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

Gabriel L. Catuzo1\*; Luiz H. Vieira2; Francielle C. F. Marcos1; Rita M. B. Alves3; Marcelo Zaiat4; José M. Assaf2; Elisabete M. Assaf1\*

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 -alumina, foram estudados nessa reação. Evidenciou-se que uma dosagem apropriada entre os três átomos foi crucial na formação dos principais intermediários, \*CO e \*CHx, 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 ºC

*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 -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 \*CHx. 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 ºC

*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 (CnH2n+1OH, 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).

CO2 + H2O ↔ CO + H2  (Eq. 1)

nCO+2nH2 ↔ CnH2n+1OH + (n-1) H2O (Eq. 2)

$CO+3H\_{2}\leftrightarrow CH\_{4}+H\_{2}O$ (Eq. 3)

Essa reação requer um equilíbrio bastante fino entre as adsorções dissociativa (gerando-se uma espécie \*CHx) e não-dissociativa (gerando-se uma espécie \*CO) do intermediário CO antes do acoplamento CHx-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, CHx com outra espécie CHx), 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 \*CHx, \*CO e \*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 \*CO e \*CHx 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, FexC, tidas como responsáveis pelas reações de acoplamento (8).

Dessa forma, nesse trabalho, foram estudados catalisadores de Cu-Fe, suportados em -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 Fe(NO3)3.9H2O, Cu(NO3)2.3H2O e K2CO3 como sais precursores. Os catalisadores impregnados foram secos a 100 ºC e calcinados a 400 ºC. A -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 Fe7Cu20K2 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 MiniPaI4. As análises de difração de raios X foram obtidas em um equipamento Bruker, modelo D8 Advance. As isotermas de adsorção/dessorção de N2 dos catalisadores previamente degasadas sob vácuo a 200 ºC, 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 ºC. 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 ºC/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 ºC (TPD-CO2) e 10 ºC (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 ºC. Antes do processo reacional, os catalisadores foram reduzidos em atmosfera de H2 (30 mL/min) a 400 ºC, por 1 h. Toda a linha de reação foi mantida a 195 ºC 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 ºC. A -alumina exibe picos em valores de 2 iguais a 19,0; 32,2; 37,0; 46,1; 60,5 e 66,7º. Considerando-se as fases ativas, o pico em 35,8º é correspondente à fase CuO (10,11), enquanto os picos em 24,4; 33,3; 49,6 e 54,3º caracterizam a espécie Fe2O3 (10–13). A fase KAl(CO3)2(OH)2 também pôde ser observada na amostra com maior teor de K, Fe10Cu8K6, mostrando que há a formação de soluções sólidas entre a -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 -Al2O3, Fe2O3, CuO e KAl(CO3)2(OH)2; (b) Curvas de TPR-H2 das amostras Fe-Cu/K--Al2O3.

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

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | Área de superfície (m2/g) 1 | Volume de poros (cm3/g) 1 | H2 dessorvido (mmol/g) | CO2 dessorvido (mmol/g) |
| -Al2O3 | 199 | 0,53 | - | - |
| Fe7Cu20K2 | 150 | 0,38 | 0,471 | 0,266 |
| Fe10Cu16K2 | 156 | 0,39 | 3,610 | 0,301 |
| Fe14Cu11K2 | 159 | 0,37 | 5,558 | 0,281 |
| Fe17Cu9K2 | 162 | 0,39 | 6,343 | 0,317 |
| Fe10Cu8K6 | 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 dessorvido 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--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 ºC.

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, \*CHx e \*CO, estão em uma proporção ótima, a probabilidade de acoplamento \*CHx-\*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--Al2O3.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | T (ºC)  | Χ (%) | Seletividade (%) | R (%) |
| - | - | - | CO | CH4 | C2+ | Me-OH | C2+-OH | EtOH |
| Fe7Cu20K2 | 260 | 13,3 | 45,1 | 13,7 | 34 | 4,5 | 2,6 | 0,2 |
| Fe7Cu20K2 | 300 | 29,4 | 31,4 | 18 | 45,1 | 2,8 | 2,7 | 0,5 |
| Fe7Cu20K2 | 340 | 43,7 | 21,7 | 21,5 | 54,4 | 0,6 | 1,8 | 0,6 |
| Fe10Cu16K2 | 260 | 14,4 | 38,2 | 15,4 | 38,7 | 4,1 | 3,5 | 0,3 |
| Fe10Cu16K2 | 300 | 30,2 | 22,7 | 23,1 | 48,3 | 2,4 | 3,4 | 0,6 |
| Fe10Cu16K2 | 340 | 44,1 | 17,6 | 23,9 | 56,2 | 0,5 | 1,8 | 0,5 |
| Fe14Cu11K2 | 260 | 15,6 | 29,3 | 19,5 | 43,2 | 3,9 | 4,1 | 0,4 |
| Fe14Cu11K2 | 300 | 30,6 | 18,9 | 23,4 | 52,1 | 1,8 | 3,9 | 0,8 |
| Fe14Cu11K2 | 340 | 49 | 15 | 25,9 | 56,8 | 0,5 | 1,9 | 0,6 |
| Fe17Cu9K2 | 260 | 15,7 | 26,2 | 20,6 | 45,5 | 3,8 | 4 | 0,4 |
| Fe17Cu9K2 | 300 | 32,8 | 18,1 | 25,5 | 52 | 1,2 | 3,1 | 0,7 |
| Fe17Cu9K2 | 340 | 51,7 | 13,1 | 26,6 | 58,2 | 0,4 | 1,6 | 0,6 |
| Fe10Cu8K6 | 260 | 10,5 | 75,6 | 6,1 | 14,2 | 0,3 | 3,6 | 0,1 |
| Fe10Cu8K6 | 300 | 19,6 | 52,8 | 10,5 | 27,3 | 0,4 | 8,8 | 1 |
| Fe10Cu8K6 | 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 \*CHx 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, 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.