

Hidrogenação de CO₂ a oxigenados: *screening* de catalisadores promissores à base de Co, Cu e Fe

Vitor D. Lage^{1*}, Herbet D. P. Souza¹, Mariele I. S. de Mello², Sibele B. C. Pergher², Maria A. S. Baldanza¹, Douglas S. dos Santos³, André Fonseca⁴, Fabio S. Toniolo¹

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro - NUCAT, Rio de Janeiro, Brasil. ² Universidade Federal do Rio Grande do Norte – LABPEMOL, Natal, Brasil. ³ Petrogal Brasil Ltda., Brasil. ⁴ Galp, Portugal. * vlage@peq.coppe.ufrj.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Este estudo apresenta um *screening* catalítico para a produção de oxigenados via hidrogenação de CO₂, uma estratégia chave para a utilização do dióxido de carbono. Avaliamos sete catalisadores: K/CoAl, K/CoCuAl, K/CuFeZn, Pd/Fe, Pd/CeFe, Na-CuCo e Na-CuFe. Esses materiais foram preparados e caracterizados por técnicas diversas. Os testes catalíticos foram realizados em reatores contínuos (30 bar, 6 L·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, H₂/CO₂ = 3), com otimização da temperatura para maximizar o rendimento de oxigenados. K/CoCuAl e K/CuFeZn apresentaram altas conversões de CO₂ e seletividades aos produtos desejados, correlacionando-se com sua basicidade. Álcoois superiores (C₂₊) foram favorecidos por K/CoCuAl, Na-CuFe e Na-CuCo, enquanto o metanol foi promovido por Na-CuFe, Pd/Fe e Pd/CeFe. A presença de DME indicou desidratação de metanol sobre sítios ácidos.

Palavras-chave: hidrogenação de CO₂, oxigenados, álcoois superiores, metanol, DME.

ABSTRACT - This study presents a catalytic *screening* for oxygenate production from CO₂ hydrogenation, a key strategy for CO₂ utilization. We evaluated seven catalysts: K/CoAl, K/CoCuAl, K/CuFeZn, Pd/Fe, Pd/CeFe, Na-CuCo, and Na-CuFe. These materials were prepared and characterized by diverse techniques. Catalytic tests were performed in continuous reactors (30 bar, 6 L·g_{cat}⁻¹·h⁻¹, H₂/CO₂ = 3), optimizing temperature for oxygenate yield. K/CoCuAl and K/CuFeZn showed high CO₂ conversions and selectivities to desired products, correlating with their basicity. Higher alcohols (C₂₊) were favored by K/CoCuAl, Na-CuFe, and Na-CuCo, while methanol, by Na-CuFe, Pd/Fe, and Pd/CeFe. The presence of DME indicated methanol dehydration over acidic sites.

Keywords: CO₂ hydrogenation, oxygenates, higher alcohols, methanol, DME

Introdução

A hidrogenação de CO₂ é uma rota promissora entre as tecnologias de Captura e Utilização de Carbono (CCU). Dentre os produtos, os oxigenados (metanol, DME, etanol, propanol, butanol etc.) são de grande importância industrial, funcionando como insumos químicos versáteis e combustíveis alternativos, contribuindo para uma economia mais circular e sustentável [1,2]. Essa rota permite uma vasta gama de formulações catalíticas, variando em suportes (Fe₂O₃, CeO₂, SiO₂, etc), metais ativos (Co, Cu, Fe, etc) e promotores (Pd, Na, K, etc) [1,2]. Este trabalho apresenta um *screening* catalítico abrangente para otimizar a produção desses oxigenados. Foram selecionados sete catalisadores: K/Co_{2.6}AlO_x (K/CoAl), K/Co_{1.3}Cu_{1.3}AlO_x (K/CoCuAl), K/Cu_{0.8}Fe₁Zn₁O_x (K/CuFeZn), Pd/Fe₂O₃ (Pd/Fe), Pd/Ce_{1.8}Fe_{0.2}O₄ (Pd/CeFe), Na-CuCo/SBA-15 (Na-CuCo), e Na-CuFe/SBA-15.

