; S. Brito; H. Andrade. *Applied catalysis A: General*. **1999**, *178*, 7-15.
4. M. Iwamoto; H. Yahiro; S. Yoshihiro; Yu-u; N. Mizuno. *Applied catalysis*. **1991,** *69,* 15-19.
5. A. Mascarenhas; H. Andrade. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1998,** *64,* 215-220.
6. R. Shutilov; V. Gavrilov. *Chemistry for Sustainable Development.* **2020,** *28,* 86-95.