

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
ESCOLA DE QUÍMICA

**Antonio Emerson Costa Santos**



EFEITO DA MCM-41 COMO SUPORTE EM  
CATALISADORES CONTENDO FE, CO E CE PARA A  
HIDROGENAÇÃO DIRETA DE CO<sub>2</sub> EM HIDROCARBONETOS  
LEVES

RIO DE JANEIRO

2023

Antonio Emerson Costa Santos

EFEITO DA MCM-41 COMO SUPORTE EM CATALISADORES CONTENDO Fe,  
Co E Ce PARA A HIDROGENAÇÃO DIRETA DE CO<sub>2</sub> EM HIDROCARBONETOS  
LEVES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Orientador(es): Prof<sup>o</sup> Dr Claudio José de Araújo Mota (orientador)  
Prof<sup>a</sup> Dra Aryane Azevedo Marciniak (coorientador)  
Prof<sup>o</sup> Dr Donato Alexandre Gomes Aranda (coorientador)

Rio de Janeiro

2023

Santos, Antonio Emerson Costa

Efeito da MCM-41 como suporte em catalisadores contendo Fe, Co e Ce para a hidrogenação direta de CO<sub>2</sub> em hidrocarbonetos leves / Antonio Emerson Costa Santos.

Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2023

44 páginas.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2023.

Orientador: Cláudio José de Araújo Mota. Coorientadores: Aryane Azevedo Marciniak e Donato Alexandre Gomes Aranda.

1. Engenharia Química – Ensaios. 2. Materiais Mesoporosos. 3. Hidrogenação. 4. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ) 5. **XXX** e Claudio José de Araújo Mota. I. Título.

Antonio Emerson Costa Santos

EFEITO DA MCM-41 COMO SUPORTE EM CATALISADORES CONTENDO Fe,  
Co E Ce PARA A HIDROGENAÇÃO DIRETA DE CO<sub>2</sub> EM HIDROCARBONETOS  
LEVES

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado à Escola de Química da  
Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
como parte dos requisitos necessários à  
obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado em 21 de dezembro de 2023.

---

Claudio José de Araújo Mota, Prof<sup>o</sup> Dr, EQ- UFRJ

---

Aryane Azevedo Marciniak, Prof<sup>a</sup> Dra, EQ- UFRJ

---

Donato Alexandre Gomes Aranda, Prof<sup>o</sup> Dr, EQ- UFRJ

---

João Monnerat Araújo Ribeiro de Almeida, Prof<sup>o</sup> Dr, IQ- UFRJ

---

Caetano Moraes, Prof<sup>o</sup> Dr, EQ- UFRJ

Rio de Janeiro  
2023

*Dedico este trabalho aos meus pais Francisco e Elinete, pelo amor incondicional, me mostrar o verdadeiro temor a Deus, e aos ensinamentos e instruções que com determinação, competência e principalmente humildade conseguimos conquistar o mundo.*

*Dedico também aos meus amigos e companheiros que em todos os momentos difíceis estiveram ao meu lado, e me ajudaram a quebrar barreiras improváveis, e me estimularam a prosseguir independente da condição do caminho.*

*“Não temas, porque eu sou contigo; não te assombres,  
porque eu sou teu Deus; eu te fortaleço, e te ajudo, e te  
sustento com a destra da minha justiça.”*

*Isaías 41:10*

*“Estou em processo...*

*Há coisas a aprender e há coisas a reprogramar.*

*Há coisas que sou e não quero ser.*

*Há coisas que ainda não sou e quero ser.*

*Há coisas que sou e ainda não sei,*

*Mas estou buscando saber.*

*Estou em construção...”*

*Eliane Stahl*

## AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente, por ter me dado força e sabedoria para conseguir enfrentar e vencer todos os desafios.

Ao Professor Dr Cláudio José de Araújo Mota, pela oportunidade e pela orientação e apoio durante este trabalho.

Ao Laboratório de Reatividade de Hidrocarbonetos, Biomassa e Catálise (LARHCO), em especial a Dr<sup>a</sup> Aryane Azevedo Marciniak por toda paciência, e ensinamentos os quais me fizeram crescer no âmbito científico, profissional e pessoal.

Aos técnicos e alunos do LARHCO que me ajudaram e apoiaram em diversas tarefas para o desenvolvimento e conclusão deste projeto.

A Universidade Federal do Rio de Janeiro e a Escola de Química por me proporcionar experiência pessoal e profissional.

Aos colegas e professores que conheci ao longo desta caminhada.

Aos meus familiares e amigos pelo apoio e por todas as orações dedicadas a mim nos momentos mais críticos.

