

CATALISADORES PARA A REAÇÃO DE HIDROGENAÇÃO DE CO₂ EM PRODUTOS C₂₊

Mariana B. S. Felgueiras^{1,2*}, Manuel F. R. Pereira^{1,2} e Olívia S. G. P. Soares^{1,2}

1: LSRE-LCM – Laboratory of Separation and Reaction Engineering - Laboratory of Catalysis and Materials, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal.
e-mail: mbsf@fe.up.pt

2: ALiCE – Associate Laboratory in Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Porto, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal.
e-mail: {fpereira, salome.soares}@fe.up.pt

Palavras chave: Dióxido de Carbono, Materiais de Carbono, Fischer-Tropsch, Ambiente, Catalisadores, Produtos C₂₊

Resumo

Atualmente, o dióxido de carbono (CO₂) é o gás com efeito de estufa mais comum e representa cerca de 76% destes gases (United Nations, 2020). Devido ao aumento da população e ao crescimento económico, a utilização de fontes de energia tem crescido exponencialmente, o que aumenta a quantidade de combustíveis utilizados e, conseqüentemente, a maior libertação de CO₂ para a atmosfera (Fan & Tahir, 2021; Ziejewska et al., 2023). O aumento das emissões de CO₂ resulta no aquecimento global, que desencadeia as alterações climáticas e tem conseqüências como a escassez de água potável, o aumento das inundações e a subida do nível do mar, que influenciam a pecuária, a agricultura e o sistema alimentar (Ziejewska et al., 2023).

Embora já tenham sido observados progressos consideráveis na conversão do CO₂ em produtos com um átomo de carbono (C₁) (Ye et al., 2019), a hidrogenação do CO₂ em hidrocarbonetos C₂₊ (produtos químicos contendo dois ou mais átomos de carbono) via redução com H₂ renovável é uma estratégia promissora na redução das alterações climáticas por apresentarem valores económicos e densidades energéticas superiores aos compostos C₁ (Roy et al., 2018).

De acordo com o tópico “Transição energética e mobilidade sustentável”, o principal objetivo deste trabalho é transformar o CO₂ indesejado em produtos de valor acrescentado, reduzindo a dependência dos combustíveis fósseis através da transformação de resíduos poluentes em produtos úteis. A principal inovação para alcançar excelentes desempenhos catalíticos será o desenvolvimento de catalisadores multifuncionais ativos e seletivos para a hidrogenação de CO₂ em produtos C₂₊, nomeadamente etileno, etanol, etileno glicol e combustível de avião através de uma síntese de Fischer-Tropsch modificada (FTS) numa única etapa (Figura 1).

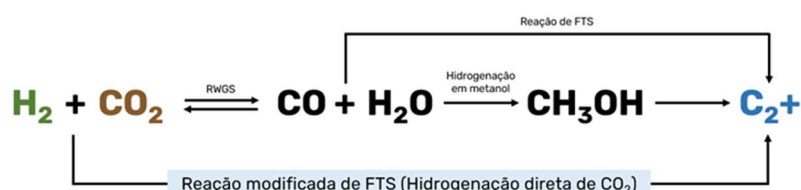


Figura 1 – Reação de Fischer-Tropsch modificada.

Nanotubos de carbono (CNT), carvão ativado (AC) e óxido de alumínio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) foram utilizados na síntese dos catalisadores metálicos preparados por impregnação incipiente com uma quantidade de metal impregnado correspondente a 20-37 % m/m de Fe, Co, Ce, K, Na, Mn e Mo. Em todos os catalisadores, o suporte foi molhado com a solução precursora metálica e deixado por 1,5 h à temperatura ambiente no banho de ultrassons. Por fim, as amostras foram colocadas na estufa durante 24 h a 100 °C. O tratamento térmico dos materiais sintetizados foi realizado a 400 °C sob um caudal de N_2 (1 h) e H_2 (3 h) de $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. As propriedades texturais dos materiais sintetizados foram determinadas através de isotérmicas de equilíbrio de adsorção-dessorção de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Os carvões ativados apresentaram as maiores áreas superficiais específicas ($394 - 966 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) enquanto os catalisadores suportados em Al_2O_3 as menores ($70 - 205 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). O volume de poros verificou-se maior nos catalisadores suportados em nanotubos. O desempenho dos catalisadores para a hidrogenação do CO_2 foi avaliado numa unidade de referência MicroActivity (PID). As reações foram realizadas com 200 mg de catalisador num reator tubular de aço de leito fixo de fluxo contínuo sob as condições de reação de 200-350 °C, 15-20 bar e 50% (vol.%) de H_2 , 16,7% (vol.%) de CO_2 e 33,3% (vol.%) de N_2 (caudal total de $30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) com uma taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A análise dos produtos foi realizada usando o cromatógrafo Micro GC Fusion® Gas Analyzer equipado com as colunas Porapak Q e molecular 5 A conectadas a um detetor de condutividade térmica (TCD).

Os catalisadores suportados em carvão ativado registaram os menores valores de conversão de CO_2 , revelando que este não é um suporte adequado para esta reação. Entre os catalisadores suportados em CNT e Al_2O_3 , obtiveram-se valores de conversão de CO_2 entre 20,4 e 46,5 % para os materiais com Fe e 74,8 e 97,5 % para os catalisadores com Na. Os produtos de reação obtidos para catalisadores impregnados com Fe foram monóxido de carbono, metano, etileno, etano, propileno, propano e pelo menos mais seis produtos C_{2+} , atingindo-se seletividades até 56 %. Por outro lado, catalisadores impregnados com Na, apesar de apresentarem maiores conversões de CO_2 , foram menos seletivos a produtos C_{2+} (máximo 14%), obtendo-se apenas monóxido de carbono, metano, etano e propano. Assim sendo, como os catalisadores suportados por CNT se mostraram promissores para a reação em estudo, serão modificados e utilizados nos próximos desenvolvimentos deste trabalho. Além disso, serão estudadas combinações de Fe e Na para encontrar um equilíbrio entre conversão e seletividade ótimos para a reação de hidrogenação do CO_2 .

Referências

- Fan, W. K., & Tahir, M. (2021). Recent trends in developments of active metals and heterogenous materials for catalytic CO_2 hydrogenation to renewable methane: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4), 105460. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105460>
- Roy, S., Cherevotan, A., & Peter, S. C. (2018). Thermochemical CO_2 Hydrogenation to Single Carbon Products: Scientific and Technological Challenges. *ACS Energy Letters*, 3(8), 1938–1966. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b00740>
- United Nations. (2020). *Emissions Gap Emissions Gap Report 2020*. <https://www.unenvironment.org/interactive/emissions-gap-report/2019/>
- Ye, R. P., Ding, J., Gong, W., Argyle, M. D., Zhong, Q., Wang, Y., Russell, C. K., Xu, Z., Russell, A. G., Li, Q., Fan, M., & Yao, Y. G. (2019). CO_2 hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. *Nature Communications*, 10(1). <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13638-9>
- Ziejewska, C., Grela, A., & Hebda, M. (2023). Influence of Waste Glass Particle Size on the Physico-Mechanical Properties and Porosity of Foamed Geopolymer Composites Based on Coal Fly Ash. *Materials*, 16(5). <https://doi.org/10.3390/ma16052044>