Experimental

Os catalisadores K/CoAl, K/CoCuAl [3], e K/CuFeZn [4] foram preparados via coprecipitação. Os suportes Fe₂O₃ e Ce_{0.8}Fe_{0.2}O₂ foram obtidos por coprecipitação [5] e método Pechini [6], respectivamente; o SBA-15 foi sintetizado por

rota hidrotérmica [7]. A impregnação incipiente foi utilizada para adicionar 15% em massa de CoCu ou CuFe (equimolar) em SBA-15, e para incorporar 1% em massa de promotor (K, Na, ou Pd) nos respectivos catalisadores. Os materiais foram caracterizados por DRX, ICP, fisissorção de N₂, TPR-H₂ e TPDs de CO₂ e NH₃. Os testes catalíticos foram conduzidos por 96 h sob 30 bar, GHSV de 6 L·g_{cat}⁻¹·h⁻¹ e razão H₂/CO₂ de 3. A temperatura foi otimizada para maximizar o rendimento de oxigenados.

Resultados e Discussão

As caracterizações iniciais confirmaram as fases cristalinas esperadas via DRX, e a composição de metais via ICP. Os valores de área superficial e volume de poro obtidos por fisissorção de N₂, e as molaridades dessorvidas de CO₂ e NH₃ nos TPDs estão resumidos na Tabela 1. As propriedades texturais dos materiais, embora dentro do esperado, mostraram uma redução significativa da área específica da SBA-15 (783 m²·g⁻¹) após adição de CuFe ou CoCu. Quanto à acidez/basicidade, Na-CuFe, Na-CuCo e Pd/CeFe apresentaram acidez relevante (DNH₃), enquanto K/CoCuAl e K/CuFeZn exibiram um perfil mais básico (DCO₂). A Figura 1 resume os resultados catalíticos após

96 h de reação sob 30 bar, $6 \text{ L} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ e H_2/CO_2 de 3.

Tabela 1. Resultados de fisissorção de N_2 , TPDs de CO_2 e NH_3 .

Catalisador	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{BJH} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	DCO_2 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)	DNH_3 ($\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
K/CoAl	78	0,35	55	<5
K/CoCuAl	85	0,44	162	<5
K/CuFeZn	36	0,37	104	<5
Na-CuFe	294	0,43	21	38
Na-CuCo	247	0,40	16	45
Pd/Fe	36	0,37	23	7
Pd/CeFe	58	0,10	73	13

A_{BET} : área específica calc. por BET; V_{BJH} : volume de poro calc. Por BJH; D: desorção de NH_3 ou CO_2 por grama de amostra.

