

Conversão de CO₂ a carbonatos orgânicos cíclicos catalisada por zeólitas impregnadas com haletos metálicos

Lucas M. Grisolia¹ (IC), *Renata J. da Silva¹ (PQ), *Claudio J. A. Mota¹ (PQ).

*renatajs@iq.ufrj.br; cmota@iq.ufrj.br

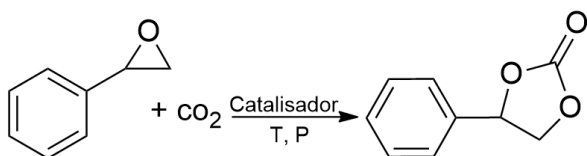
¹Universidade Federal do Rio de Janeiro. Centro de Tecnologia, Cidade Universitária. Rio de Janeiro – RJ.

Palavras Chave: CO₂, epóxidos, carbonatos orgânicos, zeólitas, haletos.

Introdução

Carbonatos orgânicos cíclicos podem ser produzidos a partir da reação de cicloadição de CO₂ a epóxidos. A zeólita Y impregnada com haletos metálicos tem sido proposta como catalisador para a reação entre CO₂ e epóxidos para produção destes carbonatos¹. Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida utilizando diferentes haletos metálicos (KI, NaI, ZnI₂) em diferentes concentrações (7,8 mmol e 15,9 mmol). Posteriormente, os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), fisissorção de nitrogênio (método BET) e análise termogravimétrica (TGA). Foram executados testes catalíticos, em duplicata, utilizando reator Parr de 100 mL, para a reação de CO₂ com óxido de estireno (OE) (figura 1).

Figura 1. Esquema reacional de CO₂ com OE



A conversão e seletividade ao carbonato de estireno (CE) foi determinada por análise de cromatografia gasosa.

Resultados e Discussão

Os resultados de DRX indicaram uma pequena redução de cristalinidade do material com o aumento da concentração de haleto impregnado, mantendo o perfil cristalográfico da estrutura zeolítica, indicando que não houve grandes mudanças na estrutura com a impregnação. A área superficial dos catalisadores apresentou redução proporcional ao aumento da concentração de haleto impregnado na zeólita. Por último, os resultados de TGA indicaram significativa estabilidade térmica dos catalisadores. Foram observadas perdas de 15 - 18%, relativas à água de adsorção (até 200 °C) e perdas de 5 - 8%, relativas ao haleto (650 - 850°C), com exceção da zeólita impregnada com ZnI₂ que apresentou perda de 14% na faixa de temperatura de ebulição do haleto metálico (625°C).

Os testes catalíticos indicaram que o aumento da concentração de haleto impregnado e consequente redução da razão molar epóxido/haleto interfere

diretamente no aumento de seletividade ao CE (tabela 1).

Tabela 1. Testes catalíticos. (5 mL OE, 100 °C, 50 bar de CO₂ e 0,5 g de catalisador, por 12 horas).

Catalisador	OE/I ⁻	Conv. (%)	Sel. CE (%)
NaY	-	56	-
NaI(7,8)/NaY	125,7	10	40
KI(7,8)/NaY	127,7	9	59
NaI(15,9)/NaY	68,3	12	79
KI(15,9)/NaY	69,8	93	98
ZnI ₂ (15,9)/NaY	69,3	23	30

O catalisador KI(15,9)/NaY apresentou o melhor desempenho, com 93% de conversão e 98% de seletividade ao carbonato de estireno. Já a zeólita impregnada com ZnI₂ apresentou conversão de 23% e seletividade a carbonato de estireno de 30%, favorecendo a formação de subprodutos poliméricos. A zeólita impregnada com 15,9 mmol de NaI apresentou baixas conversões (12 %), o que pode estar relacionado à drástica redução de sua área superficial.

Conclusões

Dentre os haletos metálicos empregados na composição dos catalisadores, o KI apresentou melhores resultados de conversão e seletividade nas reações estudadas. A partir dos resultados apresentados é possível inferir que a quantidade de haleto presente na composição do catalisador é de extrema importância para obtenção de melhores conversões do epóxido e seletividade ao carbonato orgânico. No entanto, a seletividade não depende somente da concentração de haleto (I⁻), tendo em vista que o catalisador impregnado com ZnI₂ apresentou baixa seletividade ao carbonato.

Agradecimentos

CNPq, FAPERJ, Royal Society (UK) e Shell.

¹ Ozorio, L. P. *Produção de carbonatos orgânicos cíclicos a partir de dióxido de carbono*. 2018.