

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**“HIDROGENAÇÃO DE CO₂ A PRODUTOS COM DOIS OU
MAIS ÁTOMOS DE CARBONO: CATALISADORES
PROMISSORES, DESAFIOS E PERSPECTIVAS”**

Leonardo Martins Silveira Bueno

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos.

Orientadora: Prof.^a Dra. Janaina Fernandes Gomes

São Carlos – SP

2020

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 17 de dezembro de 2020 perante a seguinte banca examinadora:

Profa. Dra. Janaina Fernandes Gomes – Orientadora
DEQ/UFSCar

Profa. Adriana Paula Ferreira - Convidada
DEQ/UFSCar

Profa. Rosineide Gomes da Silva Cruz – Professor da Disciplina
DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais e irmão por sempre estarem ao meu lado e me mostrarem a importância do estudo.

A todos os professores e professoras que tive ao longo da vida, principalmente àqueles que tive contato durante a graduação e contribuíram para a minha formação profissional.

À minha orientadora Janaina, que desde o início se mostrou muito solícita e tornou este trabalho possível.

Aos meus amigos, que tornaram a graduação mais leve e foram importantes na minha formação pessoal.

RESUMO

A hidrogenação catalítica do CO₂ tem sido amplamente estudada, pois é uma das vias mais promissoras de utilização de carbono da atmosfera. Comparada com a hidrogenação do CO₂ a metanol, a síntese de etanol ou outros álcoois superiores é muito mais desafiadora, já que requer a formação de uma ligação C-C e a retenção de uma ligação C-O, porém o etanol possui um maior potencial energético que o metanol. Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica dos trabalhos recentemente publicados sobre o processo de hidrogenação do CO₂ a etanol e álcoois superiores, os avanços e barreiras encontrados e perspectivas a serem exploradas no futuro. Diversos materiais têm sido investigados para a catálise de CO₂ a etanol, destacam-se os catalisadores à base de Cu, os catalisadores de metais nobres e os catalisadores à base de Co. O catalisador Zr₁₂-bpdc-CuCs apresentou o melhor resultado, com alta seletividade ao etanol e conversão do CO₂, mais que 99% e 96%, respectivamente, a 100 °C. O catalisador Cu@Na-Beta também apresentou uma boa seletividade ao etanol, 79%, porém, a conversão de etanol foi de 18% e a temperatura de operação foi mais alta, 300 °C. Já os catalisadores Cu^{II}(H_xPO₄)_y@Ru-UiO e Pd-Fe₃O₄, apesar de apresentarem uma seletividade maior que 95%, tiveram uma conversão de CO₂ muito baixa, menor que 1%. Os catalisadores Au-TiO₂ e PdCu-TiO₂, que operaram em batelada a 200 °C, também apresentaram alta seletividade ao etanol, maior que 90%, porém não foram informados dados sobre a conversão do CO₂. Embora a maioria dos estudos sejam realizados em reatores de leito fixo (PBR), os melhores resultados foram obtidos em batelada. Os principais desafios a serem vencidos são a baixa seletividade para álcoois superiores, baixa estabilidade dos catalisadores sob condições reacionais e/ou baixa conversão do CO₂. Além disso, para o processo ser ambientalmente sustentável, é necessário que fontes renováveis de hidrogênio sejam utilizadas.

ABSTRACT

The catalytic hydrogenation of CO₂ has been intensively studied, since it is one of the most promising ways to use carbon from the atmosphere. Compared to CO₂ hydrogenation to methanol, the synthesis of ethanol or other higher alcohols is much more challenging, since it requires the formation of a C-C bond and the retention of a C-O bond, however ethanol has a greater energy density than methanol. This work presents a bibliographic review of the recently published works about the hydrogenation of CO₂ to ethanol and higher alcohols, the advances and barriers found and perspectives to be explored in the future. Several materials have been investigated for the catalysis of CO₂ to ethanol, we can highlight Cu-based catalysts, noble metal catalysts and Co-based catalysts. The Zr₁₂-bpdc-CuCs catalyst presented the best result, with high selectivity to ethanol and CO₂ conversion, more than 99% and 96%, respectively, at 100 °C. The Cu @ Na-Beta catalyst has also shown good selectivity to ethanol, 79%, however, the ethanol conversion was 18% and the operation temperature was higher, 300 °C. The Cu^{II}(H_xPO₄)_y@Ru-UiO and Pd-Fe₃O₄ catalysts, although exhibiting a selectivity to ethanol greater than 95%, presented a very low CO₂ conversion, less than 1%. The catalysts Au-TiO₂ and PdCu-TiO₂, which operated in batches at 200 °C, also showed high selectivity to ethanol, greater than 90%, but no data on CO₂ conversion were reported. Although most studies are carried out in packed bed reactors (PBR), the best results were obtained in batch. The main challenges to be overcome are low selectivity to higher alcohols, low catalyst stability and/or low CO₂ conversion. In addition, for the process to be environmentally sustainable, it is necessary that renewable sources of hydrogen are used.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE QUADROS.....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. O CO₂.....	2
2.2. Captura, estocagem e utilização (CCS e CCU)	4
2.3. O Etanol.....	8
2.4. A hidrogenação do CO₂	9
2.5. Catalisadores a base de Cu	11
2.6. Catalisadores de Rh e outros metais nobres	16
2.7. Catalisadores a base de Co	18
3. CONCLUSÃO	20
4. PERSPECTIVA	24
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	26

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Concentração de CO ₂ na atmosfera	2
Figura 2: Emissão de CO ₂ por região	3
Figura 3: Emissão de CO ₂ por setor em 2018	4
Figura 4: Looping químico - leitos fixos	5
Figura 5: Processo Bosh-Meiser	6
Figura 6: Reação Kolbe-Schmitt	6
Figura 7: Processo de obtenção de carbonato de sódio	7
Figura 8: Carboxilação de óxido de propileno	7
Figura 9: Mecanismo reacional da hidrogenação do CO ₂ proposto por Noyori e colaboradores	10
Figura 10: Reações relevantes para a rota sintética do etanol	11
Figura 11: Centros de Cu suportados em MOFs Zr ₁₂ -SBUs	15

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Dados de conversão, seletividade, rendimento e condições de operação da hidrogenação do CO ₂ a etanol utilizando catalisadores à base de Cu	13
Quadro 2: Dados de conversão, seletividade, rendimento e condições de operação da hidrogenação do CO ₂ a etanol utilizando catalisadores de metais nobres	17
Quadro 3: Dados de conversão, seletividade, rendimento e condições de operação da hidrogenação do CO ₂ a etanol utilizando catalisadores à base de Co	19
Quadro 4: Dados de conversão, seletividade e condições de operação da hidrogenação do CO ₂ a etanol	20

1. INTRODUÇÃO

As emissões de CO₂ têm aumentado consideravelmente ao longo das últimas décadas, provocadas principalmente pelo uso de combustíveis fósseis como fonte energética. O acúmulo de CO₂ na atmosfera é responsável pelas mudanças climáticas e impactos ambientais observados globalmente, sendo assim, há um grande interesse e urgência em estudos e pesquisas nessa área.

Mais de 33 giga toneladas de dióxido de carbono foram liberadas em 2019. Deste montante, cerca de 230 milhões de toneladas são usadas anualmente, o maior consumidor é a indústria de fertilizantes, com uma demanda de aproximadamente 130 milhões de toneladas (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2020).

Para que a captura e utilização de carbono da atmosfera aumente, é preciso encontrar formas de transformar o CO₂ em produtos de maior valor agregado, e uma das alternativas mais eficientes é a hidrogenação do CO₂. Em particular, a conversão em produtos com dois ou mais átomos de carbono (C₂₊) será alvo de estudo deste trabalho.

Comparada a produtos com um único átomo de carbono (C₁), como o metanol, a síntese de compostos C₂₊, como o etanol, é muito mais desafiadora, uma vez que é preciso superar a estabilidade do CO₂, formar uma ligação C–C, manter uma ligação C–O e controlar reações competitivas para a formação de outros produtos. Entretanto, compostos C₂₊ possuem maior valor econômico, densidade energética e as perspectivas da síntese via catálise heterogênea são promissoras. Atualmente, a síntese de etanol ocorre em sua maioria através de um mecanismo de Fischer-Tropsch modificado ou via uma rota que tem o metanol como intermediário (YE et al., 2019).

Neste contexto, o presente trabalho se desenvolverá sob forma de uma revisão bibliográfica, que abordará estudos publicados nos últimos 20 anos a fim de promover uma análise crítica a respeito da importância da captura e utilização do carbono da atmosfera, das vantagens da hidrogenação catalítica do CO₂ a produtos com mais de um carbono e dos catalisadores investigados nessas reações. Serão discutidos desafios que ainda existem e estratégias para superá-los.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

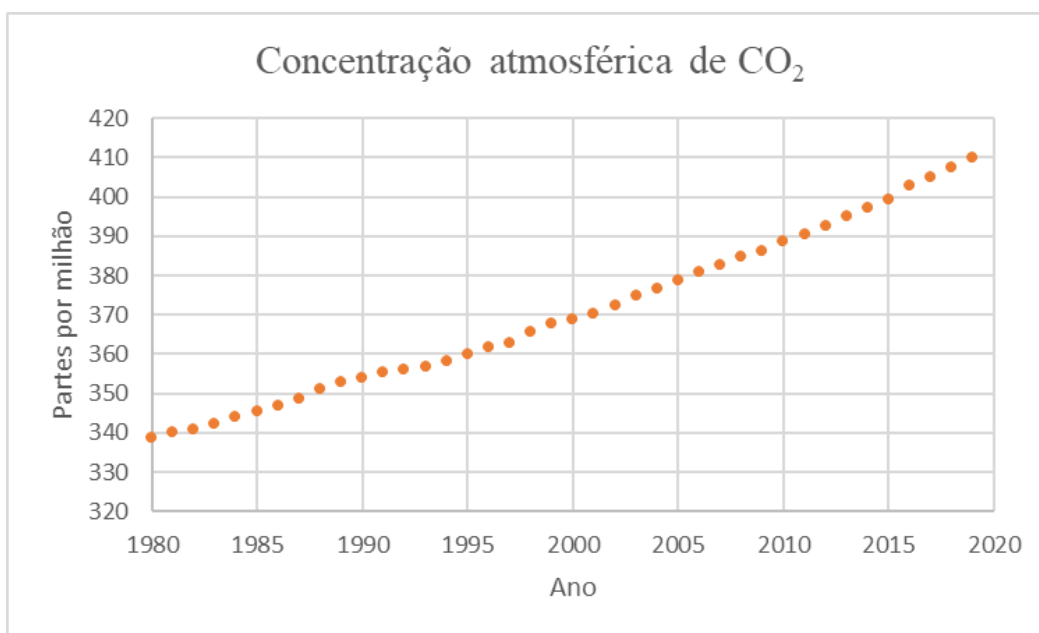
2.1. O CO₂

Desacelerar e reverter as mudanças climáticas é um dos principais desafios da humanidade e está longe de ser superado, pois requer mudanças drásticas no comportamento social e nas políticas governamentais. A correlação entre o aquecimento global e os gases de efeito estufa (GEE) está mais que comprovada, entretanto, apesar dos esforços e tratados internacionais, as emissões de gases de efeito estufa cresceram significativamente nas últimas duas décadas (LEI et al., 2018).