## RESUMO

SANTOS, Antonio Emerson Costa. **Efeito da MCM-41 como suporte em catalisadores contendo Fe, Co e Ce para a hidrogenação direta de CO<sub>2</sub> em hidrocarbonetos leves.** Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A conversão direta de CO<sub>2</sub> em produtos de valor agregado, como hidrocarbonetos, é uma rota importante para reduzir as emissões de gases de efeito estufa. A *Reverse Water Gas Shift* (RWGS) apresenta uma rota viável para converter o CO<sub>2</sub> em CO, e o mesmo pode ser aproveitado na síntese de Fischer-Tropsch (FT), que por sua vez é uma reação química que comumente é utilizada para produzir hidrocarbonetos a partir da conversão do gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>). Metais como cobalto e ferro possuem propriedades para dissociar CO, hidrogenar e aumentar a cadeia carbônica; porém, eles apresentam baixa atividade na primeira etapa de hidrogenação, por este motivo, promotores como Na ou K são adicionados a fim de melhorar a atividade e desempenho do catalisador. Além disso, neste trabalho, o óxido CeO<sub>2</sub> foi adicionado ao catalisador visando a adsorção de CO<sub>2</sub> em seus sítios básicos na primeira etapa da reação. A MCM-41 foi escolhida como suporte mesoporoso pois é muito utilizada na literatura como suporte catalítico melhorando a dispersão dos componentes e a estabilidade térmica do sistema. Diferentes teores dos metais foram impregnados no suporte; e técnicas de caracterização, tais como FTIR, DRX, TG, TPR-H<sub>2</sub> e análise textural foram utilizados para medir as propriedades químicas e físicas dos catalisadores. Os catalisadores foram testados na reação de hidrogenação direta de CO<sub>2</sub> em hidrocarbonetos, sobretudo na faixa C<sub>2+</sub>; e foi observado que o catalisador contendo K mostrou uma maior conversão de CO<sub>2</sub> e maior seletividade a hidrocarbonetos, e isso já era esperado pois o K é conhecido por melhorar a basicidade da superfície e aumentar a seletividade de hidrocarbonetos de cadeia mais longa. Analisando os catalisadores com K, verifica-se que pressões mais baixas (40 bar) geram menos metano e conseqüentemente mais C<sub>2+</sub>; e a reatividade de todos os catalisadores na reação RWGS foi alta, gerando CO consideravelmente. No entanto, os catalisadores foram mais ativos para a metanação, sobretudo em maiores pressões de CO<sub>2</sub> (60 bar). Com isso, existe um desafio significativo futuramente em combate à formação de metano, seja na otimização nos teores de metais impregnados, ou até mesmo na síntese de novos materiais como suportes.

Palavras-chaves: catalisadores, dióxido de carbono, hidrocarbonetos.

## ABSTRACT

SANTOS, Antonio Emerson Costa. **Efeito da MCM-41 como suporte em catalisadores contendo Fe, Co e Ce para a hidrogenação direta de CO<sub>2</sub> em hidrocarbonetos leves.** Rio de Janeiro, 2023. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Fisher-Tropsch synthesis (FT) and reverse water gas shift (RWGS) are reactions that, in the presence of metallic studies, are relevant in the industrial sector, as reactions for the production of synthesis gas and hydrocarbons. The metals cobalt and iron have properties to dissociate CO, hydrogenate and increase the carbon chain; however, they present low activity in the first stage of hydrogenation, which is why sound was added as a promoter, in order to improve the activity and performance of the event. The last important addition is CeO<sub>2</sub>, as the addition of this oxide aims to capture CO<sub>2</sub> in its vacancies, which are basic sites in which to capture CO<sub>2</sub> and generate CO via hydrogenation. Finally, the objective of this work is the impregnation of metals in the MCM-41 molecular sieve in different proportions for the formation of surfaces. The molecular sieve was synthesized via the interaction of CTAB with water and addition of NH<sub>4</sub>OH and TEOS. MCM-41 was chosen because it has a high surface area and is a mesoporous material, thus it is widely used in the literature as a catalytic support, improving the dispersion of components and the thermal stability of the system. The results will be used in the SFT and RWGS reactions, for the formation of hydrocarbons, occurring primarily in the formation of C<sub>5</sub><sup>+</sup>.

