



22º Congresso Brasileiro de Catálise

25 a 29 de Setembro de 2023 | Bento Gonçalves/RS

Catalisando Reencontros e Transformações Químicas

PROGRAMAÇÃO CIENTÍFICA



Sociedade Brasileira de Catálise

Regional 4



Sociedade Brasileira de Catálise

Regional 4

Efeito da razão Cu/Fe e teor de potássio na hidrogenação do CO₂ aos álcoois superiores usando catalisadores de K/Cu-Fe.

Gabriel L. Catuzo^{1*}; Luiz H. Vieira²; Francielle C. F. Marcos¹; Rita M. B. Alves³; Marcelo Zaiat⁴; José M. Assaf²; Elisabete M. Assaf^{1*}

¹ Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos-SP, Brasil.

² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905, São Carlos-SP, Brasil.

³ Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, 05508-010, São Paulo-SP, Brasil.

⁴ Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos-SP, Brasil.

gabriel.catuzo@usp.br; eassaf@iqsc.usp.br

Resumo/Abstract

RESUMO – As intempéries ambientais causadas pela quantidade massiva de CO₂ emitida na atmosfera têm atraído muita atenção da sociedade e despertado a urgência de se minimizar a concentração desse poluente. A síntese de álcoois superiores (C₂₊OH) a partir desse composto é particularmente atraente devido à sua ampla gama de aplicações. Visando-se uma conversão seletiva do CO₂, os catalisadores de CuFe se destacam, uma vez que a proximidade dessas duas espécies metálicas gera um sinergismo favorável à formação de álcoois superiores. Nesse trabalho, catalisadores de Cu-Fe, promovidos com átomos de K e suportados em γ-alumina, foram estudados nessa reação. Evidenciou-se que uma dosagem apropriada entre os três átomos foi crucial na formação dos principais intermediários, *CO e *CH_x, e dos álcoois superiores. Enquanto os átomos de Fe e Cu foram importantes na ativação dissociativa e não-dissociativa do CO, respectivamente, os átomos de K promoveram a adsorção do CO₂ e evitaram super-hidrogenação ao metano. O catalisador otimizado, Fe₁₀Cu₈K₆, com 6% (m/m) de K, obteve uma seletividade aos álcoois superiores de 12%, com uma conversão do CO₂ de 30%, a 340 °C

Palavras-chave: hidrogenação do CO₂, álcoois superiores, catalisadores de CuFe.

ABSTRACT - The environmental problems caused by the massive amount of CO₂ emitted into the atmosphere have attracted much attention from society and aroused the urgency of minimizing the concentration of this pollutant. The synthesis of higher alcohols (C₂₊OH) from this compound is particularly attractive due to its wide range of applications. Aiming at a selective conversion of CO₂, CuFe-based catalysts stand out, since the proximity of these two metallic species generates a synergism favorable to the formation of higher alcohols. In this work, Cu-Fe catalysts, promoted with K atoms and supported on γ-alumina, were studied in this reaction. It was shown that an appropriate dosage between the three particles was important in the formation of the main intermediates in higher alcohols formation, *CO and *CH_x. While Fe and Cu atoms were important in the dissociative and non-dissociative activation of CO, respectively, K atoms promoted CO₂ adsorption and prevented over-hydrogenation to methane. The optimized catalyst, Fe₁₀Cu₈K₆, with 6 wt% of K, obtained a selectivity toward higher alcohols of 12%, with a CO₂ conversion of 30%, at 340 °C

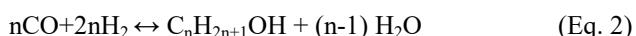
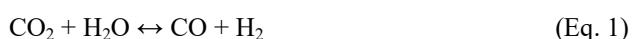
Keywords: CO₂ hydrogenation, higher alcohols, CuFe-based catalysts

Introdução

O grande impacto do CO₂ atmosférico no aquecimento global tem levado a comunidade científica a uma busca de tecnologias para capturá-lo e convertê-lo em compostos de alto valor agregado. Uma alternativa bastante promissora é transformá-lo em combustíveis, simultaneamente reduzindo a emissão desse poluente e a dependência de combustíveis fósseis (1,2). Nesse contexto, a síntese de álcoois superiores (C_nH_{2n+1}OH, n ≥ 6) têm atraído muita atenção devido à sua ampla gama de aplicações. Esses compostos são combustíveis chave e matéria-prima para a fabricação

de compostos farmacêuticos, cosméticos, plastificantes, detergentes e lubrificante (3).