Os principais gases de efeito estufa são o dióxido de carbono (CO₂), o metano e o óxido nitroso. O CO₂ é o gás que tem maior contribuição para o aquecimento global, pois representa mais de 70% das emissões de GEE e o seu tempo de permanência é de no mínimo cem anos, resultando em impactos no clima ao longo de séculos (“Saiba mais sobre Mudanças Climáticas | WWF Brasil”, [s.d.]).

Como mostrado na Figura 1, a concentração de CO₂ na atmosfera foi cerca de 409 ppm em 2019, o que representa um novo recorde. Isso corresponde a um aumento de 2,5 ppm em relação a 2018, este mesmo aumento ocorreu entre 2017 e 2018. Na década de 60, a taxa de crescimento de CO₂ na atmosfera era de aproximadamente 0,6 ppm por ano. Já entre 2009 e 2018, a taxa passou a ser de aproximadamente 2,3 ppm por ano (LINDSEY, 2020).

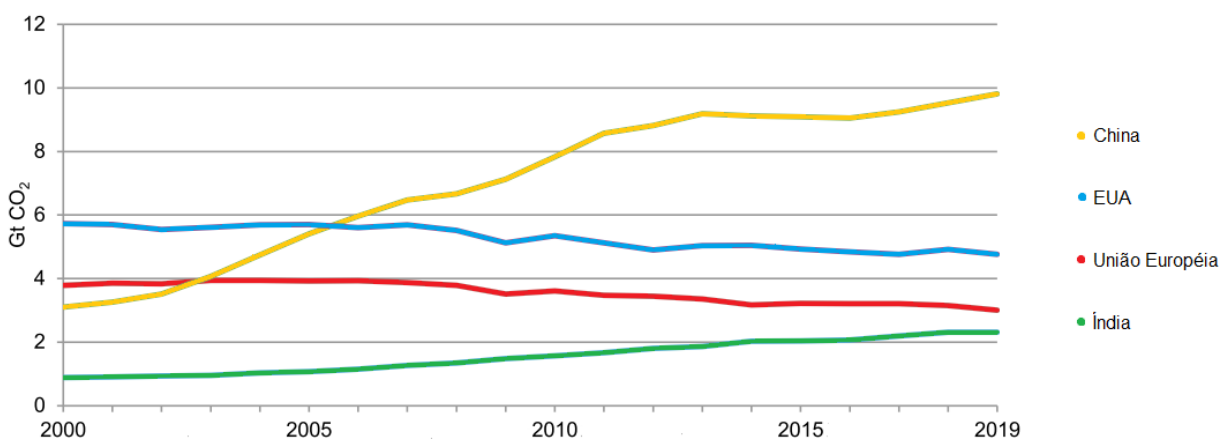
Figura 1: Concentração de CO₂ na atmosfera



Fonte: Acervo pessoal

Em 2018, a emissão global de CO₂ atingiu o valor histórico de 33,5 Gt, impulsionada pelo crescimento populacional e das atividades econômicas. Em 2019, houve um ligeiro decréscimo desse número, menor que 1%, ocasionado principalmente por uma redução nas emissões do setor energético em países desenvolvidos. Assim como nos anos anteriores, em 2019, o aumento na emissão de CO₂ na atmosfera foi causado principalmente por países que não compõem a Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico (OCDE), com destaque para China e Índia. Sendo assim, como apresentado na Figura 2, os dados obtidos em 2019 mostram diferentes tendências regionais, enquanto há uma queda das emissões em economias desenvolvidas, como Europa e Estados Unidos, há um crescimento em países em desenvolvimento, como China e Índia (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2020).

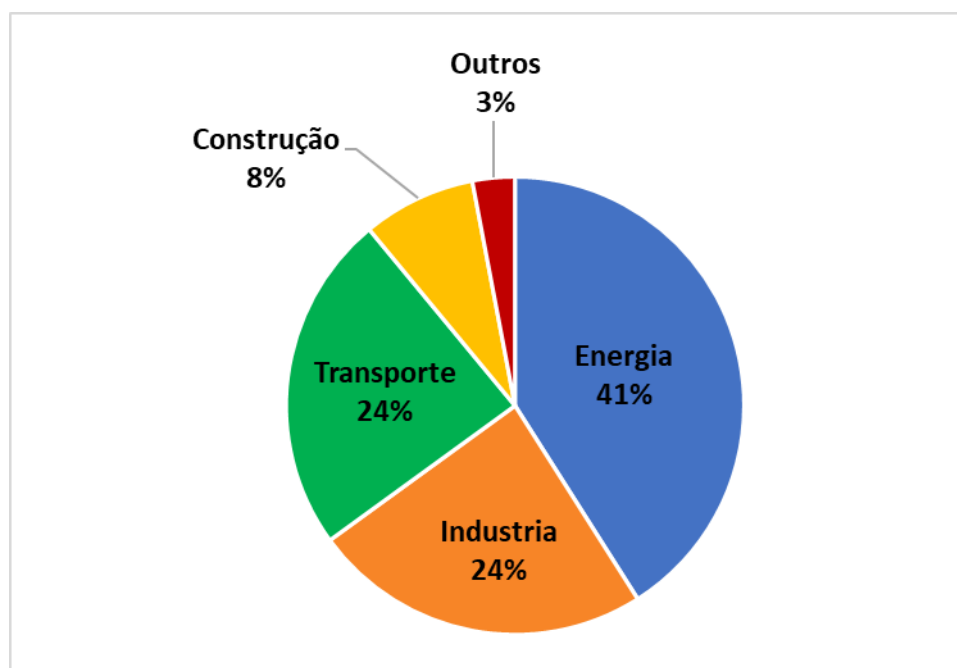
Figura 2: Emissão de CO₂ por região



Fonte: Modificado de IEA, (2020)

A Figura 3 mostra as emissões de CO₂ por diferentes setores da sociedade em 2018. A produção de energia elétrica e térmica é a maior responsável pelas emissões de CO₂ na atmosfera, representando 41% do total emitido. Em seguida, tem-se os setores industriais e de transportes, com uma parcela de cerca de 24% cada. A construção civil fica na terceira posição, correspondendo a 8% das emissões de CO₂. O restante é atribuído a outras atividades, como por exemplo agricultura, pesca e consumidores finais de energia (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2020).

Figura 3: Emissão de CO₂ por setor em 2018



Fonte: Acervo pessoal

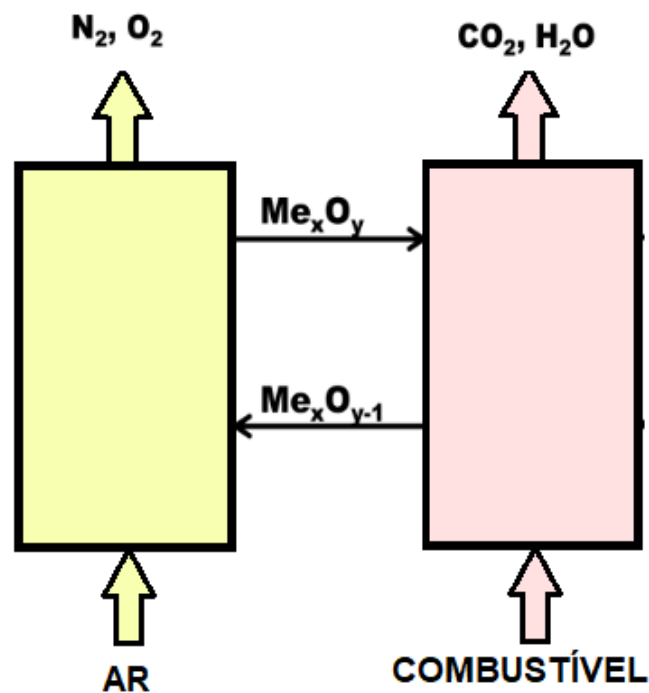
2.2. Captura, estocagem e utilização (CCS e CCU)

Tendo em vista os aspectos apresentados, a busca por meios de mitigar a problemática do dióxido de carbono na atmosfera é necessária e urgente. O sequestro de carbono da atmosfera, ou seja, removê-lo seletivamente, é considerado uma importante via para diminuir a concentração atmosférica de CO₂, já que pode ser feito em larga escala. O carbono sequestrado pode ter dois destinos: ser armazenado, processo conhecido como captura e armazenamento de carbono (CCS – carbon capture and storage), ou ser convertido em algum outro produto, processo conhecido como captura e utilização de carbono (CCU – carbon capture and utilization) (MIRANDA, 2018).

Em ambos os procedimentos, a primeira etapa é a captura do carbono, que pode se dar por diferentes tecnologias, dependendo da fonte estacionária de carbono e do processo industrial envolvido. São elas: pré-conversão ou pré-combustão, pós-conversão ou pós-combustão, oxícombustão e looping químico. Somadas aos processos de captura, temos as tecnologias de separação de CO₂, as principais são absorção, adsorção, criogenia e separação por membranas.

A pré-conversão envolve a captura do CO₂ como um coproduto de uma etapa intermediária em uma reação de conversão, como por exemplo na produção de amônia e termoelétricas. Já a pós-conversão se refere à separação do CO₂ após a conversão da fonte de carbono, como por exemplo na produção de óxido de etileno, aço e ferro. No processo de oxidação, a fonte de carbono é queimada com oxigênio puro, gerando CO₂ de elevada pureza e vapor d'água, podendo ser separados por condensação. Por último, o looping químico é considerado um processo emergente em que ocorre a transferência de oxigênio do ar de combustão para o combustível através de dois leitos fluidizados interligados contendo óxidos metálicos. Um esquema do processo de looping químico é apresentado na Figura 4 (MIRANDA, 2018).

