

Hidrogenação de CO₂ para a síntese de álcoois em catalisadores a base de cobalto

Francisco Marcelo dos Santos de Oliveira¹; Janaina Fernandes Gomes^{1,*}

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Catálise, <https://www.labcatal.ufscar.br> - 13565-905, São Carlos SP, *e-mail: janainafg@ufscar.br.

Resumo/Abstract

RESUMO - O aumento das emissões de CO₂ tem agravado o efeito estufa, e tecnologias CCTUS vêm sendo exploradas para mitigar esse impacto. Entre estas tecnologias, a produção de álcoois via hidrogenação de CO₂ se destaca por permitir a reciclagem de carbono e reduzir a dependência de fontes não renováveis. No presente estudo, a reação de hidrogenação de CO₂ foi investigada para a produção de álcoois utilizando catalisadores à base de cobalto promovido por metais alcalinos x-Co₃O₄-Al₂O₃ (x = Na, K, Rb ou Cs). Observou-se que a promoção de Co₃O₄-Al₂O₃ com 2% em peso de Na, K, Rb ou Cs apresentou melhor desempenho catalítico para a formação de etanol, aumentando sua produtividade em até 25 vezes em comparação com o catalisador de cobalto não promovido. O aumento do teor mássico de K para 4,7% prejudicou a hidrogenação de CO₂ e diminuiu a produtividade de todos os produtos, indicando que há um teor adequado de K para a otimização do desempenho dos catalisadores de cobalto aplicados nesta reação.

Palavras-chave: Hidrogenação de CO₂, Álcoois, Catalisadores à base de cobalto.

ABSTRACT – The rise in CO₂ emissions has worsened the greenhouse effect, and Carbon Capture, Transport, Utilization, and Storage (CCTUS) technologies are being explored to mitigate this impact. Among these technologies, the production of alcohols through CO₂ hydrogenation stands out for enabling carbon recycling and reducing dependence on non-renewable resources. In this study, the CO₂ hydrogenation reaction was investigated for alcohol production using cobalt-based catalysts promoted with alkali metals, x-Co₃O₄-Al₂O₃ (x = Na, K, Rb, or Cs). The promotion of Co₃O₄-Al₂O₃ with 2 wt% of Na, K, Rb, or Cs improved catalytic performance for ethanol formation, increasing productivity by up to 25 times compared to the unpromoted cobalt catalyst. The increase in potassium content to 4.7 wt% impaired CO₂ hydrogenation and reduced the productivity of all products, indicating that there is an optimal K loading for maximizing the performance of cobalt-based catalysts in this reaction.

Keywords: CO₂ hydrogenation, Alcohols, Cobalt-based catalysts.

Introdução

O aumento contínuo das emissões de CO₂ ao longo dos anos tem intensificado o efeito estufa e Tecnologias de Captura, Transporte, Utilização e Armazenamento de Carbono (CCTUS) têm sido exploradas com o objetivo de reduzir as emissões de CO₂, mitigando seus efeitos nas mudanças climáticas (1). A produção de álcoois, como o C₂H₅OH, a partir da hidrogenação de CO₂ tem despertado especial interesse devido à possibilidade de reciclagem de carbono e à redução da dependência de recursos não renováveis, como petróleo e gás natural (1).

O uso de catalisadores heterossítios à base de cobalto, como Co⁰-CoO, Co⁰-Co^{δ+} e Co₂C-NaCo₂C, foram relatados na literatura para a produção de etanol a partir da hidrogenação de CO₂ (2). A formação e o ajuste de fases nesses heterossítios podem ser alcançados por meio de promotores, suportes e tratamentos de redução. Os metais alcalinos podem influenciar as propriedades estruturais e/ou eletrônicas de catalisadores metálicos, levando à melhor dispersão e estabilidade da fase ativa, bem como regulando a adsorção de reagentes e intermediários.

Portanto, o objetivo deste trabalho foi realizar o estudo de hidrogenação de CO₂ para a síntese de álcoois, especialmente etanol, em catalisadores, e investigar a influência da incorporação de metais alcalinos no desempenho desses materiais.

Experimental

Síntese de catalisadores

A síntese do catalisador Co₃O₄-Al₂O₃ foi realizada pelo método de coprecipitação (3). O material obtido após a reação de precipitação foi seco e em seguida calcinado a 400 °C por 4 h em condições estáticas, com taxa de aquecimento de 5 °C/min. A incorporação de metais alcalinos ao catalisador Co₃O₄-Al₂O₃ para a síntese de 2% em massa de x-Co₃O₄-Al₂O₃ (x = Na, K, Rb ou Cs) foi realizada pelo método de impregnação por umidade incipiente (4). Após a etapa de impregnação o material foi seco e calcinado nas condições já relatadas.

Caracterizações

A estrutura cristalina dos materiais foi investigada pela técnica de difração de raios X, utilizando um equipamento

Bruker D8 Advance Eco, com radiação $K\alpha Cu$ ($k = 0,154$ nm), operando a 25 mA e 40 kV.

Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de leito fixo operando em fluxo contínuo. Antes do início da reação, os precursores foram reduzidos *in situ* sob atmosfera de H_2 , a uma vazão de 30 mL/min, taxa de aquecimento de 10 °C/min, temperatura de 600 °C e pressão de 1 atm, por 1 h. Em seguida, o reator foi resfriado até 200 °C ou 220 °C, permanecendo nessas condições de reação por 3 h. Os produtos gasosos, reagentes não convertidos e produtos líquidos foram analisados em um cromatógrafo Shimadzu GC-2014.