Entretanto, cineticamente, a síntese de álcoois é bastante desafiadora, sendo a combinação da reação de deslocamento gás-água reversa (RWGS, Eq. 1), com síntese de Fischer-Tropsch (FTS, Eq. 2).



Essa reação requer um equilíbrio bastante fino entre as adsorções dissociativa (gerando-se uma espécie *CH_x) e

não-dissociativa (gerando-se uma espécie $^*\text{CO}$) do intermediário CO antes do acoplamento $\text{CH}_x\text{-CO}$, tido como a etapa mais crítica para a formação desses álcoois (4). Entretanto, a formação de álcoois envolve outros acoplamentos C-C entre diferentes espécies (por exemplo, CH_x com outra espécie CH_x), aumentando o número de reações paralelas, e limitando a seletividade aos produtos desejados (5). A fim de se aumentar a formação de álcoois superiores, é portanto fundamental ajustar as energias e cinéticas de adsorção de reagentes, assim afetando o grau de cobertura de intermediários chave, como $^*\text{CH}_x$, $^*\text{CO}$ e $^*\text{H}$ (6).

Catalisadores de Cu-Fe são bastante apropriados para essa reação, pois o efeito sinérgico entre eles garante um elevado ajuste das energias de adsorção dos principais reagentes e intermediários. Enquanto as partículas de Cu ativam o CO associativamente, as partículas de Fe o dissociam, proporcionando uma concentração balanceada dos intermediários $^*\text{CO}$ e $^*\text{CH}_x$ quando a proporção entre esses dois metais é otimizada (7). No entanto, usualmente, esses catalisadores também possuem elevada capacidade de hidrogenação, produzindo metano como subproduto e em elevadas quantidades (Eq. 3). Felizmente, a formação desses compostos pode ser minimizada com emprego de metais alcalinos, como o K, que atuam como promotores da reação ao suprimirem reações de hidrogenação (6). Adicionalmente, essas espécies promovem a carburização do Fe às espécies de carbeto de ferro, Fe_xC , tidas como responsáveis pelas reações de acoplamento (8).

Dessa forma, nesse trabalho, foram estudados catalisadores de Cu-Fe, suportados em γ -alumina e promovidos com átomos de K. Deseja-se estudar as razões Cu/Fe e teores de K que levem a uma otimização do desempenho catalítico dos materiais, promovendo a formação de álcoois superiores.

Experimental

Síntese dos catalisadores

A síntese dos catalisadores de Cu-Fe foi realizada de acordo com o procedimento de impregnação incipiente descrito por Luke *et al* (9), utilizando $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e K_2CO_3 como sais precursores. Os catalisadores impregnados foram secos a 100 °C e calcinados a 400 °C. A γ -alumina foi usada como suporte. As amostras foram nomeadas a partir dos teores mássicos dos metais em relação ao sólido, obtidos pela técnica de fluorescência de raios X. Por exemplo, a amostra $\text{Fe}_7\text{Cu}_{20}\text{K}_2$ possui teores de Fe, Cu e K iguais a 7, 20 e 2% (m/m), respectivamente.

Caracterização dos catalisadores

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas em um equipamento da marca PANalytical e modelo MiniPal4. As análises de difração de raios X foram