Figura 4: Looping químico - leitos fixos



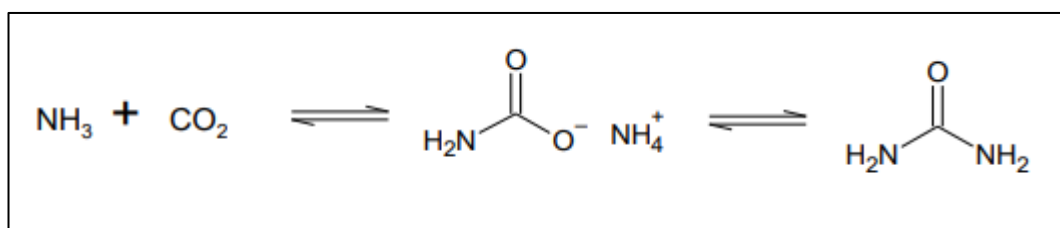
Fonte: Modificado de Miranda, (2018)

Dando continuidade ao processo de CCS, após capturado e transportado, chega-se a fase de armazenamento do CO₂, onde espera-se que ele fique aprisionado permanentemente. O dióxido de carbono pode ser armazenado, ou aprisionado, em formações geológicas, oceânicas ou fixado em biomassa (MIRANDA, 2018).

Já no processo de CCU, após a captura, o CO₂ é transformado em produtos de maior valor agregado através de processos de fotocatalise, eletrocatalise, fixação química, hidrogenação, entre outros (MIRANDA, 2018). Alguns dos processos já tem o uso bem difundido pela indústria, tais como a produção de ureia, ácido salicílico, carbonato de sódio e policarbonatos (CARVALHO, 2018).

Na fabricação da ureia, processo conhecido como Bosh-Meiser, duas reações com conversão incompleta dos reagentes são utilizadas (Figura 5). Primeiro, precisa-se formar o carbamato de amônio, depois é que a ureia é de fato produzida em uma reação endotérmica, apesar da reação global ser exotérmica. Para que a segunda reação aconteça, utiliza-se uma temperatura de 190 °C, desfavorecendo a primeira reação. Para compensar esse obstáculo, emprega-se uma alta pressão ao processo (ARESTA, 2003).

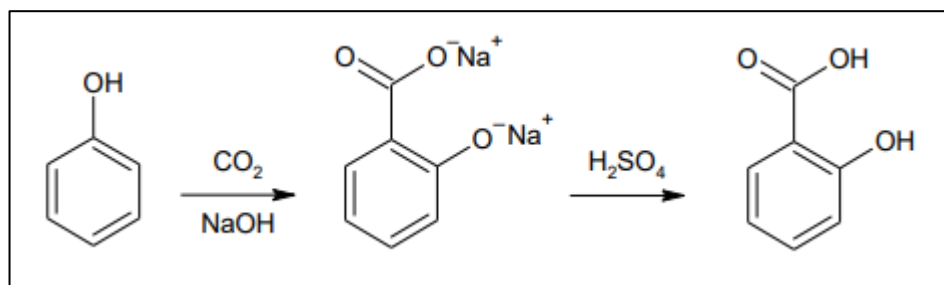
Figura 5: Processo Bosh-Meiser



Fonte: Modificado de Carvalho, (2018)

Já o ácido salicílico é produzido a partir da reação Kolbe-Schmitt, processo de carboxilação do fenol pelo CO₂ na presença de NaOH a 100 atm e 125 °C (Figura 6). Depois o meio é tratado com ácido sulfúrico. O ácido salicílico é utilizado para a obtenção do ácido acetilsalicílico (XIAODING; MOULIJN, 1996).

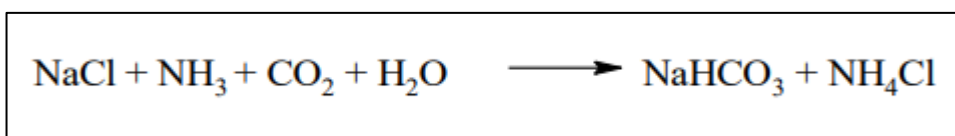
Figura 6: Reação Kolbe-Schmitt



Fonte: Modificado de Carvalho, (2018)

O processo tradicional de obtenção de carbonato de sódio foi desenvolvido em 1861 por Ernest Solvay. Ele ocorre em uma torre, na parte inferior, aquece-se o carbonato de cálcio, que libera CO₂, este ascende e reage com o NaCl e NH₃, formando bicarbonato de sódio e cloreto de amônio (Figura 7). Após a separação dos produtos, o cloreto de amônio segue para recuperação (SPEIGHT, 2002).

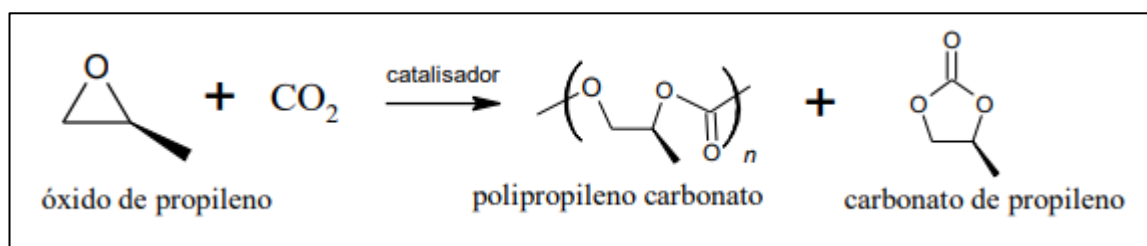
Figura 7: Processo de obtenção de carbonato de sódio



Fonte: Modificado de Carvalho, (2018)

A produção de policarbonatos alifáticos e carbonatos ocorre a temperatura ambiente a partir de duas rotas, através da carboxilação de epóxidos ou do dimetil carbonato (DMC). A carboxilação de epóxidos produz policarbonatos e ciclocarbonatos. A Figura 8 mostra o exemplo da carboxilação de óxido de propileno (GANESH, 2013).

Figura 8: Carboxilação de óxido de propileno



Fonte: Modificado de Carvalho, (2018)

Além destes processos citados, também se emprega o CO₂ na carbonatação e como conservante na indústria de alimentos e bebidas, controle de pH de efluentes, no desmolde e acabamento de peças plásticas e emborrachadas, gás propelente, extração e recuperação do petróleo. Uma aplicação alternativa, que vem sendo amplamente estudada, é a hidrogenação do CO₂, com destaque para a produção de metanol, mas podendo gerar diversos outros produtos (MIRANDA, 2018)(CARVALHO, 2018). Esta revisão enfoca a hidrogenação catalítica do CO₂ para produção de etanol.

2.3. O Etanol

O etanol é um álcool com diversas aplicações. Em sua forma pura (etanol anidro), tem importante uso industrial, sendo matéria-prima de tintas, solventes e aerossóis. Este tipo de etanol é usado como combustível misturado à gasolina ou ao diesel de acordo com a legislação. Já o etanol hidratado é utilizado diretamente como combustível de veículos ou na indústria de alimentos, bebidas, cosméticos, produtos de limpeza e farmacêutica (“Aplicações e usos do etanol | novaCana.com”, [s.d.]).

O Brasil é referência mundial na produção de etanol, sendo um dos países mais desenvolvidos, se não o mais, do ponto de vista tecnológico. O etanol brasileiro é produzido a partir da cana-de-açúcar, que é uma fonte energética renovável (MOREIRA, 2009). Além do Brasil, outro país que chama a atenção é os EUA. Juntos eles correspondem a mais de 70% da produção mundial de etanol e também são os principais exportadores desse produto (“Agência Embrapa de Informação Tecnológica - Álcool”, [s.d.]).

De acordo com o 4º Levantamento da safra 2019/20 de cana-de-açúcar, divulgado em abril de 2020 pela Companhia Nacional de Abastecimento (Conab), o Brasil bateu um novo recorde de produção de etanol, atingindo o valor de 35,6 bilhões de litros. Este valor é 7,5% maior em comparação a 2018/19. Em 2018, o país exportou 1,69 bilhão de litros ao exterior (“Conab - País confirma recorde na produção de etanol: 35,6 bilhões de litros na safra 2019/20”, 2020) (“Brasil aposta em etanol e deve perder liderança mundial na produção de açúcar - 13/03/2019 - UOL Economia”, 2019).

Durante a 20ª Conferência Internacional Datagro realizada em outubro de 2020, Lara Bacellar, gerente executiva de etanol trading da Copersucar, divulgou uma projeção de um mercado adicional de etanol de 55 bilhões de litros até 2025. Tal acréscimo vem do aumento da porcentagem de etanol presente na gasolina em países como China, Canadá, México, Brasil e EUA nos próximos anos (“Mercado global de etanol pode crescer 55 bilhões de litros até 2025 | novaCana.com”, 2020).

Em 2010, o consumo mundial de etanol era cerca de 1 milhão de barris por dia. Segundo dados da Agência Internacional de Energia e o World Energy Outlook 2012, estima-se que esse valor possa variar de 3,4 a 4,5 milhões de barris por dia em 2035 (“Consumo mundial de etanol deve triplicar até 2035 | novaCana.com”, 2012).

Neste cenário, a hidrogenação catalítica de CO₂ a etanol é interessante não apenas por se tratar de uma alternativa ao aproveitamento de CO₂, mas também por ser um meio para a

produção de etanol, com potencial para suprir ao menos em parte a demanda adicional deste álcool.

2.4. A hidrogenação do CO₂

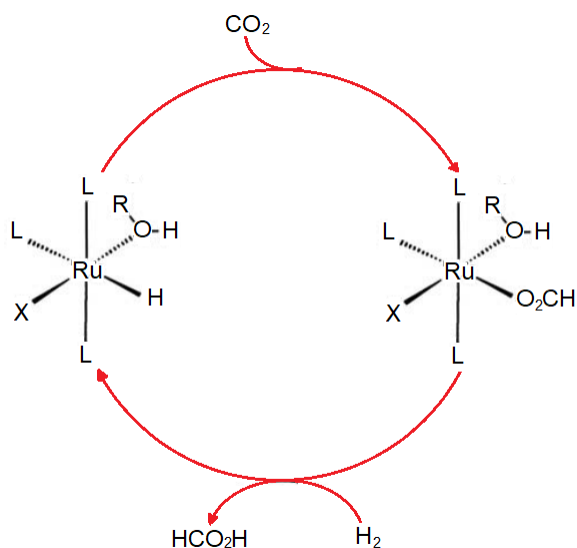
A hidrogenação é uma reação química que ocorre entre hidrogênio molecular (H₂) e um elemento ou composto. A reação, que geralmente ocorre na presença de um catalisador, consiste na entrada dos átomos de hidrogênio em uma insaturação, reduzindo a mesma (SPINELLI, 2014).

