

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

CATALISADORES DE Cu E Ni NA PRODUÇÃO EFICIENTE DE ÁCIDO FÓRMICO: UMA ROTA PARA BIOCOMBUSTÍVEIS SUSTENTÁVEIS

AUTORES:

Paulo Henrique Miranda de Farias*, Emilly Miranda Silva, Eduardo Mendonça Magalhães Vital, Michael Lopes Mendes da Silva, Eliane Bezerra de Moraes Medeiros, Cesar Augusto Moraes de Abreu, Nelson Medeiros de Lima Filho

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências, Universidade Federal de Pernambuco

CATALISADORES DE Cu E Ni NA PRODUÇÃO EFICIENTE DE ÁCIDO FÓRMICO: UMA ROTA PARA BIOCOMBUSTÍVEIS SUSTENTÁVEIS

Resumo

A sociedade mundial enfrenta diariamente os efeitos do aquecimento global. Em contrapartida, cientistas ao redor do mundo buscam alternativas para reduzir os efeitos dos gases causadores do efeito estufa. O CO₂ (dióxido de carbono), um dos principais responsáveis pelo efeito estufa, pode ser convertido cataliticamente em novos combustíveis, oferecendo uma alternativa viável e ecológica aos combustíveis fósseis tradicionais. Este trabalho teve como objetivo avaliar a reação de hidrogenação de um dos produtos de captura do CO₂, o bicarbonato de sódio, visando a produção de ácido fórmico, um intermediário crucial na síntese de biocombustíveis de grande importância, como metanol e etanol. O metanol pode ser sintetizado a partir do ácido fórmico através de reações de hidrogenação subsequentes. Já o etanol pode ser produzido por rotas químicas alternativas que utilizam ácido fórmico como uma fonte de carbono, por exemplo, através de reações de acoplamento. Quatro catalisadores sintetizados via coprecipitação foram avaliados: Ni/SiO₂, Ni-Zn/SiO₂, Cu/SiO₂, e Co/SiO₂. Os catalisadores foram caracterizados quanto à estabilidade térmica por análise termogravimétrica e cristalinidade por difratometria de Raios-X. Os experimentos foram conduzidos em um reator de alta pressão, operando a 230°C e 80 bar. Todos os catalisadores demonstraram elevada seletividade (~100%) na produção de ácido fórmico. Os catalisadores baseados em cobre e níquel mostraram maior atividade, atingindo conversões de bicarbonato de sódio de 91% e 97%, respectivamente. Estes metais são bem descritos na literatura em reações de hidrogenação, mas raramente foram estudados na reação específica abordada neste trabalho. O catalisador baseado em cobalto, por outro lado, apresentou uma eficiência insatisfatória, com conversão de apenas 35%. A dopagem do melhor catalisador, Ni/SiO₂, com zinco resultou em uma diminuição da eficiência reacional, alcançando uma conversão de 79%. Esse efeito foi atribuído à redução da quantidade de níquel ativo no catalisador e à deposição de zinco na superfície do níquel, o que impediu a ligação eficaz do bicarbonato ao sítio ativo. Portanto, entre os catalisadores sintetizados, os baseados em cobre e níquel apresentaram atividades promissoras, com rendimentos de hidrogenação do bicarbonato de sódio em ácido fórmico de 91% e 97%, respectivamente. Esses resultados destacam o potencial desses catalisadores na cadeia de produção de biocombustíveis, representando um avanço significativo na mitigação dos efeitos do aquecimento global.

Palavras-chave: Hidrogenação, ácido fórmico, biocombustíveis, hidrogênio.

