

Hidrogenação do CO₂ a álcoois superiores utilizando catalisadores Cu-Fe/ZrO₂

Aluna: Camila Aimy Bueno

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Elisabete Moreira Assaf

Colaborador: Dr. Gabriel Liscia Catuzo

Instituto de Química de São Carlos – USP

camila.aimy@usp.br

Objetivos

O dióxido de carbono (CO₂) é responsável por 72% das emissões de gases de efeito estufa, tornando-se o principal gás de efeito estufa. Uma alternativa em evidência para minimizar a concentração desse composto na atmosfera é utilizá-lo como matéria-prima para a síntese de combustíveis. [1–3] Nesse contexto, os álcoois superiores são compostos com aplicações comerciais amplas, especialmente como combustíveis. Esse trabalho tem como objetivo estudar avaliar o efeito das fases ativas de catalisadores de Cu-Fe suportados em ZrO₂ na reação de hidrogenação do CO₂ a álcoois superiores. Tanto o efeito das proporções entre os átomos de Cu e Fe e as temperaturas de redução serão avaliadas.

Métodos e Procedimentos

A síntese dos catalisadores foi realizada de acordo com o procedimento de impregnação incipiente descrito por Luke et al [4]. Utilizou-se ZrO₂ como suporte e 20 % (m/m) da fase ativa K+Cu+Fe para a impregnação. As razões Cu/Fe foram iguais a 0,5 e 2 e a razão K/(Cu+Fe) foi igual a 0,25. Os perfis de redução das amostras foram obtidos pela técnica de TPR (redução a temperatura programada). A afinidade das amostras pelo H₂ e CO₂ (os dois reagentes utilizados) foi analisada pelas técnicas de dessorção a temperatura programada (TPD) de H₂ e CO₂, respectivamente. As duas análises foram realizadas após redução das amostras por 1 h em 350 e 400 °C. As reações de hidrogenação do CO₂ foram feitas em um sistema de alta pressão operado a 40 bar, com uma massa de 200 mg dos catalisadores. As condições de reação foram as seguintes: temperatura de reação de 300 °C, e proporção H₂/CO₂ igual a 3 (vazão de H₂ igual a 30 cm³/min). Antes do processo reacional, os catalisadores foram reduzidos em atmosfera de H₂ (30 mL/min) a 350 ou 400 °C, por 1 h.

Resultados

A Fig. 1a mostra os difratogramas de raios X dos catalisadores calcinados a 400 °C. Nos dois perfis é possível observar a presença da zircônia pelos picos em 24,1; 28,3; 31,6; 34,2; 49,3 e 50,1° (PDF:86-1451). Essa é a única fase presente na amostra CuFe_{0,5}. Em contrapartida, considerando-se as fases ativas, os picos em 30,2; 35,6; 53,8; 57,3 e 63,0°, que caracterizam a espécie Fe₂O₃ (PDF: 39-1346), estão presentes apenas na amostra CuFe₂. Isso sugere uma menor dispersão do óxido de ferro para essa amostra.

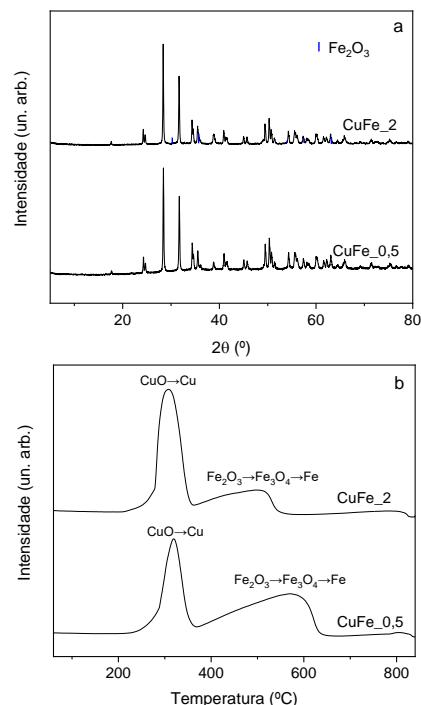


Figura 1. Curvas de (a) DRX catalisadores estudados, (b) TPR-H₂ das amostras

A Fig. 1b mostra os perfis de TPR-H₂ dos catalisadores CuFe_{0,5} e CuFe₂. Ambas as amostras exibiram sinais de redução na faixa de

250~380°C e 390~650°C. O primeiro foi atribuído à redução de espécies de cobre (CuO a Cu⁰), enquanto o segundo sinal foi relacionado à redução de espécies férricas (Fe₂O₃→Fe₃O₄→Fe).

Tanto a capacidade de hidrogenação dos catalisadores quanto de ativar o CO₂ é de grande importância para a formação dos produtos desejados. Empregando-se diferentes temperaturas de redução, a distribuição das espécies de ferro varia, e isso tem implicações na conversão do CO₂ e na distribuição dos produtos. Nesse contexto as técnicas de TPD podem auxiliar nessa discussão. Os sítios dessorvidos próximos da temperatura de reação (300 °C) são especialmente ativos. A Fig. 2a mostra as curvas de TPD-CO₂ dos catalisadores estudados, após eles serem reduzidos a 350 e 400 °C. A 400°C, os catalisadores adsorvem ligeiramente mais de CO₂. A quantificação dos sítios básicos, em mmol/g, está na Fig. 2a.