obtidas em um equipamento Bruker, modelo D8 Advance. As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos catalisadores previamente degasadas sob vácuo a 200 °C, por 12 h, foram obtidas em um equipamento Quanta Chrome Nova-1000. As áreas de superfície e volume de poros foram calculados pelos métodos BET e NLDFT, respectivamente. Os catalisadores também foram caracterizados por redução à temperatura programada (TPR-H₂) e dessorção de CO₂ e H₂ à temperatura programada, ambos operados em um equipamento Micromeritics ChemiSorb 2750, equipado com detector TCD. Nos experimentos de TPR, as amostras foram tratadas a 200 °C sob vazão de He (25 mL/min) por 30 min e então resfriadas a 50 °C. Em seguida, elas foram reduzidas até a temperatura de 850 °C, sob vazão de 10% H₂/Ar (25 mL/min), em uma rampa de 10 °C/min. Nos experimentos de TPD-H₂ e TPD-CO₂, as amostras foram inicialmente reduzidas a 400 °C em 10% H₂/Ar por 1 h. Após purga com Ar por 30 min, os catalisadores foram resfriados a 35 °C (TPD-CO₂) e 10 °C (TPD-H₂). Após purga com Ar (TPD-H₂) ou He (TPD-CO₂), os catalisadores foram aquecidos até 850 °C nessa atmosfera, em uma rampa de 10 °C/min.

Reação catalítica

As reações de hidrogenação do CO₂ foram feitas em um sistema de alta pressão (Microactivity Efficient, PID Eng&Tech) a operado a 40 bar, GHSV igual a 12.000 mL.gcat⁻¹.h⁻¹, razão H₂/CO₂ igual a 3 e temperatura entre 260 e 340 °C. Antes do processo reacional, os catalisadores foram reduzidos em atmosfera de H₂ (30 mL/min) a 400 °C, por 1 h. Toda a linha de reação foi mantida a 195 °C para evitar a condensação dos produtos da reação.

Resultados e Discussão

A Fig. 1a mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores calcinados a 400 °C. A γ -alumina exibe picos em valores de 2θ iguais a 19,0; 32,2; 37,0; 46,1; 60,5 e 66,7°. Considerando-se as fases ativas, o pico em 35,8° é correspondente à fase CuO (10,11), enquanto os picos em 24,4; 33,3; 49,6 e 54,3° caracterizam a espécie Fe₂O₃ (10–13). A fase $\text{KAl}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ também pode ser observada na amostra com maior teor de K, $\text{Fe}_{10}\text{Cu}_8\text{K}_6$, mostrando que há a formação de soluções sólidas entre a γ -alumina e o potássio. Os valores de área BET e volume de poros estão na Tabela 1. A diminuição desses parâmetros texturais em pequenas proporções mostra que a acessibilidade dos catalisadores se manteve consideravelmente preservada. Além disso, o aumento da quantidade de átomos de Cu levou a uma diminuição da área BET como uma tendência geral, em concordância com o trabalho desenvolvido por Wang *et al* (14).

Os perfis de TPR-H₂ dos catalisadores estão na Fig. 1b. Cinco picos podem ser vistos. O primeiro e segundo

referem-se à redução de espécies CuO a Cu⁰ presentes na superfície e no cerne dos catalisadores, respectivamente. Por outro lado, as transições Fe₂O₃→Fe₃O₄→FeO→Fe resultam nos três últimos picos (13). As curvas dos catalisadores Cu₂₅K₂ e Fe₂₅K₂ são mostrados com fins de comparação. Observa-se uma diminuição das temperaturas de redução com a inclusão de ambos os átomos no suporte. Isso evidencia um efeito cooperativo no qual um átomo melhora a redutibilidade do outro.

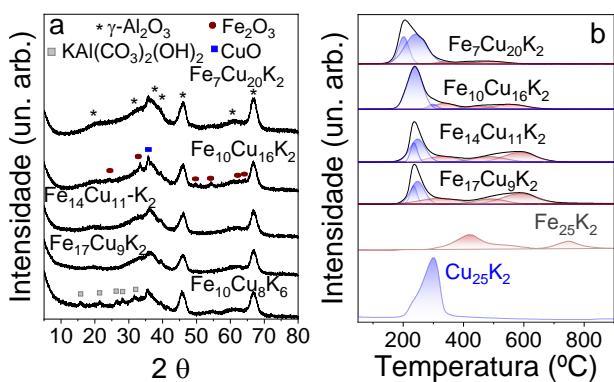


Figura 1. (a) Difratogramas de raios-X, destacando as fases γ -Al₂O₃, Fe₂O₃, CuO e KAl(CO₃)₂(OH)₂; (b) Curvas de TPR-H₂ das amostras Fe-Cu/K- γ -Al₂O₃.