Abstract

The global society faces the effects of global warming on a daily basis. In response, scientists worldwide are seeking alternatives to mitigate the effects of greenhouse gases. CO₂ (carbon dioxide), one of the main contributors to the greenhouse effect, can be catalytically converted into new fuels, offering a viable and ecological alternative to traditional fossil fuels. This study aimed to evaluate the hydrogenation reaction of one of the CO₂ capture products, sodium bicarbonate, to produce formic acid, a crucial intermediate in the synthesis of significant biofuels such as methanol and ethanol. Methanol can be synthesized from formic acid through subsequent hydrogenation reactions, while ethanol can be

produced by alternative chemical routes using formic acid as a carbon source, for example, through coupling reactions. Four catalysts synthesized via coprecipitation were evaluated: Ni/SiO₂, Ni-Zn/SiO₂, Cu/SiO₂, and Co/SiO₂. The catalysts were characterized for thermal stability by thermogravimetric analysis and crystallinity by X-ray diffraction. The experiments were conducted in a high-pressure reactor operating at 230°C and 80 bar. All catalysts demonstrated high selectivity (~100%) in formic acid production. The copper and nickel-based catalysts showed higher activity, achieving sodium bicarbonate conversions of 91% and 97%, respectively. These metals are well described in the literature for hydrogenation reactions but have rarely been studied in the specific reaction addressed in this work. The cobalt-based catalyst, on the other hand, exhibited unsatisfactory efficiency, with a conversion of only 35%. Doping the best catalyst, Ni/SiO₂, with zinc resulted in a decrease in reaction efficiency, achieving a conversion of 79%. This effect was attributed to the reduction of the active nickel amount in the catalyst and the deposition of zinc on the nickel surface, which hindered the effective binding of bicarbonate to the active site. Therefore, among the synthesized catalysts, the copper and nickel-based ones showed promising activities, with sodium bicarbonate hydrogenation yields to formic acid of 91% and 97%, respectively. These results highlight the potential of these catalysts in the biofuel production chain, representing a significant advancement in mitigating the effects of global warming.

Keywords: Hydrogenation, formic acid, biofuels, hydrogen.

Introdução

Desde a primeira revolução industrial, no século XVIII, as emissões de gases do efeito estufa vem aumentando a cada ano. O grande aumento na produção do dióxido de carbono, CO₂, um dos principais causadores do efeito estufa, vem alterando a temperatura média do planeta a cada ano, aumentando a acidez do oceano, causando danos aos organismos calcificantes (CHUAH, HUANG, TSAI, 2024). Com isso, a sociedade vem buscando alternativas não apenas para mitigar as emissões do CO₂, mas também capturá-lo da atmosfera.

Para isso, a comunidade científica vem estudando o processo de hidrogenação do CO₂ para produção de combustíveis, tornando-os renováveis. Atualmente, o processo para produção de metanol é o processo mais descrito na literatura, e vem se mostrando como a tecnologia mais eficiente para o armazenamento, conversão e utilização de energia, sendo uma alternativa aos combustíveis fósseis (SAN et al., 2024; XIE et al., 2024).

O ácido fórmico tem um papel importante nos processos de produção de combustíveis renováveis. A hidrogenação do CO₂ é uma reação formada por um complexo mecanismo reacional. O mais descrito na literatura é uma adsorção prévia do CO₂ no sítio ativo, há a formação do ácido fórmico, posteriormente o formaldeído é formado e, por fim, o metanol (SAN et al., 2024). A formação de cadeias maiores, como etanol, 1-propanol e 1-butanol, ocorrem por reações de acoplamento entre carbonos, similar as reações de Fischer-Tropsch (ZHENG et al., 2022) A Figura 1 ilustra o caminho reacional dos produtos que podem ser formados.

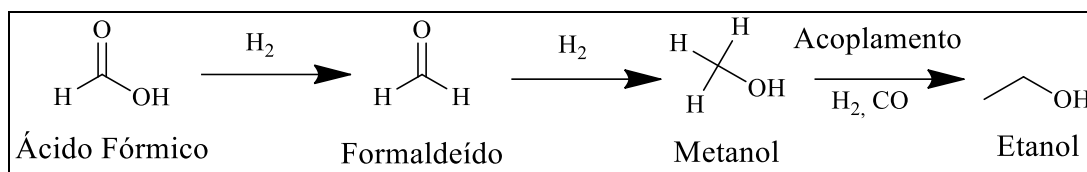


Figura 1 - Caminho reacional da hidrogenação do ácido fórmico.