Um dos casos mais comuns é a hidrogenação da ligação dupla carbono-carbono, sendo rápida e com alto rendimento. A hidrogenação pode ser feita tanto com catalisadores heterogêneos, utilizando metais dispersos, quanto com catalisadores homogêneos, utilizando um complexo metálico solúvel (SPINELLI, 2014).

O processo de hidrogenação ganhou importância industrial desde 1897, quando o químico Paul Sabatier descobriu que a adição de hidrogênio em hidrocarbonetos era facilitada com o uso de níquel como catalisador. Desde então a hidrogenação é utilizada na produção de gorduras comestíveis provenientes de óleos líquidos e no processo de hidrocrackeamento, convertendo petróleo bruto em combustíveis (SPINELLI, 2014).

A proposta original do processo de hidrogenação do CO₂ foi a reação do RhCl(PPh₃)₃ com H₂ e CO₂, formando o complexo RhCl(CO)(Ph₂)₂. Já em 1994, anos após os primeiros estudos e relatos, Jessop, Ikariya e Noyori tiveram sucesso em hidrogenar significativamente o CO₂ em CO₂ supercrítico, utilizando complexos de Ru(II) na presença de trietilamina. O mecanismo proposto não foi totalmente explicado, sendo a primeira etapa a entrada do CO₂ na ligação Ru(II)-H (SPINELLI, 2014), como esquematizado na Figura 9.

Figura 9: Mecanismo reacional da hidrogenação do CO₂ proposto por Noyori e colaboradores



Fonte: Modificado de Spinelli, (2014)

A conversão direta do CO₂ para etanol é de grande interesse, mas é um processo desafiador, pois requer a formação de uma ligação C-C e a retenção de uma ligação C-O. A baixa seletividade a etanol na hidrogenação do CO₂ também é uma barreira a ser superada (ZUO, 2019).

A Figura 10 apresenta reações relevantes para a rota sintética do etanol. A síntese direta de álcoois superiores a partir do CO₂ geralmente envolve diversas etapas: a hidrogenação do CO₂ via a reação reversa a de deslocamento gás-água (Reverse water gas shift – RWGS), e a formação da ligação C-C, onde o CO gerado na RWGS é importante para aumentar a cadeia alquílica do álcool num processo semelhante ao de Fischer-Tropsch. Sendo assim, o catalisador utilizado na hidrogenação do CO₂ a etanol combina características do processo de Fischer-Tropsch e conversão a metanol (YE et al., 2019). As reações RWGS e Fischer-Tropsch podem ser expressas pelas equações 1 e 2, respectivamente:

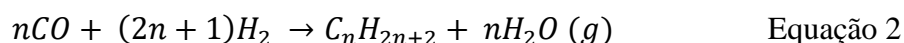
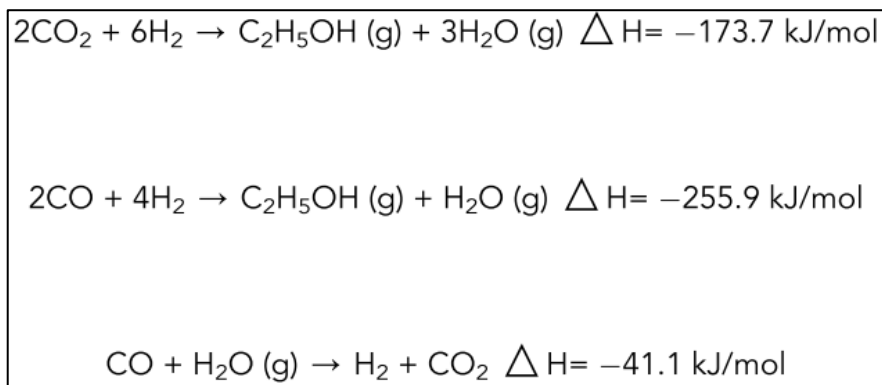


Figura 10: Reações relevantes para a rota sintética do etanol



Fonte: Acervo pessoal

Para a hidrogenação do CO_2 a etanol se tornar viável, é necessário o aumento da eficiência catalítica e seletividade do processo. Até o momento, é difícil obter uma seletividade alta ou quase exclusiva do etanol utilizando os catalisadores heterogêneos tradicionais para um processo escalável. No entanto, diversas pesquisas e estudos estão em desenvolvimento (DING et al., 2020). Nas próximas seções serão apresentados resultados de investigações envolvendo catalisadores à base de cobre, metais nobres e cobalto.

2.5. Catalisadores à base de Cu

Catalisadores à base de Cu modificados, tais como Cu/Zn, Cu/ZrO₂ e Cu/ZnO/ZrO₂, vêm sendo amplamente utilizados na síntese de metanol e álcoois superiores a partir de gás de síntese em reatores de leito fixo (PRIETO et al., 2014) (LI et al., 2020). Sabe-se que o Cu favorece o tipo não dissociativo de hidrogenação da ligação $\text{C}(\text{H}_x)\text{O}$ em vez da quebra da ligação C-O, formando álcoois. Com a adição de outros sítios ou promotores para auxiliar a formação de espécies CH_x , tanto por dissociação direta quanto assistida por H da ligação C-O, álcoois superiores (C_{2+} álcoois) podem se formar via o acoplamento de $\text{CH}_x\text{-C}(\text{H}_x)\text{O}$ (GUPTA; SMITH; SPIVEY, 2011) (LUK et al., 2016).

Muitas pesquisas estão em desenvolvimento para mudar o produto principal da hidrogenação de CO_2 de metanol para etanol ou outros álcoois superiores, melhorando a capacidade de acoplamento C-C via catalisadores à base de Cu. Duas estratégias podem ser observadas: catalisadores à base de Cu modificados por elementos alcalinos, com mecanismo de crescimento de cadeia via acoplamento $\text{H}_x\text{CO-H}_x\text{CO}$, e catalisadores à base

de Cu modificados por elementos geralmente empregados no processo Fischer-Tropsch, como Fe e Co, com mecanismo de crescimento de cadeia via acoplamento H_xC-H_xC (GUPTA; SMITH; SPIVEY, 2011) (LUK et al., 2016).

Resultados de estudos sobre a hidrogenação catalítica de CO_2 a etanol em materiais à base de Cu são apresentados no Quadro 1. LI et al., (2013) investigaram o uso do catalisador CuZn modificado com K na hidrogenação de CO_2 para álcoois superiores. O melhor desempenho catalítico foi obtido a 6 MPa e a 350 °C e teve um rendimento de 7,3 $mg mL_{cat}^{-1} h^{-1}$ e uma fração de 28,1% de álcoois superiores. A seletividade de álcoois superiores em catalisadores à base de Cu modificados com alcalinos aumenta de acordo com a força da base do metal, ou seja, $Cs > Rb > K > Na > Li$, mas mesmo assim o metanol é o principal produto para todos eles (VEDAGE et al., 1985) (SUN et al., 2016).

Elementos tipicamente utilizados no processo Fischer-Tropsch são bons promotores para catalisadores à base de Cu, aumentando o crescimento da cadeia de carbono e, portanto, vêm sendo utilizados para a síntese de álcoois superiores. Takagawa et al., (1998) relataram o uso do catalisador K/Cu-Fe-Zn com uma conversão de 44,2% do CO_2 e uma seletividade de 19,5% do etanol, a 7 MPa e 300 °C.

Guo et al., (2014) obtiveram um rendimento de álcoois superiores de 2,55 $mmol mL_{cat}^{-1} h^{-1}$ e uma fração de 38,3% utilizando o catalisador $(K_2O)_5\%/CuZnFeZrO_2$ a 3 MPa e 320 °C. Xu et al., (2020) recentemente desenvolveram um catalisador $Cs-C_{0.8}F_{1.0}Z_{1.0}$ com rendimento de 1,47 $mmol g_{cat}^{-1} h^{-1}$ e fração de 93,8% de álcoois superiores, operando a 5 MPa e 330 °C. Li et al., (2013 a) relataram um bom desempenho catalítico usando $CuZnFe_{0.5}K_{0.15}$ como catalisador a 6 MPa e 300 °C, com rendimento de 148,1 $mg mL_{cat}^{-1} h^{-1}$ e fração de 87,1% de álcoois superiores.

O catalisador de duas fases CZK(1.5)/CFCK(4.5), sendo CZK o catalisador $CuZnK_{0.15}$ e CFCK o catalisador $Cu_{25}Fe_{22}Co_3K_3$, foi usado para a hidrogenação do CO_2 e apresentou um rendimento de 72,4 $mg mL_{cat}^{-1} h^{-1}$ e uma fração de 55,3% para álcoois superiores, operando a 6 MPa e 350 °C (GUO et al., 2015). Até agora, um dos melhores catalisadores à base de Cu aplicado em reatores de leito fixo foi apresentado por Ding et al., (2020), o $Cu@Na$ -Beta mostrou uma alta seletividade para o etanol de 79% e um rendimento de 8,65 $mmol g_{cat}^{-1} h^{-1}$, gerando apenas CO como coproduto a 2,1 MPa e 300 °C.

A reação realizada em batelada apresentou um melhor resultado do que quando realizada em reatores de leito fixo. An et al., (2019) sintetizaram um material metalorgânico (MOF) com sítios de Cu^I em clusters de Zr_{12} promovidos com Cs. Este catalisador

apresentou uma seletividade maior que 99% para o etanol e rendimento de 87,9 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹ a 2 MPa e 100 °C. Cu^I também foi utilizado na conversão fotoativada de CO₂ em etanol. A geração fotoativada de centros Cu^I a partir de espécies Cu^{II} ou Cu⁰ fez com que o catalisador atingisse uma seletividade maior que 99% para o etanol e rendimento igual a 0,2 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹ a 2 MPa e 150°C (ZENG et al., 2020).