Tabela 1. Área BET, volume de poros e concentração de H₂ e CO₂ adsorvido nos catalisadores Fe-Cu/K- γ -Al₂O₃.

Catalisador	Área de superfície (m ² /g) ¹	Volume de poros (cm ³ /g) ¹	H ₂ dessorvado (mmol/g)	CO ₂ dessorvado (mmol/g)
γ-Al ₂ O ₃	199	0,53	-	-
Fe ₇ Cu ₂₀ K ₂	150	0,38	0,471	0,266
Fe ₁₀ Cu ₁₆ K ₂	156	0,39	3,610	0,301
Fe ₁₄ Cu ₁₁ K ₂	159	0,37	5,558	0,281
Fe ₁₇ Cu ₉ K ₂	162	0,39	6,343	0,317
Fe ₁₀ Cu ₈ K ₆	140	0,33	4,830	0,642

Os perfis de TPD-H₂ dos catalisadores pré-reduzidos estão apresentados na Fig. 2a. A concentração de H₂ dessorvado nos catalisadores estudados está apresentada na Tabela 1. Os catalisadores apresentam três picos de adsorção, nomeados α, β e γ e representando uma adsorção de H₂ fraca, média e forte, respectivamente. A adsorção de força média (sítio β) está intimamente associada a capacidade de hidrogenação dos catalisadores na região de temperatura em que a reação é realizada (260-340 °C), uma vez que estes átomos de hidrogênio ativos são mais

facilmente fornecidos durante o processo catalítico (13). A concentração de H₂ aumentou consideravelmente com o teor de Fe, uma vez que esses átomos apresentam maior capacidade de hidrogenação em relação ao Cu. Esses últimos, por outro lado, apresentam uma interação bastante fraca com o H₂. Além disso, a perda considerável da contribuição do sítios β, de força média, para a amostra Fe₁₀Cu₈K₆ mostra que há certa diminuição da capacidade de hidrogenação dos catalisadores com o aumento da quantidade de átomos de potássio, em congruência com alguns trabalhos encontrados na literatura (10,15).

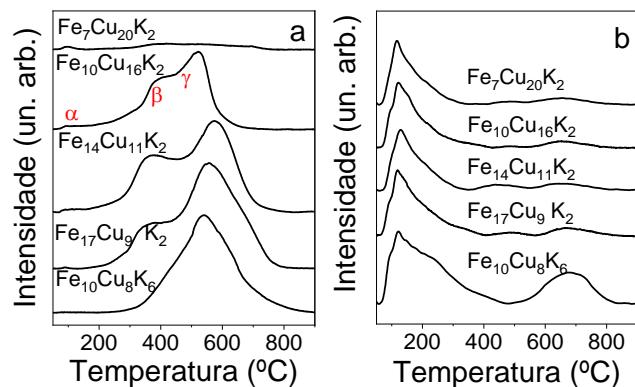


Figura 2. Curvas de (a) TPD-H₂ e (b) TPD-CO₂ das amostras Fe-Cu/K- γ -Al₂O₃.

A influência da razão Cu/Fe e da quantidade do promotor K na basicidade dos catalisadores foi estudada por meio da técnica de dessorção de CO₂ a temperatura programada (Fig. 2a). Ainda que não tenha sido identificada uma relação direta entre basicidade e as proporções entre os átomos de Cu e Fe, o aumento da quantidade de átomos do promotor K aumentou consideravelmente a concentração de sítios básicos (Tabela 1). Devido a sua natureza inerte, a ativação do CO₂ é um passo crítico na cinética dessa reação. Para enfraquecer suas ligações C=O, as moléculas de CO₂ precisam adquirir elétrons da superfície metálica (16). Nesse contexto, os átomos de K têm sido apontados como bons doadores de elétrons 4s às moléculas de dióxido de carbono (17), resultando em um abaixamento da energia de ativação necessária para a hidrogenação desse reagente ao CO.

A conversão do CO₂ e seletividade aos produtos estão na Tabela 2. A conversão do CO₂ aumentou com a temperatura para todos os catalisadores estudados. Além disso, a distribuição dos produtos também se mostrou dependente desse parâmetro. Conforme a temperatura aumenta, o CO é suprimido, enquanto os hidrocarbonetos C₂₊ tornam-se o produto dominante, com exceção à amostra Fe₁₀Cu₈K₆. A síntese do metanol é significativamente inibida com o aumento da temperatura, enquanto a produção de etanol é maximizada a 300 °C.

