

HIDROGENAÇÃO DE CO₂ A ÁLCOOIS SUPERIORES USANDO CATALISADORES DE Cu E Fe SUPORTADOS EM SÍLICA

Lucas Bernardo Silverio

Gabriel Liscia Catuzo

Prof. Dra. Elisabete M. Assaf

Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo

lucasb.silverio@usp.br

Objetivos

Este trabalho teve como foco a produção de um catalisador de Cu-Fe suportado em SiO₂ promovido com átomos de Cs, visando a conversão de CO₂ em CH₃CH₂OH, baseado na associação da reação reversa de deslocamento gás-água (r-WGS) (Eq. 1), com as reações de acoplamento C-C (Eq. 2). Outra finalidade do estudo foi a comparação sobre o efeito de diferentes concentrações dos metais no suporte.



Métodos e Procedimentos

Foram realizadas impregnações incipientes dos metais com diferentes teores dos metais, partindo dos sais Fe(NO₃)₃·9H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O e Cs₂CO₃, usando SiO₂ como suporte. Os teores escolhidos para as amostras foram 5% Fe, 5% Cu e 2% Cs para a amostra nomeada CuFe 5%, e 15% Fe, 15% Cu e 6% Cs, para a amostra nomeada CuFe 15%. Nos três casos, os sais foram homogeneizados em

3 mL de água destilada. Os materiais foram secos em estufa e calcinados em mufla a 500°C por 2 h, com rampa de 5°C/ minuto. O Cs₂CO₃ foi adicionado em um procedimento análogo ao primeiro, constituído de impregnação, secagem e calcinação.

Para análise da basicidade e determinação da capacidade dos catalisadores em ativar o H₂, análises de dessorção à temperatura programada (TPD) de CO₂ e H₂ foram realizadas, usando catalisadores reduzidos a 450 °C. Finalmente, as amostras foram submetidas a hidrogenação do CO₂, a 30 bar e 300 °C, em um sistema automatizado, usando um reator de leito fixo de fluxo contínuo acoplado a um cromatógrafo a gás Agilent, equipado com detectores FID e TCD. As condições de reação foram H₂:CO₂ igual a 3:1 e GHVS = 12000 mL.h⁻¹.g⁻¹. Antes da reação, os catalisadores foram reduzidos a 450 °C.

Resultados

Análise de TPD-H₂ mostrou que o catalisador com 5% CuFe possui capacidade de adsorção de 1,56 mmol H₂/g de catalisador, enquanto o catalisador com 15% de Cu e Fe adsorve 2,79 mmol H₂/g de catalisador.

Em paralelo, a caracterização por TPD-CO₂ demonstrou que a amostra 5% CuFe possui capacidade de adsorção de 0,046 mmol CO₂/g de catalisador. Enquanto a amostra 15% CuFe apresentou 0,058 mmol CO₂ de sítios básicos por grama de amostra. A análise comparativa dos experimentos de TPD aponta que a amostra 15% CuFe em sua concentração possui maior razão H₂/CO₂ (cerca de 0,52), evidenciando maior capacidade de hidrogenação. Por outro lado, o catalisador com 5% de Cu e Fe consegue ativar mais o CO₂, embora sua razão seja menor comparativamente (em torno de 0,21).

Amostra	Conversão de CO ₂ (%)	Seletividade (%)		
		CO	CH ₄	EtOH
5% CuFe	8,8	96,7	1,9	0,2
15% CuFe	6,6	94,3	4,8	0,1

Tabela 1: conversão de CO₂ e seletividade aos principais produtos de reação. Dados obtidos durante a hidrogenação do CO₂.

Conclusões

Analizando os resultados obtidos por TPD-CO₂ e TPD-H₂, observa-se que o catalisador com 15% de teor de Cu e Fe possui mais sítios básicos e de hidrogenação - devido a um maior número de espécies ativas -, mas não é 3x maior que a amostra 5% CuFe, em razão da aglomeração das fases ativas - o que as conduz à uma menor dispersão. Como resultado das análises de reação (Tabela 1), observa-se que a amostra 5% CuFe forma mais CO e a 15% CuFe, produz mais CH₄ - fato que era esperado, visto que o Fe é uma espécie ativa importante quanto à capacidade de hidrogenação para a formação das espécies *CH_x. A estequiometria da reação

de metanação é de 4:1 (H₂:CO₂), enquanto a de reação de formação de CO (r-WGS) é de 1:1. É, portanto, compreensível, que o catalisador que ativa mais o CO₂ forme mais CO.

Conclui-se, portanto, que o catalisador impregnado com 5% Cu, 5% Fe e 2% Cs tem um melhor balanço entre as capacidades de ativar o H₂ e o CO₂, já que ele forma mais etanol. Essa amostra parece ser mais adequada para a estequiometria requerida de formação de etanol de 3:1 (H₂:CO₂) gerando assim mais reações de acoplamento CO-CH_x.

Agradecimentos

Agradeço a Universidade de São Paulo pelo apoio à presente pesquisa, realizada através do Programa Unificado de Bolsas de Estudos. Também agradeço a Prof. Dra. Elisabete M. Assaf, pela orientação e oportunidade em seu grupo de pesquisa, e ao Dr. Gabriel L. Catuzo pelo apoio intelectual durante o projeto.

Referências

- Cheng, M. et al. (2018) 'The catalytic dehydrogenation of isobutane and the stability enhancement over Fe incorporated SBA-15', *Microporous and Mesoporous Materials*, 266, pp. 117–125. doi:10.1016/j.micromeso.2018.02.046.
- Wang, S. et al. (2022) 'Stable cu catalysts supported by two-dimensional sio2 with strong metal-support interaction', *Advanced Science*, 9(9). doi:10.1002/advs.202104972.
- Chen, C.-S., Cheng, W.-H. and Lin, S.-S. (2001) 'Enhanced activity and stability of a Cu/sio2 catalyst for the reverse water gas shift reaction by an iron promoter', *Chemical Communications*, (18), pp. 1770–1771. doi:10.1039/b104279n.
- An, K. et al. (2021) 'A highly selective catalyst of CO/La4Ga2O9 for CO2 hydrogenation to ethanol', *Journal of Energy Chemistry*, 56, pp. 486–495. doi:10.1016/j.jechem.2020.08.045.
- Yang, C. et al. (2019) 'Hydroxyl-mediated ethanol selectivity of CO2 hydrogenation',



Chemical Science, 10(11), pp. 3161–3167.
doi:10.1039/c8sc05608k.

Zhang, S. et al. (2020) 'Direct CO₂ hydrogenation to ethanol over supported CO₂C catalysts: Studies on support effects and mechanism', Journal of Catalysis, 382, pp. 86–96. doi:10.1016/j.jcat.2019.11.038.