Fonte: O autor (2024).

Os catalisadores mais bem descritos na literatura para esse processo de hidrogenação são os baseados em cobre, podendo ainda serem dopados com Zinco. O cobre possui uma capacidade interessante de adsorver hidrogênio e ser um metal com características ácidas. A dopagem com zinco, ou zircônio, foram descritas como promissoras, por gerar vacâncias de oxigênio, o que favorece a adsorção do CO_2 (WANG et al., 2023; ZHAO et al., 2023; YANG et al., 2023). Catalisadores baseados em Cobalto também já foram descritos. O cobalto é bem estudado em reações de Fisher-Tropsch, apresentando atividade para formação de monóxido de carbono, que será acoplado ao metanol, aumentando a cadeia dos produtos (RIANI et al., 2021).

Este trabalho buscou uma alternativa para as reações que são comumente estudadas em fase gasosa. Diante disso, o objetivo foi estudar a reação de hidrogenação do bicarbonato de sódio, um produto da neutralização parcial do dióxido de carbono, para uma produção eficiente de ácido fórmico. Para isso, foram sintetizados catalisadores suportados em sílica baseados no processo sol-gel, onde avaliou-se a atividade catalítica dos metais cobre, níquel e cobalto.

Metodologia

Para a síntese dos catalisadores, foi empregado o método de coprecipitação com base no processo sol-gel. Inicialmente, conforme Figura 2, a massa do sal com o metal a ser estudado, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Nitrato de Cobre, Nitrato de Níquel ou Nitrato de Cobalto, respectivamente, foi dissolvido em água destilada. Após sua completa dissolução, foi adicionado por gotejamento, hidróxido de amônio até pH 10. Em seguida, foi adicionado lentamente uma solução de sílica coloidal, LUDOX®. O sistema permaneceu em agitação por 4 horas. Ao final, o sistema foi levado ao aquecimento a 90°C até pH 7. Em seguida, o precipitado foi filtrado e seco por 24 horas a 90°C e, posteriormente, calcinado a 600°C , $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Por fim, o material foi reduzido a 450°C com fluxo de hidrogênio, $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

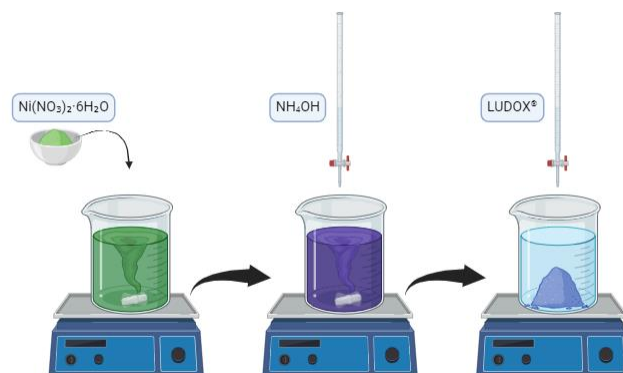


Figura 2 - Procedimento de síntese dos catalisadores estudados. Fonte: O autor (2024).

As reações foram conduzidas em um reator batelada, PARR, operando a uma temperatura de 230°C e a uma pressão de 80 bar de hidrogênio. Inicialmente, foi adicionado uma solução de bicarbonato de sódio, 71g.L⁻¹ no reator, adicionou-se 5g do catalisador a ser estudado e então o reator foi fechado. Fez-se uma purga com hidrogênio a fim de retirar o oxigênio dissolvido na solução e iniciou-se o aquecimento. Ao atingir a temperatura de estudo e ajustar a pressão, foi iniciado o tempo reacional e coletado a amostra de tempo zero reacional.

Todas as amostras foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, onde foi utilizada uma coluna HPX87-H, com a fase móvel formada por água ultra pura acidificada com ácido sulfúrico, 4 mM, com uma vazão de 0,8 mL.min⁻¹. A coluna foi aquecida a uma temperatura de 50°C e foi utilizado um detector de índice de refração.

