

Estudo da razão Cu/Fe e da temperatura de redução de catalisadores de Cu-Fe suportados em ZrO₂ na hidrogenação do CO₂ a álcoois superiores.

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 o principal gás do efeito estufa, responsável por 72% das emissões globais desse tipo de poluente. Uma abordagem promissora para combater esse problema é a utilização do CO₂ como matéria-prima na síntese de combustíveis, o que não apenas reduziria sua concentração na atmosfera, mas também contribuiria para a produção de fontes de energia mais sustentáveis. [1–3] Nesse contexto, os álcoois superiores são compostos com aplicações comerciais amplas, especialmente como combustíveis. Esse trabalho visa avaliar os catalisadores Cu-Fe para converter seletivamente o CO₂ em álcoois superiores, examinar o impacto das diferentes temperaturas de redução e caracterizar os catalisadores por meio de técnicas físico-químicas.

Métodos e Procedimentos

A síntese dos catalisadores foi realizada conforme o procedimento de impregnação incipiente descrito por Luk et al. [4] Utilizou-se ZrO₂ como suporte e 20% (m/m) da fase ativa Cu+Fe, durante o processo de impregnação. A razão molar Cu/Fe foi igual a 2 e a razão molar K/(Cu+Fe) foi igual a 0,25. A amostra foi nomeada como CuFe_2. A amostra foi caracterizada por DRX, TPR-H₂, TPD-H₂ e TPD-CO₂. As análises de TPD foram realizadas após os catalisadores serem reduzidos a 300, 400 e 500 °C. A fim de se obter um maior entendimento dos mecanismos de reação a partir dos principais intermediários, a técnica *in situ* de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier no modo refletância difusa (DRIFTS) foi utilizada. Antes do experimento, os catalisadores foram reduzidos por 1 h sob uma vazão de H₂ de 25 mL/min. A avaliação dos catalisadores na reação de hidrogenação de CO₂ a álcoois foi conduzida a 200, 250 e 300 °C, com razão molar de H₂/CO₂/N₂ de 15/5/60, vazão total de 40 mL/min e pressão de 8 bar.

Resultados

A Fig. 1a mostra o difratograma de raios X do catalisador calcinado a 500 °C, onde pode-se observar picos localizados em ângulos de 24,1; 28,3; 31,6; 34,2; 49,3 e 50,1°, que correspondem à zircônia. 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, enquanto a fase ativa CuO não foi presenciada, sugerindo maior dispersão dessa espécie.

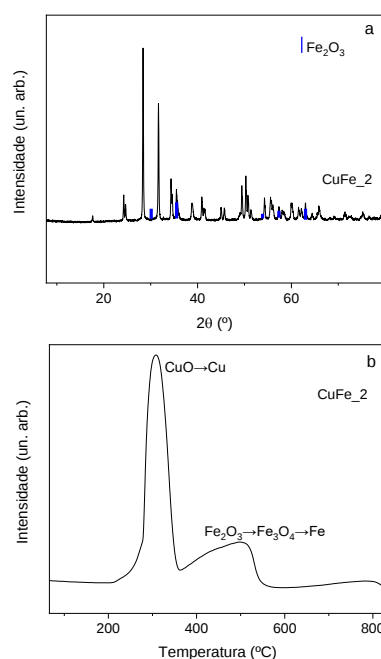


Figura 1. Curvas de (a) DRX e (b) TPR-H₂ do catalisador estudado.

A Fig. 1b abrange os resultados da análise de TPR-H₂ do catalisador. O gráfico apresenta picos de redução em duas faixas distintas, entre 250 e 380 °C e entre 390 e 650 °C. O primeiro pico é atribuído à redução das espécies de cobre (CuO a Cu⁰), enquanto o segundo

está relacionado à redução das espécies férricas ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$).

Tanto a capacidade de hidrogenação dos catalisadores, quanto de ativar o CO_2 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 CO_2 e na distribuição dos produtos. Nesse contexto, as técnicas de TPD podem auxiliar nessa discussão. Os resultados dos perfis de TPD- CO_2 , Fig. 2a, revelam que a amostra CuFe_2-red500 °C possui uma maior quantidade de sítios básicos em comparação às demais amostras. Além disso, nota-se que os sítios são mais fortes, devido ao fato do último pico ser deslocado para maiores temperaturas. Na análise de TPD- H_2 , Fig. 2b, por outro lado, a amostra CuFe_2-red400 °C exibe a maior quantidade de sítios de adsorção de H_2 , sugerindo que essa temperatura foi a mais adequada para maximizar a interação do catalisador com o hidrogênio gasoso. Em contraste, a amostra CuFe_2-red300 apresenta menor basicidade e capacidade de hidrogenação.