Quadro 1: Dados de conversão, seletividade, rendimento e condições de operação da hidrogenação do CO₂ a etanol utilizando catalisadores à base de Cu

Catalisador	Reator	T (°C)	P (MPa)	H ₂ /CO ₂	XCO ₂ (%)	Seletividade etanol (%)	Rendimento (mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	Fração mássica (%)	Fonte
K/Cu-Fe-Zn	leito fixo	300	7	3	44,2	19,5	2,40	87,5	(TAKAGAWA et al., 1998)
(K ₂ O) ₅ %/CuZnFeZrO ₂	leito fixo	320	3	3	25,5	11,0	2,55 (mmol mL _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	38,3	(GUO et al., 2014)
K/Cu-Zn	leito fixo	350	6	3	27,2	7,6 (R-OH)	7,3 (mmol mL _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	28,1	(LI et al., 2013b)
Cs-C _{0,8} F _{1,0} Z _{1,0}	leito fixo	330	5	3	36,6	19,8	1,47	93,8	(XU et al., 2020)
CuZnFe _{0,5} K _{0,15}	leito fixo	300	6	3	42,3	36,7 (R-OH)	148,1 (mg mL _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	87,1	(LI et al., 2013a)
CZK(1.5)/CFCK(4.5)	leito fixo	350	6	3	32,4	11,8 (R-OH)	72,4 (mg mL _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	55,3	(GUO et al., 2015)
Cu@Na-Beta	leito fixo	300	2,1	3	18,0	79,0	8,65	100	(DING et al., 2020)
Zr ₁₂ -bpdc-CuCs	tanque	100	2	3	96,0	> 99	87,9	> 99	(AN et al., 2019)
Cu ^{II} (H _x PO ₄) _y @Ru-UiO	tanque	150	2	3	0,7	> 99	0,2	> 99	(ZENG et al., 2020)

XCO₂ – porcentagem de CO₂ convertida

Seletividade etanol – etanol / total de produtos (quando expressa R-OH, álcoois / total de produtos)

Rendimento (space time yield) – quantidade de etanol / volume de catalisador . tempo

Fração mássica – etanol / álcoois totais

Fonte: Acervo pessoal

Como mencionado, metais alcalinos e Fe são dois promotores comuns para catalisadores à base de Cu. Estudos apontam que catalisadores de CuZnFeZrO₂ modificados com K₂O entre 0% e 7% suprimiram a síntese de metanol (GUO et al., 2014) (CLARKE; BELL, 1995). Outras pesquisas mostram que a seletividade e rendimento para álcoois superiores aumentaram com a adição de promotores K₂O (GUO et al., 2015).

Xu et al., (2020) estudaram os efeitos de promotores Cs na hidrogenação de CO₂ utilizando catalisadores de CuFeZn. O Cs enfraquece a capacidade de hidrogenação dos catalisadores, o que afeta a conversão de CO₂ e a seletividade aos produtos. O uso de uma dosagem adequada de Cs, 3% em massa, resultou em uma melhor atividade catalítica devido à média capacidade de hidrogenação.

Essas vantagens se dão por conta dos efeitos dos metais alcalinos na adsorção e ativação dos reagentes. Eles inibem a metanação, reduzindo a capacidade de ativação do hidrogênio através da cobertura de superfície do metal (GUO et al., 2015) (DING et al., 2015). Além disso, metais alcalinos podem melhorar a capacidade de ativação não dissociativa do CO, promovendo a formação de álcoois superiores através do acoplamento CO-CH_x (ISHIDA et al., 2013) (AMOYAL et al., 2017).

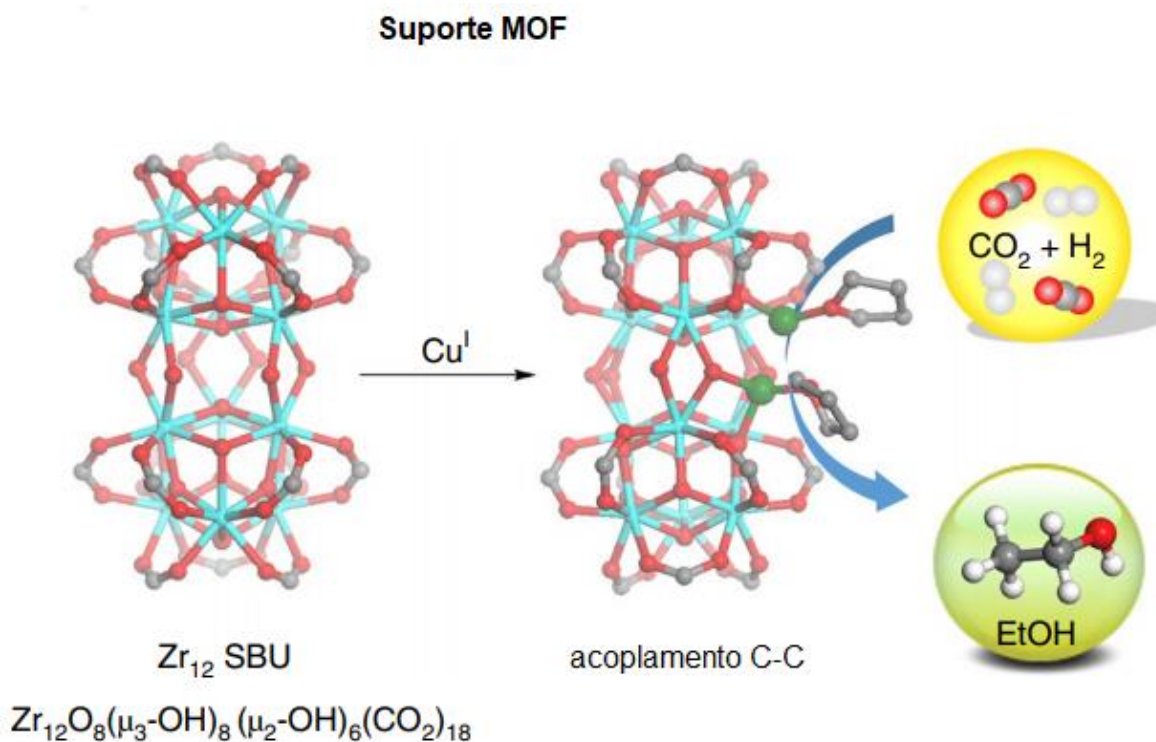
Os promotores alcalinos têm diferentes graus de impacto para a estrutura de um catalisador. A adição de pequenas quantidades de potássio permite um alto grau de dispersão do Fe, aumentando a proximidade com o Cu (LUK et al., 2018). Excesso de promotores alcalinos têm um efeito negativo na hidrogenação devido à cobertura de sítios ativos (ISHIDA et al., 2013) (SANTOS et al., 2013). O Fe age não só como promotor, mas também como um sítio ativo para o acoplamento C-C. Para a síntese de álcoois superiores, a razão entre Cu/Fe e a construção de interfaces Cu-Fe abundantes são pontos fundamentais (LUK et al., 2018) (LI et al., 2020).

Li et al., (2013 a) estudaram o efeito de promotores de Fe na hidrogenação do CO₂ a etanol sobre catalisadores K/CuZn. O melhor desempenho catalítico foi obtido com uma razão molar de Fe/(Cu + Zn + Fe) igual a 0,2, 6 MPa e 300 °C, gerando uma conversão do 42,3% do CO₂, 36,7% de seletividade para álcool e uma fração de 87,1% de álcoois superiores. Eles verificaram que o efeito de sinergia entre Cu-Fe e Zn-Fe levou a uma maior atividade catalítica, formando mais carbonetos de Cu e Fe. Na mesma direção, Xu et al., (2020) investigaram o efeito da razão molar de Cu/Fe na síntese de álcoois superiores e notaram uma melhor atividade numa relação de 0,8. Foi proposto que espécies de Fe₇C₃, formadas in situ, são a fase ativa de Fe para a dissociação de CO e o crescimento da cadeia de carbono.

An et al., (2019) alcançaram uma alta seletividade a etanol, mais de 99%, usando MOF como suporte. A atividade catalítica foi atribuída à natureza cooperativa dos centros Cu^I₂, que facilita a ativação do H₂ e também o acoplamento C-C direto com auxílio de promotores

Cs. A uniformidade nas unidades de construção secundárias do Zr_{12} na estrutura metalorgânica oferece um suporte único para catálise em sítios bimetálicos

Figura 11: Centros de Cu suportados em MOFs Zr_{12} -SBUs



Fonte: Modificado de An et al.,(2019)

Ding et al., (2020) reportaram recentemente um catalisador altamente ativo na hidrogenação de CO_2 a etanol, com partículas de 2-5nm de cobre incorporadas em zeólita Na-beta. A zeólita, inorgânica e porosa, contribui significativamente para estabilizar a superfície ativa do cobre, além disso, também pode exercer “aprisionamento”, acelerando a decomposição de produtos indesejados (ou seja, metanol e ácido fórmico), promovendo a reação de CO_2 adsorvido e intermediários de metila ao etanol e desfavorecendo a formação de outros produtos de forma significativa.

2.6. Catalisadores de Rh e outros metais nobres

Os catalisadores à base de Rh têm sido utilizados para a produção de etanol a partir de gás de síntese. Trabalhos anteriores mostram que os catalisadores à base de Rh podem catalisar tanto a dissociação de CO quanto a inserção de CO sobre espécies RH^0 - RH^{1+} atômica e adjacentes, formando cadeias de dois carbonos com oxigênio, incluindo etanol, acetaldeído e ácido acético. Sendo assim, o uso de catalisadores à base de Rh para produção de etanol a partir de gás de síntese abre caminho para pesquisas sobre a hidrogenação de CO_2 (SHEERIN; REDDY; SMIRNIOTIS, 2016) (WANG et al., 2020).

A hidrogenação de CO_2 a etanol utilizando catalisadores à base de Rh foi relatada pela primeira vez por INOUE; IIZUKA; TANABE, (1989). Eles estudaram catalisadores de Rh- TiO_2 e RhNa- TiO_2 .

O Quadro 2 mostra resultados de estudos sobre a hidrogenação catalítica de CO_2 a etanol em materiais à base de Rh e outros metais nobres. Catalisadores de Rh- SiO_2 modificados com Li e/ou Fe são interessantes para a síntese de etanol a partir da hidrogenação de CO_2 . RhFe- SiO_2 a 5 MPa e 260 °C apresentou uma conversão de 26,7% do CO_2 e seletividade para o etanol de 16% (BANDO et al., 1998) (KUSAMA et al., 1996) (KUSAMA et al., 1997).

Em geral, espécies com apenas um carbono são os principais produtos da hidrogenação do CO_2 sobre catalisadores Rh não promovidos. Assim, metais alcalinos ou de transição são necessários para impulsionar a formação de álcoois superiores (LUK et al., 2016).