Resultados e Discussão

Inicialmente, a fim de encontrar a correta temperatura de calcinação do material, foi realizado uma análise termogravimétrica. Conforme mostrado na Figura 3, há duas perdas significativas de massa, conforme esperado. A primeira perda ocorre até uma temperatura de 125°C, aproximadamente. Essa perda é referente as moléculas de água de cristalização e umidade do material.

Em seguida, há uma região bem definida até 600°C. Essa segunda região é bem descrita como a reação de decomposição do nitrato de níquel, formando o óxido de níquel e os gases NO_x. Com isso, definiu-se a temperatura de 600°C para a calcinação do material.

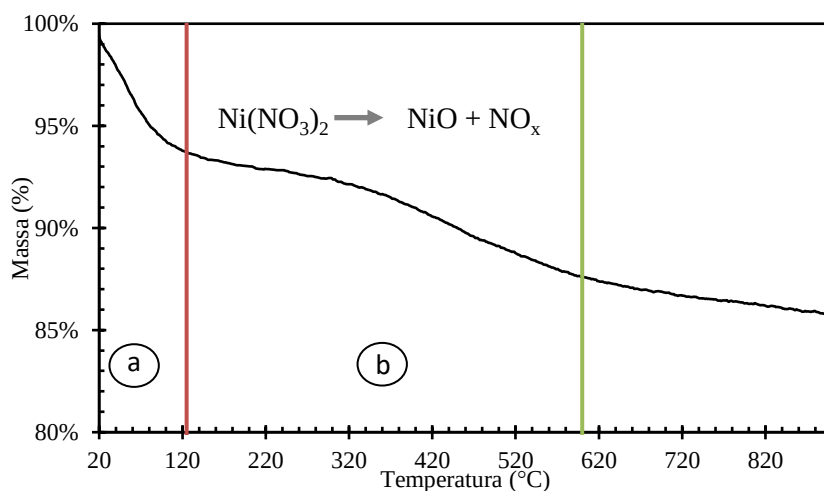


Figura 3 - Análise Termogravimétrica do material obtido na síntese do catalisador. Em destaque duas zonas de perda de massa. a) umidade, b) decomposição do nitrato de níquel.

A avaliação da cristalinidade do material foi realizada pela análise de difratometria de Raios-X. Como pode ser visto na Figura 4, é possível observar 4 picos característicos (CHOI et al., 2024). Inicialmente, em $2\theta = 22^\circ$, pode-se observar um pico largo. Esse comportamento é característico de materiais amorfos, que não tem uma estrutura cristalina bem definida. Neste caso, está relacionado a

sílica amorfa. Em seguida, em $2\theta = 37^\circ$ e 61° , encontram-se picos característicos de óxido de níquel, nos planos cristalográficos (111) e (220), respectivamente. Já em $2\theta = 44^\circ$, pode-se observar um pico referente ao plano cristalográfico (200) do níquel metálico. Por fim, o perfil do difratograma aponta baixas intensidades e picos mais largos. Isso se deve a alta dispersão da fase metálica, formando partículas muito pequenas.

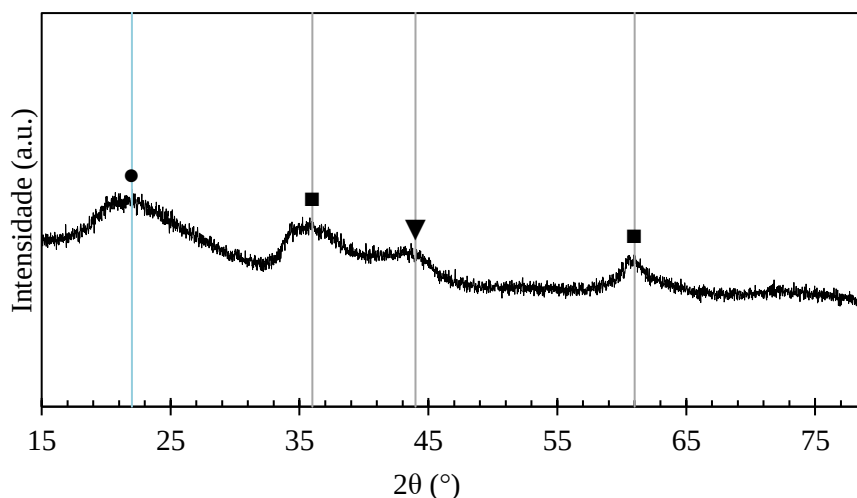


Figura 4 - Difratometria de Raios-X do catalisador, Ni/SiO₂. Sílica amorfa (●), Óxido de Níquel (■), Níquel metálico (▼), Óxido de Níquel (■)