Destaca-se também o fato de que os catalisadores ricos em Cu levaram a um aumento da seletividade ao CO, enquanto os catalisadores ricos em Fe ampliaram a seletividade ao CH₄. Isso se relaciona aos tipos de interação do intermediário CO nos diferentes metais. Enquanto o Cu o ativa de forma não-dissociativa, liberando-o como produto, o Fe o dissocia, transformando-o em metano, após uma etapa de hidrogenação. Quando os dois intermediários ativados, *CH_x e *CO, estão em uma proporção ótima, a probabilidade de acoplamento *CH_x*CO para a produção de álcoois superiores aumenta consideravelmente (6).

Tabela 2. Conversão do CO₂ e seletividades aos produtos para os catalisadores Fe-Cu/K-γ-Al₂O₃.

Catalisador	T (°C)	X (%)	Seletividade (%)					R (%)
-	-	-	CO	CH ₄	C ₂₊	Me-OH	C _{2+/-} OH	EtOH
Fe ₇ Cu ₂₀ K ₂	260	13,3	45,1	13,7	34	4,5	2,6	0,2
Fe ₇ Cu ₂₀ K ₂	300	29,4	31,4	18	45,1	2,8	2,7	0,5
Fe ₇ Cu ₂₀ K ₂	340	43,7	21,7	21,5	54,4	0,6	1,8	0,6
Fe ₁₀ Cu ₁₆ K ₂	260	14,4	38,2	15,4	38,7	4,1	3,5	0,3
Fe ₁₀ Cu ₁₆ K ₂	300	30,2	22,7	23,1	48,3	2,4	3,4	0,6
Fe ₁₀ Cu ₁₆ K ₂	340	44,1	17,6	23,9	56,2	0,5	1,8	0,5
Fe ₁₄ Cu ₁₁ K ₂	260	15,6	29,3	19,5	43,2	3,9	4,1	0,4
Fe ₁₄ Cu ₁₁ K ₂	300	30,6	18,9	23,4	52,1	1,8	3,9	0,8
Fe ₁₄ Cu ₁₁ K ₂	340	49	15	25,9	56,8	0,5	1,9	0,6
Fe ₁₇ Cu ₉ K ₂	260	15,7	26,2	20,6	45,5	3,8	4	0,4
Fe ₁₇ Cu ₉ K ₂	300	32,8	18,1	25,5	52	1,2	3,1	0,7
Fe ₁₇ Cu ₉ K ₂	340	51,7	13,1	26,6	58,2	0,4	1,6	0,6
Fe ₁₀ Cu ₈ K ₆	260	10,5	75,6	6,1	14,2	0,3	3,6	0,1
Fe ₁₀ Cu ₈ K ₆	300	19,6	52,8	10,5	27,3	0,4	8,8	1
Fe ₁₀ Cu ₈ K ₆	340	30,4	31,4	14,2	42,3	0,5	11,7	2,2

Os valores de seletividade aos álcoois C₂₊ e rendimento (R%) ao etanol mostram que a amostra Fe₁₄Cu₁₁K₂, entre os 4 catalisadores com o mesmo teor de

K (2% m/m), é a que obtém um balanço mais adequado entre a ambas as ativações, resultando em uma produção otimizada desses compostos.

A capacidade de adsorção do CO₂ é um fator chave na promoção da reação de deslocamento gás-água reversa para os catalisadores de Cu-Fe (18). Isso pode ser constatado pelo fato de que catalisador Fe₁₀Cu₈K₆, de maior basicidade, possui o maior rendimento ao CO (Tabela 2), em qualquer temperatura. Entretanto, o rendimento do etanol também é maximizado com o aumento do teor de K, mostrando que a proporção entre as espécies ativas *CH_x e *CO foi otimizada. Concomitantemente, a quantidade balanceada de sítios de hidrogenação inibiu a produção de metano, resultando na diminuição da seletividade a esse composto, mostrando que há uma otimização entre a ativação não-dissociativa do CO e a capacidade de hidrogenação dos catalisadores.