Uma melhora significativa da conversão de CO_2 e da seletividade a etanol foi observada com o uso do catalisador Rh/MCM-41 modificado com vanádio (V). O vanádio promove a síntese do etanol formando sítios interfaciais VO_x -Rh. Além da sinergia entre o promotor e o Rh, o efeito de suporte também se destaca. A utilização de materiais mesoporosos (como o MCM-41) promove alta dispersão de nanopartículas de Rh devido à alta área superficial da estrutura mesoporosa (WANG et al., 2019).

Grupos hidroxila na superfície de suportes, por exemplo, TiO_2 , provavelmente oferecendo a estabilização de espécies de superfície polar, também mostraram melhorar a síntese de etanol na hidrogenação de CO_2 . O catalisador de RhFeLi/ TiO_2 a 3 MPa e 250 °C resultou em rendimento de etanol de 1,65 mmol $g_{cat}^{-1} h^{-1}$ e razão de etanol/álcoois totais de 91,1%, sendo estável por 20h durante o teste. Infelizmente, esses catalisadores não estão viáveis à aplicação devido ao alto custo do ródio (YANG et al., 2019a).

Catalisadores de Pd, Pt e Au também já foram utilizados para a hidrogenação de CO₂ a álcoois superiores. Visando reduzir o alto custo comercial dos catalisadores de metais nobres, catalisadores heterogêneos de átomo único têm sido explorados (QIAO et al., 2011). Por exemplo, o catalisador de átomo único Pd/Fe₃O₄ exibiu um desempenho catalítico notável na produção de etanol, mesmo à pressão atmosférica. A 300 °C, a seletividade do etanol foi de 97,5% e o rendimento de 0,41 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Para efeitos de comparação, o catalisador Pd/Fe₃O₄ contendo nanopartículas de Pd demonstrou ser bem menos seletivo ao etanol, com seletividade menor que 15%, sendo o CO o principal produto. Isso pode se dar devido aos átomos únicos de Pd e Fe₃O₄ constituírem sítios ativos específicos para o acoplamento C-C. Entretanto, com o aumento da temperatura, o catalisador sofreu desativação severa devido à sinterização do átomo único de Pd na superfície (CAPARRÓS et al., 2018).

He et al., (2016) investigaram o uso do catalisador Pt-Co₃O₄ em um reator tanque, a seletividade do etanol foi elevada 30,4% com um solvente adequado, superando os resultados observados em reator de leito-fixo.

Wang et al., (2016) documentaram o uso de catalisador de Au suportado em TiO₂ com seletividade de etanol maior que 99% e rendimento de 2,83 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹, operando a 6 MPa, 200 °C e usando DMF como solvente.

Bai et al., (2017) desenvolveram nanopartículas ordenadas de Pd-Cu suportadas em TiO₂, que exibiram seletividade de etanol de 92,0% e rendimento de 41,50 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹ a 3,2 MPa e usando água como solvente.

Quadro 2: Dados de conversão, seletividade, rendimento e condições de operação da hidrogenação do CO₂ a etanol utilizando catalisadores de metais nobres

Catalisador	Reator	T (°C)	P (MPa)	H ₂ /CO ₂	XCO ₂ (%)	Seletividade etanol (%)	Rendimento (mmol g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	Fração mássica (%)	Fonte
Li-RhY	leito fixo	250	3	3	13,1	2,7	0,12	45,8	(BANDO et al., 1998)
RhLi-SiO ₂	leito fixo	240	5	3	7,0	15,5	0,36	68,2	(KUSAMA et al., 1996)
RhFe- SiO ₂	leito fixo	260	5	3	26,7	16	1,43	28,1	(KUSAMA et al., 1997)
RhFe- TiO ₂	leito fixo	270	2	1	9,2	6,4	0,52	78,0	(GOGATE; DAVIS, 2010)
RhFeLi- TiO ₂	leito fixo	250	3	3	15,7	31,3	1,65	91,1	(YANG et al., 2019a)
RhV-MCM41	leito fixo	250	3	3	12,1	24,1	0,98	49,3	(WANG et al., 2019)

Pd-Fe ₃ O ₄	leito fixo	300	0,1	4	0,3	97,5	0,41	96,6	(CAPARRÓS et al., 2018)
Au- TiO ₂	tanque	200	6	3	-	> 99	2,83	> 99	(WANG et al., 2016)
Pt-Co ₃ O ₄	tanque	200	8	3	-	30,4	0,42	82,5	(HE et al., 2016)
PdCu-TiO ₂	tanque	200	3,2	3	-	92,0	41,50	89,2	(BAI et al., 2017)

XCO₂ – porcentagem de CO₂ convertida

Seletividade etanol – etanol / total de produtos

Rendimento (space time yield) – quantidade de etanol / volume de catalisador . tempo

Fração mássica – etanol / álcoois totais

Fonte: Acervo pessoal

2.7. Catalisadores à base de Co

O cobalto é um elemento muito utilizado como catalisador no processo Fischer-Tropsch. Ele apresenta uma atividade muito baixa no processo de deslocamento gás-água, mas forte capacidade de hidrogenação, agindo assim principalmente na metanação do CO₂ (LI et al., 2018). O Quadro 3 mostra resultados de estudos sobre a hidrogenação catalítica de CO₂ a etanol em materiais à base de Co.

Okabe et al., (2001) fizeram o primeiro relato do uso de catalisadores à base de Co para a hidrogenação a etanol, com uma seletividade de 7,9%. Regular o estado eletrônico e espécies ativas dos catalisadores à base de Co é um dos desafios da síntese de etanol a partir de CO₂. Várias estratégias vêm sendo empregadas para a obtenção de álcoois superiores utilizando catalisadores à base de Co. O uso de Co₃O₄ ao invés de Co resulta em uma boa atividade catalítica na síntese de álcoois superiores.

Ouyang et al., (2017) sintetizaram um catalisador de Pt suportado em nanoplacas de Co₃O₄ e obtiveram um rendimento de álcoois de 0,56 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹ a 2 MPa e 200 °C, mas com baixa fração de álcoois superiores no total de álcoois, aproximadamente 22%.

Quando usado, o Co₃O₄ mesoporoso melhorou a capacidade de crescimento da cadeia de carbono, elevando o rendimento de álcoois superiores a 0,75 mmol g_{cat}⁻¹ h⁻¹ e a fração para 41,8% (LIU et al., 2018).

Yang et al., (2019 b) sintetizaram nanobastões de Co₃O₄ com baixa redutibilidade e alta atividade catalítica no processo de deslocamento gás-água. Catalisadores de Cu

suportados em nanobastões de Co_3O_4 apresentaram conversão de CO_2 de 13,9% e rendimento de etanol de $1,87 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ a 3 MPa e $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Suprimir a redução completa de Co_3O_4 a Co é primordial para a produção de álcoois superiores. Outra estratégia é utilizar uma forte interação Co-suporte para estabilizar os centros ativos de Co.

Zhang et al., (2020) investigaram muitos suportes para catalisadores à base de Co no processo de hidrogenação de CO_2 . Entre eles, suportes inertes, como por exemplo, SiO_2 e Si_3N_4 , demonstraram estabilizar Co_2C , que é conhecido por oferecer o sítio ativo para a síntese de álcoois superiores. Na-Co/ SiO_2 apresentou o melhor desempenho catalítico, com conversão de CO_2 de 18,8%, seletividade para álcoois superiores de 8,7% e fração de álcoois superiores de 87,5%.

Gnanamani et al., (2015) estudaram o efeito das condições de pré-tratamento do Co na atividade catalítica na hidrogenação do CO_2 . Catalisadores ativados por tratamento prolongado com CO exibiram maior seletividade a álcoois, 73,2%, e fração de álcoois superiores / álcoois totais de aproximadamente 90% devido à formação de carboneto de cobalto.

Lian et al., (2019) sintetizaram o catalisador $\text{Co@Co}_3\text{O}_4/\text{C-N}$ oxidando parcialmente o catalisador Co/C-N em ar. Este tratamento de oxidação diminuiu o conteúdo de Co metálico e, assim, suprimiu a metanação. O catalisador $\text{Co@Co}_3\text{O}_4/\text{C-N}$ exibiu uma seletividade para álcoois de 19,5%, com conversão de CO_2 de 18,6% a 2 MPa e $220 \text{ }^\circ\text{C}$, mas a seletividade ao etanol foi muito baixa, 1,2%.

Quadro 3: Dados de conversão, seletividade, rendimento e condições de operação da hidrogenação do CO_2 a etanol utilizando catalisadores à base de Co

Catalisador	Reator	T (°C)	P (MPa)	H_2/CO_2	XCO_2 (%)	Seletividade etanol (%)	Rendimento ($\text{mmol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$)	Fração mássica (%)	Fonte
Ir/Co(A)- $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	leito fixo	220	2,1	3	7,6	7,9	0,07	42,1	(OKABE et al., 2001)
Pt/ Co_3O_4 -p	leito fixo	200	2	3	22,4	19,9 (R-OH)	0,56	22	(OUYANG et al., 2017)
Co_3O_4 -m	leito fixo	200	2	3	28,9	19,2 (R-OH)	0,75	41,8	(LIU et al., 2018)
Cu/ Co_3O_4 -2h	leito fixo	250	3	1	13,9	15,2	1,87	82,0	(YANG et al., 2019b)
Na-Co/ SiO_2	leito fixo	250	5	3	18,8	8,7	0,16	87,5	(ZHANG et al., 2020)
1%Na/20%Co SiO_2	leito fixo	220	1,89	4	12,4	73,2 (R-OH)	-	90	(GNANAMANI et al., 2015)

Co@Co ₃ O ₄ /C-N	leito fixo	220	2	3	18,6	1,2	0,007	4,5	(LIAN et al., 2019)
--	------------	-----	---	---	------	-----	-------	-----	---------------------

XCO₂ – porcentagem de CO₂ convertida

Seletividade etanol – etanol / total de produtos (quando expressa R-OH, álcoois / total de produtos)

Rendimento (space time yield) – quantidade de etanol / volume de catalisador . tempo

Fração mássica – etanol / álcoois totais

Fonte: Acervo pessoal

Tendo em vista os resultados apresentados e discutidos nas seções 2.5, 2.6 e 2.7, no Quadro 4 foram reunidos as condições e os catalisadores que se mostraram mais promissores à síntese de etanol a partir da hidrogenação catalítica de CO₂.