Ao realizar o estudo catalítico, foi possível ilustrar o perfil reacional para cada catalisador, conforme Figura 5. Nela é possível observar que os catalisadores com cobre e níquel alcançaram valores de conversão muito próximos, 91% e 97%, respectivamente. O catalisador contendo apenas cobalto não demonstrou ser tão eficiente, atingindo uma conversão de apenas 35%. Ao dopar o níquel com Zinco, a fim melhorar a estabilidade do catalisador, fez-se o catalisador Ni-Zn/SiO₂. No entanto, não houve uma melhora na sua performance catalítica. Pelo contrário, a conversão diminuiu para 79%. Isso pode ser um reflexo da diminuição da carga de níquel no catalisador, bem como um recobrimento do níquel pelo zinco, impossibilitando o níquel ficar disponível para reação.

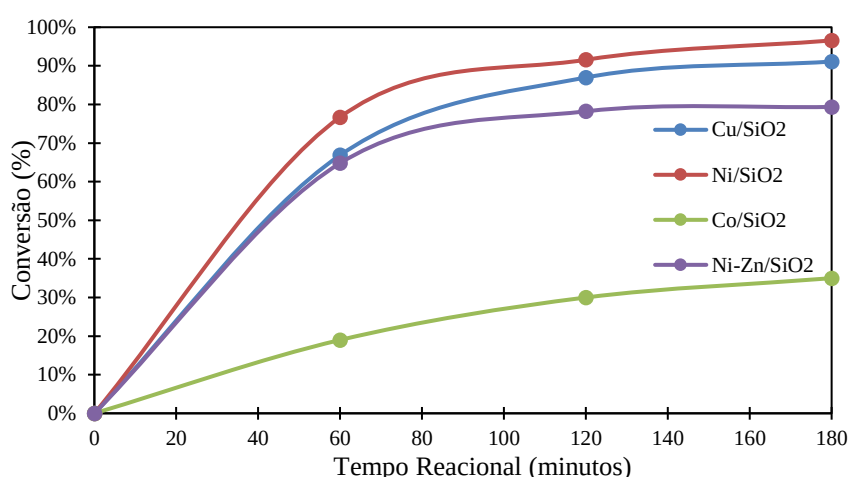


Figura 5 - Perfil reacional para os catalisadores estudados. Pressão: 80 bar; Temperatura: 230°C.

Na Figura 6 está ilustrado os valores de conversões e seletividade para cada catalisador. É possível observar que todos foram interessantemente seletivos. É importante destacar que não foram identificados outros compostos na análise por cromatografia. A seletividade foi estimada pela diferença do balanço de massa entre reagente e produtos formados. Essa elevada seletividade em ácido fórmico revela uma excelente via de produção desse componente essencial na produção dos combustíveis renováveis, como metanol e etanol, bem como no armazenamento de hidrogênio.