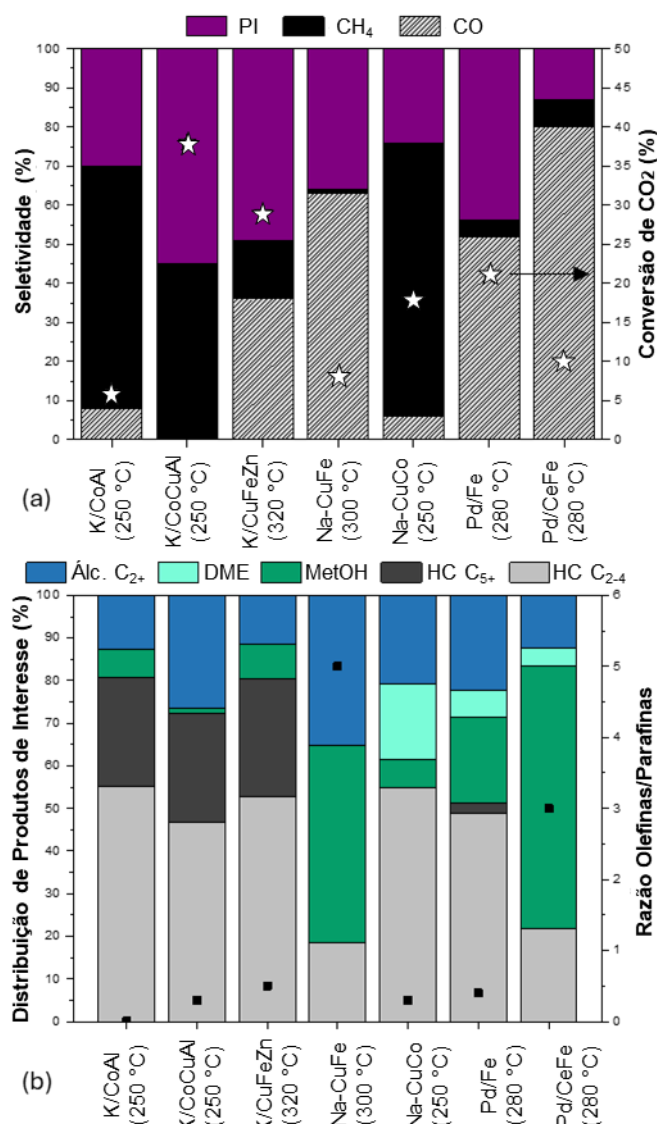


Figura 1. Testes catalíticos (30 bar, $6 \text{ L} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$): (a) Conversão e Seletividade (CO , CH_4 , PI); (b) Distribuição de PI.

De forma geral, K/CoCuAl e K/CuFeZn se destacaram

com as maiores conversões de CO_2 e seletividades para produtos de interesse (PI) – compostos diferentes de metano e CO –, alinhando-se ao seu perfil mais básico. Na distribuição de PI, observamos um favorecimento a álcoois superiores (C_{2+}) em K/CoCuAl, Na-CuFe e Na-CuCo. Já a produção de metanol foi favorecida por Na-CuFe, Pd/Fe e Pd/CeFe. É importante notar que Na-CuFe e Pd/CeFe promoveram a produção geral de oxigenados. A presença de DME em Na-CuCo, Pd/Fe e Pd/CeFe sugere uma desidratação concomitante do metanol, tipicamente associada à presença de acidez.

Conclusões

Este estudo demonstrou a viabilidade da produção de oxigenados a partir da hidrogenação de CO_2 utilizando uma gama variada de catalisadores. Catalisadores como K/CoCuAl e K/CuFeZn se destacaram pela alta conversão e seletividade a produtos de interesse, particularmente relacionados à sua basicidade. Observou-se que K/CoCuAl, Na-CuFe e Na-CuCo são promissores para a produção de álcoois superiores, enquanto Na-CuFe, Pd/Fe e Pd/CeFe mostraram maior eficiência para metanol. A formação de DME sublinha a importância dos sítios ácidos na desidratação do metanol. Para álcoois C_{2+} , K/CoCuAl e Na-CuFe mostraram-se promissores. Para metanol, os catalisadores mais eficientes foram Na-CuFe e Pd/CeFe. Para otimização futura, K/CoCuAl precisa reduzir a formação de hidrocarbonetos para maximizar seu potencial, e para Na-CuFe, é essencial aumentar a conversão de CO_2 .

Agradecimentos

Os autores expressam sua gratidão à Petrogal Brasil (Joint Venture Galp | Sinopec) e à EMBRAPII-COPPE pelo financiamento e apoio técnico neste projeto, e à ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) pelo fomento à pesquisa, desenvolvimento e inovação no Brasil.

Referências

- Y. Li; C. Wu; W. Wang et al., *J. Fuel Chem. Technol.*, **2024**, 52, 496–511.
- R. Ye; J. Ding; T.R. Reina et al., *Nature Synth.*, **2025**, 4, 288–302.
- V.D. Lage; A. Le Valant; N. Bion et al., *Chemical Engineering Science*, **2023**, 281, 119208.
- S. Li; H. Guo; C. Luo et al., *Catal. Lett.*, **2013**, 143, 345–355.
- B. Liang; T. Sun; J. Ma et al., *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, 9, 456–464.
- R. Brackmann; F.S. Toniolo; E. Dos Santos Filho et al., *Top. Catal.*, **2018**, 61, 1694–1706.
- F.E.D. Silva; E. Rigoti; M.I.S.D. Mello et al., *Materials*, **2024**, 17, 2827.