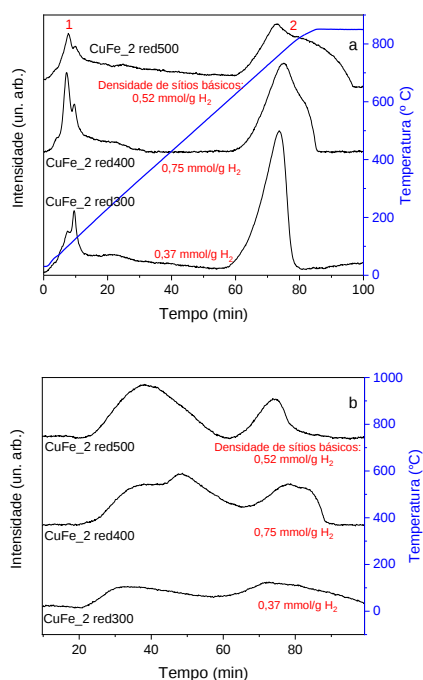


Figura 2. Curvas de (a) TPD- CO_2 e (b) TPD- H_2 do catalisador de estudo, reduzido em diferentes temperaturas.

Os resultados de DRIFTS mostraram que a amostra CuFe_2-red300°C possui menor capacidade de hidrogenação, produzindo metano (pico em 3015 cm^{-1}) apenas em $300\text{ }^\circ\text{C}$. A formação de CH_4 é um indicativo da capacidade de hidrogenação. A amostra CuFe_2-red400°C, com mais sítios de H_2 , produziu metano logo a $200\text{ }^\circ\text{C}$. A amostra CuFe_2-red500°C também apresentou comportamento semelhante. As espécies $^*\text{CH}_x$, intermediárias na formação do etanol, aparecem na região $2900\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Bandas referentes ao CO

(2178 e 2112 cm^{-1}), que é um produto da reação, também foram observadas por outro lado, a banda em 1526 cm^{-1} , refere-se ao grupo metóxi terminal ($\text{t-}^*\text{OCH}_3$), intermediário do metanol, isso sugere que essa amostra, com menor capacidade de hidrogenação, leva a caminhos reacionais que favorecem a formação de metanol, ao invés de etanol. Essa banda é mais pronunciada para a amostra CuFe_2-red300 °C. Os próximos passos desse trabalho incluem o estudo das espécies de Fe por difração de raios X, a partir dos catalisadores reduzidos, e reação de hidrogenação sob condições específicas.

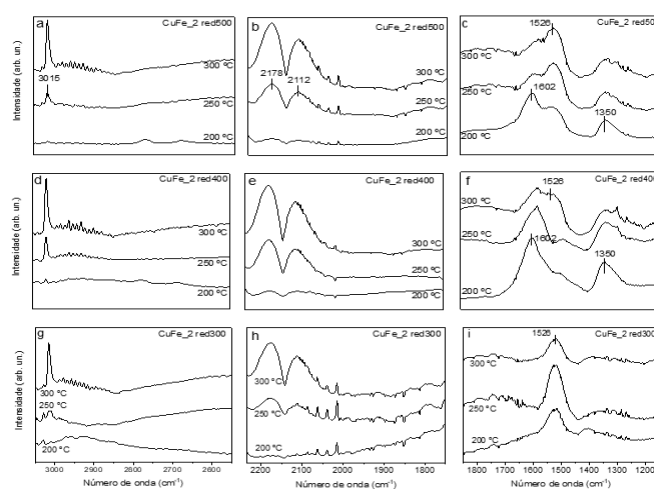


Figura 3. Espectros de DRIFTS *in situ* a partir da reação de hidrogenação do CO_2 .

Conclusões

Com a análise de DRX, identificou-se picos do suporte de zircônia e da espécie Fe_2O_3 . A análise TPR- H_2 indicou reduções em duas faixas de temperatura, relacionando-se à redução de espécies de Cu e de Fe. Na análise de TPD- CO_2 , a amostra CuFe_2-red500 se destacou com mais sítios básicos. TPD- H_2 revelou que $400\text{ }^\circ\text{C}$ foi a temperatura que maximizou a capacidade de hidrogenação. A análise *in situ* de DRIFTS indicou a formação de metano e CO. A amostra CuFe_2-red300 favoreceu a formação de metanol, enquanto outras amostras com maior basicidade e capacidade de hidrogenação beneficiaram os intermediários na reação do etanol, espécies $^*\text{CH}_x$.

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 CO_2 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.