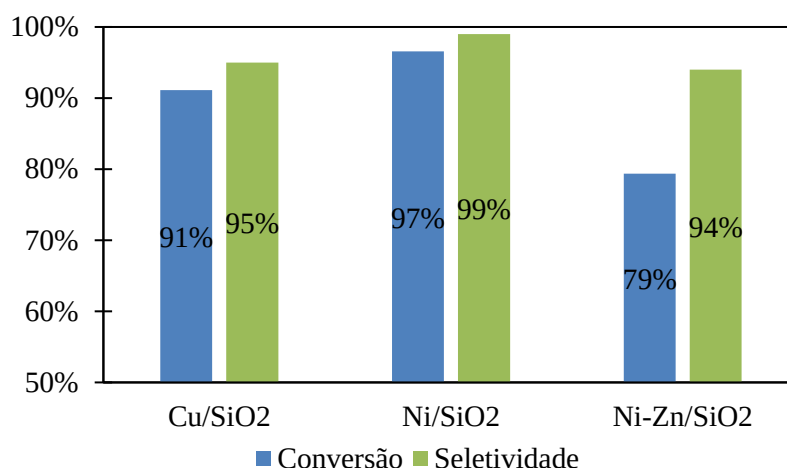


Figura 6 - Valores de Conversão e Seletividade para os melhores catalisadores preparados.

Conclusões

O presente trabalho permitiu avaliar catalisadores de metais como Cobre, Níquel e Cobalto suportados em sílica, na reação de hidrogenação do bicarbonato de sódio. A metodologia de síntese dos catalisadores permitiu a formação de materiais bem ativos e com excelentes atividades catalíticas. Suas caracterizações evidenciaram um material coerente com o esperado. Elevadas conversões, com valores próximos a 100%, com excelentes valores de seletividade, também próximo ao 100%, tornam este trabalho enriquecedor na área da catálise e com perspectivas de melhoria em processos de hidrogenação. O Cobalto não demonstrou ser tão eficiente, atingindo um valor de 35% de conversão. A adição do zinco no catalisador de níquel reduziu a conversão do bicarbonato, possivelmente pelo recobrimento dos sítios de níquel, deixando-o indisponível para a reação.

Agradecimentos

Aos integrantes do Laboratório de Processos Catalíticos do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de Pernambuco, LPC-DEQ-UFPE. Ao Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas, LabRefino/LATECLIM, pelo auxílio na caracterização do material. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pelo fomento a pesquisa.

Referências Bibliográficas

CHOI, Dong Seop et al. Enhanced coke resistant Ni/SiO₂@ SiO₂ core-shell nanostructured catalysts for dry reforming of methane: Effect of metal-support interaction and SiO₂ shell. Chemical Engineering Science, p. 120480, 2024.

CHUAH, Yi Ching; HUANG, Ren-You; TSAI, De-Hao. Gas-phase continuous synthesis of metal-organic framework-derived hybrid catalysts for combined CO₂ and CO hydrogenation to methanol. *Advanced Powder Technology*, v. 35, n. 4, p. 104407, 2024.

RIANI, Paola et al. CO₂ hydrogenation and ethanol steam reforming over Co/SiO₂ catalysts: deactivation and selectivity switches. *Catalysis Today*, v. 365, p. 122-131, 2021.

SAN, Xiaoguang et al. Highly dispersed active sites and strong metal-support interaction for boosting CO₂ hydrogenation to methanol. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 187, p. 320-331, 2024.

XIE, Zhicheng et al. Highly efficient hydrogenation of carbonate to methanol for boosting CO₂ mitigation. *Chemical Engineering Journal*, p. 153465, 2024.

YANG, Meng et al. Probing the Nature of Zinc in Copper-Zinc-Zirconium Catalysts by Operando Spectroscopies for CO₂ Hydrogenation to Methanol. *Angewandte Chemie*, v. 135, n. 7, p. e202216803, 2023.

WANG, Jia et al. Boosting CO₂ hydrogenation to methanol via Cu-Zn synergy over highly dispersed Cu, Zn-codoped ZrO₂ catalysts. *Catalysis Today*, v. 410, p. 205-214, 2023.

ZHAO, Dan et al. Identifying catalyst property descriptors for CO₂ hydrogenation to methanol via big-data analysis. *ACS Catalysis*, v. 13, n. 16, p. 10547-10559, 2023.

ZHANG, Lan et al. The copper size effect of CuZn/CeO₂ catalyst in CO₂ hydrogenation to methanol. *Catalysis Today*, v. 436, p. 114773, 2024.

ZHENG, Ke et al. Ti-doped CeO₂ stabilized single-atom rhodium catalyst for selective and stable CO₂ hydrogenation to ethanol. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 61, n. 44, p. e202210991, 2022.