Quadro 4: Dados de conversão, seletividade e condições de operação da hidrogenação do CO₂ a etanol

Catalisador	Reator	T (°C)	P (MPa)	H ₂ /CO ₂	XCO ₂ (%)	Seletividade etanol (%)	Fonte
Zr ₁₂ -bpdc-CuCs	tanque	100	2	3	96,0	> 99	(AN et al., 2019)
Cu@Na-Beta	leito fixo	300	2,1	3	18,0	79,0	(DING et al., 2020)
Cu ^{II} (H _x PO ₄) _y @Ru-UiO	tanque	150	2	3	0,7	> 99	(ZENG et al., 2020)
Pd-Fe ₃ O ₄	leito fixo	300	0,1	4	0,3	97,5	(CAPARRÓS et al., 2018)
Au- TiO ₂	tanque	200	6	3	-	> 99	(WANG et al., 2016)
PdCu-TiO ₂	tanque	200	3,2	3	-	92,0	(BAI et al., 2017)

XCO₂ – porcentagem de CO₂ convertida

Seletividade etanol – etanol / total de produtos (Quando expressa R-OH, álcoois / total de produtos)

Fonte: Acervo pessoal

O catalisador Zr₁₂-bpdc-CuCs apresentou o melhor resultado, com alta seletividade ao etanol e conversão do CO₂, mais que 99% e 96%, respectivamente, a 100 °C. O catalisador Cu@Na-Beta também apresentou uma boa seletividade ao etanol, 79%, porém, a conversão de CO₂ foi de 18% e a temperatura de operação foi mais alta, 300 °C. Já os catalisadores Cu^{II}(H_xPO₄)_y@Ru-UiO e Pd-Fe₃O₄, apesar de apresentarem uma seletividade maior que 95%, tiveram uma conversão de CO₂ muito baixa, menor que 1%. Os catalisadores Au- TiO₂

e PdCu-TiO₂, que operaram em batelada a 200 °C, também apresentaram alta seletividade ao etanol, maior que 90%, porém não foram informados dados sobre a conversão do CO₂.

3. CONCLUSÃO

A grande emissão de CO₂ e gases de efeito estufa têm causado danos ambientais praticamente irreversíveis. Há um aumento considerável da temperatura média global e as projeções futuras não são nada otimistas. Para mitigar esses efeitos negativos deve-se não só reduzir as quantidades de CO₂ emitidas, mas também sequestrar o carbono presente na atmosfera. A captura e uso do carbono (CCU) é a principal via para tentar solucionar esse problema.

Atualmente, o CO₂ é principalmente utilizado na produção de uréia, ácido salicílico, carbonato de sódio, policarbonatos, na extração e recuperação de petróleo e na indústria alimentícia. Porém, para o sequestro de carbono ganhar relevância é necessário que haja mais interesse na sua utilização, e a transformação em produtos de maior valor agregado e consequentemente um maior ganho comercial e financeiro são as principais motivações para que essa área de estudo tenha mais investimentos e pesquisas.

A hidrogenação catalítica do CO₂ vem sendo amplamente estudada nos últimos anos, podendo levar à formação de diversos produtos, mas em sua maioria produtos com apenas um átomo de carbono. Comparada com a hidrogenação do CO₂ a metanol, a síntese de etanol ou outros álcoois superiores é muito mais desafiadora, já que requer a formação de uma ligação C-C e a retenção de uma ligação C-O.

Diversos catalisadores têm sido investigados para a catálise de CO₂ a etanol, muitos deles já conhecidos das reações de deslocamento gás-água e Fischer-Tropsch. Destacam-se os catalisadores à base de Cu, os catalisadores de metais nobres e os catalisadores à base de Co, sendo os catalisadores à base de Cu os que apresentam melhores desempenhos catalíticos e, por isso, são os mais promissores. Ainda assim, a baixa atividade catalítica, baixa seletividade para álcoois superiores e/ou baixa estabilidade dos materiais sob condições reacionais são barreiras a serem vencidas pelo processo como um todo.

Dentre os catalisadores à base de Cu, o que apresentou melhor resultado foi o Zr₁₂-bpdc-CuCs, a 2 MPa e 100 °C em um reator tanque. Nestas condições de operação, a seletividade a etanol foi maior que 99% e 96% de todo o CO₂ foi convertido. Neste catalisador, os sítios bimetálicos de Cu₂ são suportados em uma estrutura metalorgânica de Zr₁₂-MOF. Estes resultados demonstram um grande potencial em relação ao emprego de estruturas metalorgânicas, ainda pouco exploradas, como catalisadores.

A maioria das reações de transformação do CO₂ em produtos são operadas em condições desfavoráveis à aplicação industrial, como alta temperatura. Com os avanços

recentes no estudo do emprego de MOFs na hidrogenação catalítica do CO₂, é possível operar o processo em temperaturas e pressões mais baixas, aumentando sua viabilidade e reduzindo o custo energético.

4. PERSPECTIVA

Nas últimas décadas, a emissão de CO₂ têm aumentado consideravelmente. Embora recentemente se observe uma estabilização ou até mesmo redução das emissões de CO₂ em países de economia desenvolvida, o saldo global de carbono na atmosfera não para de crescer, devido ao aumento das emissões em países com economia em desenvolvimento.

É certo que a matriz energética mundial precisa mudar, deixando de lado combustíveis de origem fóssil, tornando-a mais renovável e eficiente. Com a pandemia de Covid-19 que assolou o mundo entre 2019 e 2020, pela primeira vez viu-se uma redução nas emissões globais de CO₂, devido à diminuição das atividades econômicas. Agora, deve-se aproveitar essa queda e evitar que as emissões voltem a crescer. Para isso, são necessários grandes investimentos em energias limpas, e, no momento atual, mais do que nunca esses investimentos são bem vindos, pois, além de possibilitarem a mudança da matriz energética, também vão gerar uma quantidade incalculável de novos empregos e postos de trabalho, direta ou indiretamente, auxiliando na retomada e intensificação das atividades pós pandemia e minimizando a duração dos terríveis impactos econômicos causados pela Covid-19.

Embora a busca por energias mais limpas seja universal, no Brasil, um fator que pode dificultar o andamento das pesquisas sobre a hidrogenação do CO₂ a etanol é a falta de interesse no produto por essa via, principalmente se forem levados em consideração os custos de desenvolvimento de tecnologia e o preço final do produto, já que o país é referência em produção de etanol a partir de cana-de-açúcar. Por outro lado, a competição entre cana e alimentos por área plantada e as significativas emissões de CO₂ nas usinas sucroenergéticas podem favorecer pesquisas envolvendo o melhor aproveitamento da biomassa de cana-de-açúcar, como a produção de etanol a partir do bagaço e da palha da cana e também a partir da hidrogenação de CO₂, visando complementar a oferta desse álcool para atender a demandas mundiais crescentes e diminuir os impactos do modelo de produção atual.

Deixando esses aspectos mais gerais de lado e voltando a atenção ao objeto de estudo desta revisão, até o momento, a síntese de etanol a partir da hidrogenação catalítica de CO₂ não é viável industrialmente. Ainda há muitas barreiras a serem superadas, o que também significa que existem muitas oportunidades e meios de atuação a serem explorados. Os catalisadores à base de metais nobres, apesar de já serem bem conhecidos na síntese de etanol a partir de CO₂, tem um rendimento muito baixo que não justifica o alto custo do catalisador. Já os catalisadores à base de Cu e Co possuem uma vantagem em relação ao custo do

catalisador, se comparados aos catalisadores de metais nobres, mas em geral apresentam baixa seletividade para álcoois superiores. Quando suportado em MOFs, o catalisador à base de Cu apresentou ótimos resultados.

Um outro aspecto muito importante a ser observado é a fonte de hidrogênio utilizado no processo. Atualmente, o principal método de obtenção de hidrogênio é a reforma a vapor do gás natural, ou seja, uma fonte não renovável de origem fóssil. Uma alternativa mais adequada poderia envolver a obtenção de hidrogênio através da reforma a vapor de biogás, produzido pela fermentação de biomassa, proposta que iria ao encontro das pesquisas, tecnologias e indústrias do setor sucroenergético brasileiro. Outra alternativa a ser considerada é a obtenção de H₂ através da eletrólise da água.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agência Embrapa de Informação Tecnológica - Álcool. Disponível em: <<https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000f837cz5r0z8kfsx007poik77p5zs9.html>>. Acesso em: 17 nov. 2020.

AMOYAL, M. et al. Effect of potassium on the active phases of Fe catalysts for carbon dioxide conversion to liquid fuels through hydrogenation. **Journal of Catalysis**, v. 348, p. 29–39, 1 abr. 2017.

AN, B. et al. Cooperative copper centres in a metal–organic framework for selective conversion of CO₂ to ethanol. **Nature Catalysis**, v. 2, n. 8, p. 709–717, 2019.

Aplicações e usos do etanol | novaCana.com. Disponível em: <<https://www.novacana.com/etanol/aplicacoes>>. Acesso em: 17 nov. 2020.

ARESTA, M. **Carbon Dioxide Recovery and Utilization.** [s.l.] Springer Netherlands, 2003.

BAI, S. et al. Highly Active and Selective Hydrogenation of CO₂ to Ethanol by Ordered Pd-Cu Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 139, n. 20, p. 6827–6830, 24 maio 2017.

BANDO, K. K. et al. Effect of Li additive on CO₂ hydrogenation reactivity of zeolite supported Rh catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 175, n. 1–2, p. 67–81, 14 dez. 1998.

Brasil aposta em etanol e deve perder liderança mundial na produção de açúcar - 13/03/2019 - UOL Economia. Disponível em: <<https://economia.uol.com.br/noticias/efe/2019/03/13/brasil-aposta-em-etanol-e-deve-perder-lideranca-mundial-na-producao-de-acucar.htm>>. Acesso em: 17 nov. 2020.

CAPARRÓS, F. J. et al. Remarkable Carbon Dioxide Hydrogenation to Ethanol on a Palladium/Iron Oxide Single-Atom Catalyst. **ChemCatChem**, v. 10, n. 11, p. 2365–2369, 2018.

CARVALHO, D. F. DE. Hidrogenação catalítica de dióxido de carbono para síntese de metanol e dimetil éter utilizando catalisador sólido bifuncional. p. 14–15, 2018.

CLARKE, D. B.; BELL, A. T. An infrared study of methanol synthesis from CO₂ on clean and potassium-promoted Cu/SiO₂. **Journal of Catalysis**, v. 154, n. 2, p. 314–328, 1 jul. 1995.

Conab - País confirma recorde na produção de etanol: 35,6 bilhões de litros na safra 2019/20. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/ultimas-noticias/3342-pais->

confirma-recorde-historico-na-producao-de-etanol-35-6-bilhoes-de-litros-na-safra-2019-20>. Acesso em: 17 nov. 2020.