Resultados e Discussão

Os catalisadores $x-Co_3O_4-Al_2O_3$ ($x =$ sem promotor, Na, K, Rb e Cs) obtidos após a calcinação foram caracterizados por DRX e os resultados são apresentados na Figura 1a. Pode-se observar em todos os perfis picos característicos da fase Co_3O_4 (19,0°, 31,3°, 36,9°, 38,6°, 44,8°, 55,7°, 59,4°, 65,3° e 77,4°), enquanto picos característicos de Al_2O_3 e dos metais alcalinos não foram observados, o que pode indicar que os metais alcalinos estão bem dispersos nos materiais e/ou na fase amorfa.

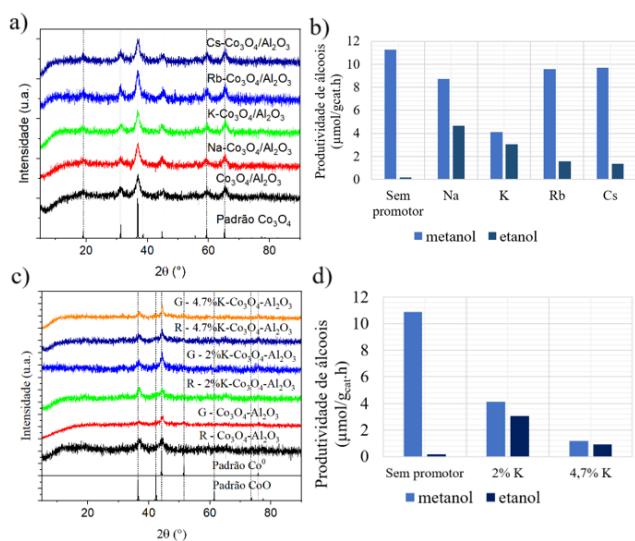


Figura 1. Difratomogramas de raios X em diferentes estágios do processo (a, c); Resultados de testes catalíticos de hidrogenação de CO_2 (b, d).

Os materiais sintetizados e caracterizados foram aplicados na reação de hidrogenação de CO_2 e os resultados de produtividade de produtos líquidos são apresentados na Figura 1b. Pode-se observar que a promoção de $Co_3O_4-Al_2O_3$ com os metais alcalinos Na, K, Rb e Cs favoreceu a formação de etanol, enquanto houve uma diminuição da produtividade de metanol. Um estudo anterior (5) mostrou que a promoção de Co por metais alcalinos pode resultar em um aumento na quantidade de CO_2 adsorvido na superfície

desses materiais, favorecendo a reação RWGS e a formação de CO, que pode ser subsequentemente inserido em espécies CH_x para originar precursores de etanol ($CO-CH_x$). De fato, os dados de DRX (Figura 1c) indicam que, nas condições estudadas, os óxidos de cobalto foram parcialmente reduzidos a Co^0 . A razão entre as intensidades de Co^{2+} ($2\theta = 36,7^\circ$) e Co^0 ($2\theta = 44,2^\circ$) foi determinada para amostras não promovidas e promovidas com 2% e 4,7% de K, antes e depois da reação. Antes da reação, a intensidade relativa foi de 1,0, 1,0 e 0,5 para 0%, 2% e 4,7%, respectivamente, e, após a reação, os valores passaram a 0,3, 0,5 e 0,5, respectivamente. Esses resultados mostram que a adição de K a 2% e 4,7% inibiu parcialmente a redução de Co^{2+} a Co^0 durante a reação. A razão moderada entre Co^{2+}/Co^0 de 0,5 levou ao aumento de Co^{2+} superficial, o que favoreceu a produtividade de CO em detrimento da produtividade de CH_4 , como mostrou a análise dos produtos gasosos. Apesar do aumento de etanol com 2% de K, a carga de 4,7% comprometeu a hidrogenação de CO_2 , reduzindo a produtividade de todos os produtos (Figura 1d). Isso indica que há um teor ideal de K para otimizar o desempenho dos catalisadores de cobalto.

Conclusões

Catalisadores $x-Co_3O_4-Al_2O_3$ ($x =$ não promovido, Na, K, Rb e Cs) foram sintetizados e caracterizados com êxito, com picos característicos da fase Co_3O_4 presentes em todos os perfis de DRX. A promoção pelos metais alcalinos melhorou a produtividade de etanol em até 25 vezes em relação ao catalisador de cobalto não promovido, enquanto a de metanol diminuiu, com destaque para os materiais promovidos por Na e K. A análise de DRX realizada após a reação mostrou uma razão de intensidades Co^{2+}/Co^0 maior para os materiais promovidos por K a 2 e 4,7% em massa. Ao regular a coexistência de Co^{2+}/Co^0 , houve um aumento na produção de etanol. O aumento da carga de K para 4,7% prejudicou a hidrogenação de CO_2 e reduziu a produtividade dos produtos.

Agradecimentos

À CAPES, pela bolsa de mestrado (Processo nº 88887.670815/2022-00).

Referências

1. Zhao K et al., *Fuel* **2023**, 351, 128913.
2. Liu S et al., *Journal of CO₂ Utilization* **2023**, 67, 102322.
3. A. H. M. Silva, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2020.
4. C. S. Santana, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2021.
5. Shi Z et al., *Chinese Journal of Catalysis* **2018**, 39, 8, 1294-1302.