Keywords: catalysts, carbon dioxide, hydrocarbons.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Produtos sintetizados a partir do CO <sub>2</sub> .....	18
Figura 2. Tabela de catalisadores para RWGS.....	20
Figura 3. Mecanismo de Síntese de FT. Fonte: adaptado de Fabiano (2006).....	21
Figura 4. Representação dos materiais mesoporosos da família M41S. Fonte: adaptado de Mascarenhas <i>et al.</i> , 2001.....	22
Figura 5. Mecanismo de formação da MCM-41. (1) pela fase cristalina líquida; (2) pelo ânion silicato. Fonte: Beck <i>et al.</i> , 1992.....	22
Figura 6. Possíveis rotas de hidrogenação de CO <sub>2</sub> . Fonte: adaptado de Ampelli; Perathoner; Centi (2015).....	24
Figura 7. Esquema de preparação do suporte mesoporoso (MCM-41).....	27
Figura 8. Retirada do surfactante da estrutura da MCM-41 após a calcinação.....	27
Figura 9. Rotaevaporador para a preparação dos catalisadores via impregnação úmida..	28
Figura 10. Unidade catalítica de fluxo contínuo de dois fornos PID ®.....	30
Figura 11. Preparação do leito fixo no reator. Fonte: próprio autor.....	30
Figura 12. Fluxograma com as condições de processo dos testes catalíticos.....	31
Figura 13. Condensador para coleta de água gerada nos testes catalíticos.....	31
Figura 14. Cromatógrafos a gás acoplados à unidade catalítica contendo duas colunas empacotadas (PORAK-Q), uma coluna contendo peneira molecular e uma coluna capilar (HP-PONA). Detectores de condutividade térmica (TCD) e de ionização de chama (FID).....	32
Figura 15. Curva termogravimétrica da MCM-41 pura e calcinada.....	33
Figura 16. Curvas termogravimétricas das amostras de MCM-41 impregnadas: a) FeCoCe@M, b) FeCoCeNa@M e c) FeCoCeK@M.....	34
Figura 17. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras: a) MCM-41 sintetizada (MCM-41 sint) e calcinada (MCM-41 calc); e do surfactante CTAB. b) MCM-41 calc. e impregnada.....	35
Figura 18. Difrátogramas das amostras de MCM-41 pura e impregnadas (FeCeNa@M, CoCeNa@M, FeCoCeNa@M, FeCoCeK@M e FeCoCe@M).....	36
Figura 19. Isoterma de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> da MCM-41 calcinada.....	37
Figura 20. Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> das amostras de MCM-41 impregnada; a) FeCoCeNa@M, b) FeCoCeK@M, c) FeCoCe@M, d) FeCeNa@M e e) CoCeNa@M.....	38
Figura 21. Perfil de TPR-H <sub>2</sub> das amostras impregnadas em MCM-41.....	39

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Reagentes utilizados no preparo dos catalisadores, sua procedência e seus respectivos graus de pureza.....	26
Tabela 2. Gases utilizados nos testes catalíticos, sua procedência e seus respectivos graus de pureza.....	26
Tabela 3. Teor (mássico) nominal de metais nos catalisadores de MCM-41.....	28
Tabela 4. Condições operacionais do cromatógrafo a gás (CG).....	32
Tabela 5. Análise textural das amostras de MCM-41 impregnadas.....	39
Tabela 6. Desempenho catalítico para hidrogenação direta de CO <sub>2</sub> a hidrocarbonetos dos catalisadores suportados em MCM-41. Condições de reação: 350 °C, 210 min.....	41

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET	Brunauer-Emmett-Teller
FT	Fischer- Tropsch
RWGS	<i>Reverse Water Gas Shift</i>
DRX	Difração de raio X
TPR	Redução a temperatura programada
GEE	Gases do efeito estufa
TG	Análise termogravimétrica
DTG	Curva diferencial termogravimétrica
TEOS	Tetraetilortossilicato
CTAB	Brometo de hexacetiltrimetilamônio
TCD	Detector de condutividade térmica
WHSV	Velocidade espacial por massa de catalisador
CG	Cromatografia gasosa
FID	Detector de ionização de chama
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
IPCC	Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas

## LISTA DE SÍMBOLOS

<i>Na</i>	sódio
<i>K</i>	potássio
<i>Fe</i>	ferro
<i>Co</i>	cobalto
<i>Ce</i>	cério