Consumo mundial de etanol deve triplicar até 2035 | novaCana.com. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/etanol/mercado/futuro/consumo-mundial-etanol-triplicar-2035-131112>>. Acesso em: 17 nov. 2020.

DING, L. et al. CO₂ Hydrogenation to Ethanol over Cu@Na-Beta. **Chem**, v. 6, n. 10, p. 2673–2689, 2020.

DING, M. et al. Impact of potassium promoter on Cu-Fe based mixed alcohols synthesis catalyst. **Applied Energy**, v. 138, p. 584–589, 5 jan. 2015.

GANESH, I. Conversion of carbon dioxide into several potential chemical commodities following different pathways - A review. **Materials Science Forum**, v. 764, p. 1–82, 2013.

GNANAMANI, M. K. et al. Fischer-Tropsch synthesis: Effect of pretreatment conditions of cobalt on activity and selectivity for hydrogenation of carbon dioxide. **Applied Catalysis A: General**, v. 499, p. 39–46, 25 jun. 2015.

GOGATE, M. R.; DAVIS, R. J. Comparative study of CO and CO₂ hydrogenation over supported Rh-Fe catalysts. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 10, p. 901–906, 11 maio 2010.

GUO, H. et al. Roles Investigation of Promoters in K/Cu-Zn Catalyst and Higher Alcohols Synthesis from CO₂ Hydrogenation over a Novel Two-Stage Bed Catalyst Combination System. **Catalysis Letters**, v. 145, n. 2, p. 620–630, 6 fev. 2015.

GUO, W. et al. **Higher alcohols synthesis from CO₂ hydrogenation over K₂O-modified CuZnFeZrO₂ catalysts.** Advanced Materials Research. **Anais...Trans Tech Publications Ltd**, 2014Disponível em: <<https://www.scientific.net/AMR.827.20>>. Acesso em: 22 nov. 2020

GUPTA, M.; SMITH, M. L.; SPIVEY, J. J. **Heterogeneous catalytic conversion of dry syngas to ethanol and higher alcohols on Cu-based catalysts**ACS Catalysis American Chemical Society, , 3 jun. 2011. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cs2001048>>. Acesso em: 22 nov. 2020

HE, Z. et al. Water-Enhanced Synthesis of Higher Alcohols from CO₂ Hydrogenation over a Pt/Co₃O₄ Catalyst under Milder Conditions. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 55, n. 2, p. 737–741, 11 jan. 2016.

INOUE, T.; IIZUKA, T.; TANABE, K. Hydrogenation of carbon dioxide and carbon

monoxide over supported rhodium catalysts under 10 bar pressure. **Applied Catalysis**, v. 46, n. 1, p. 1–9, 2 jan. 1989.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Statistics report: CO₂ Emissions from Fuel Combustion. **CO₂ Emissions from fuel combustion dataset.**, 2020.

ISHIDA, T. et al. Synthesis of higher alcohols by Fischer-Tropsch synthesis over alkali metal-modified cobalt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 458, p. 145–154, 10 maio 2013.

KUSAMA, H. et al. CO₂ hydrogenation to ethanol over promoted Rh/SiO₂ catalysts. **Catalysis Today**, v. 28, n. 3, p. 261–266, 25 maio 1996.

KUSAMA, H. et al. **Ethanol synthesis by catalytic hydrogenation of CO₂ over Rh-Fe/SiO₂ catalysts.** Energy. **Anais...**Elsevier Ltd, 1 fev. 1997

LEI, Z. et al. MOFs-Based Heterogeneous Catalysts: New Opportunities for Energy-Related CO₂ Conversion. **Advanced Energy Materials**, v. 8, n. 32, p. 1–31, 2018.

LI, S. et al. Effect of iron promoter on structure and performance of K/Cu-Zn catalyst for higher alcohols synthesis from CO₂ hydrogenation. **Catalysis Letters**, v. 143, n. 4, p. 345–355, 2 abr. 2013a.

LI, S. G. et al. **The reverse water-gas shift reaction and the synthesis of mixed alcohols over K/Cu-Zn catalyst from CO₂ hydrogenation.** Advanced Materials Research. **Anais...**2013b

LI, W. et al. ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO₂ methanation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 220, p. 397–408, 1 jan. 2018.

LI, Y. et al. Interfacial Fe₅C₂-Cu catalysts toward low-pressure syngas conversion to long-chain alcohols. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, 1 dez. 2020.

LIAN, Y. et al. Hydrogenation of CO₂ to alcohol species over Co@Co₃O₄/C-N catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 379, p. 46–51, 1 nov. 2019.

LINDSEY, R. **Climate Change: Atmospheric Carbon Dioxide | NOAA Climate.gov.** Disponível em: <<https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/climate-change-atmospheric-carbon-dioxide>>. Acesso em: 9 nov. 2020.

LIU, B. et al. Effects of mesoporous structure and Pt promoter on the activity of Co-based catalysts in low-temperature CO₂ hydrogenation for higher alcohol synthesis. **Journal of Catalysis**, v. 366, p. 91–97, 1 out. 2018.

LUK, H. T. et al. **Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas****Chemical Society Reviews**Royal Society of Chemistry, , 7 mar. 2016. Disponível

em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/cs/c6cs00324a>>. Acesso em: 22 nov. 2020

LUK, H. T. et al. Role of Carbonaceous Supports and Potassium Promoter on Higher Alcohols Synthesis over Copper-Iron Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 10, p. 9604–9618, 5 out. 2018.

Mercado global de etanol pode crescer 55 bilhões de litros até 2025 | novaCana.com. Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/etanol/mercado/exportacao/mercado-global-etanol-crescer-55-bilhoes-litros-2025-281020>>. Acesso em: 17 nov. 2020.

MIRANDA, J. L. DE. O Antropoceno e o CO₂: Processos de Captura e Conversão. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 6, 2018.

MOREIRA, I. **A importância do etanol para a economia brasileira.** Disponível em: <<https://al-go.jusbrasil.com.br/noticias/1159554/a-importancia-do-etanol-para-a-economia-brasileira>>. Acesso em: 17 nov. 2020.

OKABE, K. et al. CO₂ hydrogenation to alcohols over highly dispersed Co/SiO₂ catalysts derived from acetate. **Chemistry Letters**, n. 9, p. 904–905, 28 fev. 2001.

OUYANG, B. et al. The study of morphology effect of Pt/Co₃O₄ catalysts for higher alcohol synthesis from CO₂ hydrogenation. **Applied Catalysis A: General**, v. 543, p. 189–195, 5 ago. 2017.

PRIETO, G. et al. Design and synthesis of copper-cobalt catalysts for the selective conversion of synthesis gas to ethanol and higher alcohols. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 25, p. 6397–6401, 16 jun. 2014.

QIAO, B. et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x. **Nature Chemistry**, v. 3, n. 8, p. 634–641, ago. 2011.

Saiba mais sobre Mudanças Climáticas | WWF Brasil. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/reducao_de_impactos2/clima/mudancas_climaticas2/>. Acesso em: 30 nov. 2020.

SANTOS, V. P. et al. Mechanistic insight into the synthesis of higher alcohols from syngas: The role of K promotion on MoS₂ catalysts. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 7, p. 1634–1637, 5 jul. 2013.

SHEERIN, E.; REDDY, G. K.; SMIRNIOTIS, P. Evaluation of Rh/CexTi_{1-x}O₂ catalysts for synthesis of oxygenates from syngas using XPS and TPR techniques. **Catalysis Today**, v. 263, p. 75–83, 1 abr. 2016.

SPEIGHT, J. G. **CHEMICAL PROCESS AND DESIGN HANDBOOK**. [s.l.] McGRAW-HILL, 2002.

SPINELLI, B. S. **Estudo teórico da reação de hidrogenação catalítica do CO₂**. Dissertação (Mestrado em Química), Departamento de Química Universidade Federal do Mato Grosso, 2014.

SUN, J. et al. Promotional Effects of Cesium Promoter on Higher Alcohol Synthesis from Syngas over Cesium-Promoted Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 9, p. 5771–5785, 2 set. 2016.

TAKAGAWA, M. et al. Ethanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 114, p. 525–528, 1 jan. 1998.

VEDAGE, G. A. et al. **ALKALI-PROMOTED COPPER-ZINC OXIDE CATALYSTS FOR LOW ALCOHOL SYNTHESIS**. ACS Symposium Series. **Anais...ACS**, 1985Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/bk-1985-0279.ch018>>. Acesso em: 22 nov. 2020

WANG, C. et al. Direct Conversion of Syngas to Ethanol within Zeolite Crystals. **Chem**, v. 6, n. 3, p. 646–657, 12 mar. 2020.

WANG, D. et al. Direct synthesis of ethanol via CO₂ hydrogenation using supported gold catalysts. **Chemical Communications**, v. 52, n. 99, p. 14226–14229, 6 dez. 2016.

WANG, G. et al. Active sites in CO₂ hydrogenation over confined VO_x-Rh catalysts. **Science China Chemistry**, v. 62, n. 12, p. 1710–1719, 1 dez. 2019.

XIAODING, X.; MOULIJN, J. A. **Mitigation of CO₂ by chemical conversion: Plausible chemical reactions and promising products****Energy and Fuels**American Chemical Society, , 1996. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef9501511>>. Acesso em: 30 nov. 2020

XU, D. et al. Selective C₂+ Alcohol Synthesis from Direct CO₂ Hydrogenation over a Cs-Promoted Cu-Fe-Zn Catalyst. **ACS Catalysis**, v. 10, n. 9, p. 5250–5260, 1 maio 2020.

YANG, C. et al. Hydroxyl-mediated ethanol selectivity of CO₂ hydrogenation. **Chemical Science**, v. 10, n. 11, p. 3161–3167, 13 mar. 2019a.

YANG, C. et al. The Interplay between Structure and Product Selectivity of CO₂ Hydrogenation. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, n. 33, p. 11242–11247, 12 ago. 2019b.

YE, R. P. et al. CO₂ hydrogenation to high-value products via heterogeneous catalysis. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, 2019.

ZENG, L. et al. **Photoactivation of Cu Centers in Metal–Organic Frameworks for Selective CO₂ Conversion to Ethanol.pdf**, 2020.

ZHANG, S. et al. Direct CO₂ hydrogenation to ethanol over supported Co₂C catalysts: Studies on support effects and mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 382, p. 86–96, 2020.

ZUO, J. L. Conversion of CO₂ to ethanol by using a metal-organic framework catalyst. **Science China Chemistry**, v. 62, n. 10, p. 1263–1264, 2019.