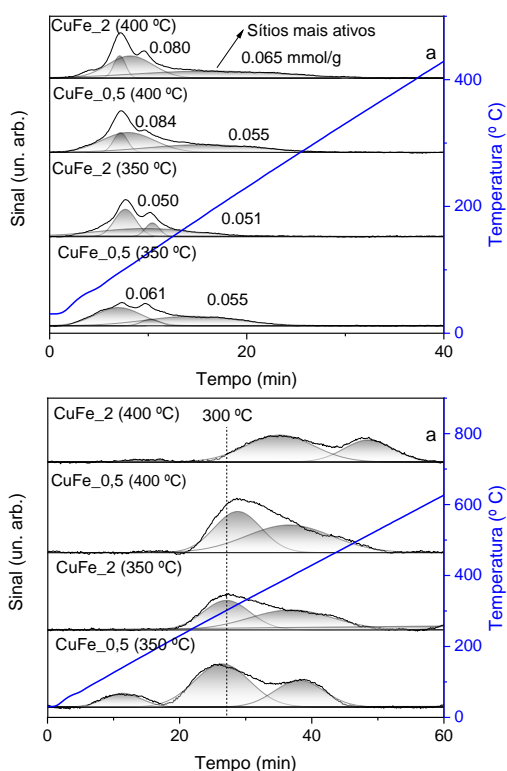


Figura 2. Curvas de (a) TPD-CO₂ e (b) TPD-H₂ dos catalisadores de estudos.

A Tabela 1 mostra os resultados catalíticos obtidos. Observa-se que o aumento dos teores de Fe leva a maiores conversões do CO₂, ao mesmo tempo em que o intermediário CO tem menor seletividade, ou seja, ele é mais convertido aos produtos, os álcoois - metanol, etanol e álcoois superiores (C₃⁺-OH) - e hidrocarbonetos. Durante a reação, o CO₂ é ativado na superfície das espécies magnetita (Fe₃O₄), formando carbetos de Fe (Fe_xC_y), que são fundamentais para reações de acoplamento C-C. A maior seletividade a compostos C₃⁺ e C₃⁺OH para amostras com razão Cu/Fe igual a 0,5 é então

justificável, em vista que essas reações de acoplamento são favorecidas com o aumento do teor de Fe. Por outro lado, esses compostos também são favorecidos na menor temperatura de redução. Nesse sentido, as espécies de Fe são possivelmente menos reduzidas ao Fe metálico, possuindo uma maior predominância da espécie parcialmente reduzida magnetita, precursora dos carbetos de ferro. Na curva de TPD-H₂ (Fig. 2b) foi traçada uma reta correspondente a temperatura de reação (300 °C). Observa-se que, com a diminuição da razão Cu/Fe e da temperatura de reação, há uma maior área abaixo dessa temperatura, ou seja, há mais sítios facilmente disponíveis para a reação (acima dessa temperatura, a interação sítio ativo-H₂ é muito forte). Especula-se que esse aspecto favoreceu os mecanismos ligados às reações de acoplamento.

Tabela 1 - Conversão do CO₂ e seletividades aos produtos para os catalisadores Cu-Fe/ZrO₂.

Amostra	Conversão (%)	CO	CH ₄	C ₂	C ₃ ⁺	Metanol	Etanol	C ₃ ⁺ -OH
CuFe2-350	15	57	8	6.1	23	0.3	3	3
CuFe2-400	13	58	10	6.7	21	0.4	2	2
CuFe0.5-350	18	39	11	7.9	32	0.3	4	6
CuFe0.5-400	18	45	11	8.2	26	0.3	4	5

Conclusões

Com a análise dos perfis de TPR-H₂, foi possível notar que, à medida a razão Cu/Fe aumenta, a intensidade do primeiro pico também aumenta, enquanto a intensidade do segundo pico diminui. O efeito oposto ocorre conforme a razão Cu/Fe diminui, ou seja, quando o teor de átomos de Fe aumenta, eleva-se assim, o número de espécies de ferro a serem reduzidas e diminui-se a quantidade de CuO a ser reduzida ao cobre metálico. Na técnica de TPD-CO₂, os resultados indicam que os catalisadores possuem afinidades semelhantes com moléculas de CO₂. Para a técnica de TPD-H₂, os sítios notados em torno de 300 °C estão estreitamente associados a capacidade de hidrogenação dos catalisadores na região de temperatura em que a reação será realizada. Especula-se que os sítios Fe_xC_y, responsáveis pelas reações de acoplamento, adsorvam mais hidrogênio nessas condições.

Referências Bibliográficas

- [1] F. Zeng, C. Mebrahtu, X. Xi, L. Liao, J. Ren, J. Xie, H. J. Heeres, R. Palkovits, *Appl Catal B* **2021**, 291.
- [2] X. Nie, W. Li, X. Jiang, X. Guo, C. Song, *Recent Advances in Catalytic CO₂ Hydrogenation to Alcohols and Hydrocarbons*, Elsevier Inc., **2019**.
- [3] S. Li, H. Guo, C. Luo, H. Zhang, L. Xiong, X. Chen, L. Ma, *Catal Letters* **2013**, 143, 345–355.
- [4] H. T. Luk, C. Mondelli, S. Mitchell, S. Siol, J. A. Stewart, D. Curulla Ferré, J. Pérez-Ramírez, *ACS Catal* **2018**, 8, 9604–9618.