Conclusões

Tanto a proporção entre átomos de Cu e Fe, quanto a quantidade de átomos de K adicionados mostraram-se fundamentais na conversão do CO₂ e distribuição de produtos. Isso ocorre, pois, um balanço adequando entre a capacidade de hidrogenação e ativação do CO₂ mostrou-se fundamental para a formação de álcoois superiores. Uma capacidade de hidrogenação baixa leva a baixas conversões; uma hidrogenação excessiva, por outro lado, conduz a uma seletividade bastante elevada de metano. Nesse contexto, a amostra Fe₁₀Cu₈K₆ conduziu a um maior rendimento aos álcoois superiores por apresentar alta basicidade e hidrogenação balanceada.

Agradecimentos

Nós agradecemos ao “Projetos Integrados de Pesquisa em Áreas Estratégicas” (PIPAE, projeto 2021.1.10424.1.9). Esse trabalho também foi financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq (310388/2020-1).

Referências

1. F. Zeng, C. Mebrahtu, X. Xi, L. Liao, J. Ren, J. Xie, H. J. Heeres, R. Palkovits, Appl. Catal. B Environ., **2021**, 291, 120073.
2. X. Nie, W. Li, X. Jiang, X. Guo, C. Song, in Adv. Catal., Elsevier Inc., **2019**, pp. 121–233.
3. X. Xi, F. Zeng, H. Zhang, X. Wu, J. Ren, T. Bisswanger, C. Stampfer, J. P. Hofmann, R. Palkovits, H. J. Heeres, ACS Sustain. Chem. Eng., **2021**, 9, 6235–6249.
4. D. Xu, Y. Wang, M. Ding, X. Hong, G. Liu, S. C. E. Tsang, Chem, **2021**, 7, 849–881.
5. F. Zhang, W. Zhou, X. Xiong, Y. Wang, K. Cheng, J. Kang, Q. Zhang, Y. Wang, J. Phys. Chem. C, **2021**, 125,



22º Congresso
Brasileiro de

Catálise

25 a 29
Setembro de 2023
Bento Gonçalves / RS



24429–24439.

6. D. Xu, M. Ding, X. Hong, G. Liu, *ACS Catal.*, **2020**, 10, 14516–14526.
7. W. Gao, Y. Zhao, J. Liu, Q. Huang, S. He, C. Li, J. Zhao, M. Wei, *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, 3, 1324–1332.
8. S. C. Mandal, A. Das, D. Roy, S. Das, A. S. Nair, B. Pathak, *Coord. Chem. Rev.*, **2022**, 471, 214737.
9. H. T. Luk, C. Mondelli, S. Mitchell, D. Curulla Ferré, J. A. Stewart, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.*, **2019**, 371, 116–125.
10. M. Ding, J. Tu, M. Qiu, T. Wang, L. Ma, Y. Li, *Appl. Energy*, **2015**, 138, 584–589.
11. R. Lu, D. Mao, J. Yu, Q. Guo, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2015**, 25, 338–343.
12. T. Numpilai, T. Witoon, N. Chanlek, W. Limphirat, G. Bonura, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, *Appl. Catal. A Gen.*, **2017**, 547, 219–229.
13. D. Xu, M. Ding, X. Hong, G. Liu, S. C. E. Tsang, *ACS Catal.*, **2020**, 10, 5250–5260.
14. W. Wang, X. Jiang, X. Wang, C. Song, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2018**, 57, 4535–4542.
15. H. T. Luk, C. Mondelli, S. Mitchell, S. Siol, J. A. Stewart, D. Curulla Ferré, J. Pérez-Ramírez, *ACS Catal.*, **2018**, 8, 9604–9618.
16. X. Nie, W. Li, X. Jiang, X. Guo, C. Song, in *Adv. Catal.*, Elsevier Inc., **2019**, pp. 121–233.
17. H. Guo, S. Li, F. Peng, H. Zhang, L. Xiong, C. Huang, C. Wang, X. Chen, *Catal. Letters* 2015, 145, 620–630.
18. C. S. Chen, W. H. Cheng, S. S. Lin, *Appl. Catal. A Gen.* 2003, 238, 55–67.