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	17
2.1 GERAL.....	17
2.2 ESPECÍFICOS.....	17
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	18
3.1 CONVERSÃO DE CO <sub>2</sub> .....	18
3.2 PROCESSOS ENVOLVIDOS NA HIDROGENAÇÃO DE CO <sub>2</sub> .....	19
3.2.1 <i>Reverse water gas shift (RWGS)</i> .....	19
3.2.2 <i>Síntese de Fisher-Tropsch (FT)</i> .....	20
3.3 PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS DA FAMÍLIA M41S .....	22
3.4 CATALISADORES PARA A HIDROGENAÇÃO DIRETA DE CO <sub>2</sub> A HIDROCARBONETOS.....	23
3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES.....	24
3.5.1 <i>Análise termogravimétrica</i> .....	24
3.5.2 <i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)</i> .....	24
3.5.3 <i>Difratometria de raios X (DRX)</i> .....	25
3.5.4 <i>Redução temperatura programada (TPR)</i> .....	25
3.5.5 <i>Análise textural</i> .....	25
<b>4. METODOLOGIA</b> .....	26
4.1 REAGENTES.....	26
4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES.....	27
4.2.1 <i>MCM-41 como suporte</i> .....	27
4.2.2 <i>MCM-41 impregnada</i> .....	28
4.3 CARACTERIZAÇÕES.....	28
4.4 TESTES CATALÍTICOS.....	29
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	30
5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES PREPARADOS.....	33
5.1.1 <i>Análise térmica (TG)</i> .....	33
5.1.2 <i>Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)</i> .....	35
5.1.3 <i>Difratometria de raios X (DRX)</i> .....	36
5.1.4 <i>Análise textural</i> .....	37
5.1.5 <i>Redução a temperatura programada (TPR)</i> .....	39
5.2 TESTES CATALÍTICOS.....	40
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	42
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	43

# 1. INTRODUÇÃO

O aquecimento global causado pelo excesso de gases de efeito estufa se tornou uma das maiores ameaças ambientais do mundo. Dentre os diferentes gases emitidos como CH<sub>4</sub> e N<sub>2</sub>O, o CO<sub>2</sub> é um dos mais importantes, pois é emitido em grande escala por diversas fontes como indústrias químicas, transportes veiculares, mas principalmente por refinarias de petróleo e usinas termoeletricas. Para diminuir o agravamento do efeito estufa, várias propostas de captura e conversão de CO<sub>2</sub> estão sendo estudadas. Dentre elas, a *Reverse Water Gas Shift* (RWGS) (Equação 1) que apresenta uma rota viável para converter o CO<sub>2</sub> em CO, e o mesmo pode ser aproveitado na síntese de Fischer-Tropsch (FT) (Equação 2), que por sua vez é uma reação química que comumente é utilizada para produzir hidrocarbonetos, principalmente hidrocarbonetos líquidos na faixa de combustíveis a partir da conversão do gás de síntese (CO e H<sub>2</sub>). No entanto, devido a reação de RWGS ser endotérmica, a reação precisa acontecer em altas temperaturas para atingir o equilíbrio de conversões de CO<sub>2</sub>. Além disso, outro processo que se deve preocupar é a metanação de CO<sub>2</sub> que é uma reação secundária que deve ser suprimida usando um catalisador seletivo. Portanto, esforços consideráveis têm sido feitos para desenvolver catalisadores termicamente estáveis com altas atividades e seletividades em relação ao monóxido de carbono.



Vários catalisadores heterogêneos e bifuncionais já estão sendo estudados para a hidrogenação direta de CO<sub>2</sub> a hidrocarbonetos, sobretudo objetivando os hidrocarbonetos na faixa C<sub>2+</sub>. Sabe-se que catalisadores contendo ferro e cobalto já são bastante empregados industrialmente na reação de Fischer-Tropsch, pois possuem propriedades para dissociar o CO, hidrogenar e crescer cadeia carbônica. Catalisadores à base de ferro também podem funcionar eficientemente para a hidrogenação de CO<sub>2</sub> através da rota direta, juntando RWGS e FTS. Além disso, para melhorar o desempenho do catalisador, pequenas concentrações de promotores, como Na ou K, são frequentemente adicionadas aos catalisadores à base de ferro e cobalto com o intuito de melhorar a basicidade da superfície e aumentar a seletividade de hidrocarbonetos de cadeia mais longa (RAFATI, WANG e SHAHBAZI, 2015).

Sabe-se que o CeO<sub>2</sub> apresenta propriedades, sobretudo vacâncias intrínsecas de oxigênio (sítios básicos) que são capazes de adsorver CO<sub>2</sub> (MARCINIAK *et al.*, 2020), que podem gerar CO via hidrogenação. Com isso, a adição de cério na superfície do catalisador, pode promover um sítio ativo importante para a reação, sobretudo a RWGS.

Em relação ao suporte catalítico, a maior parte dos trabalhos utilizam alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) como suporte, por ser comum em processos industriais de Fischer-Tropsch. No entanto, outros suportes como a MCM-41 (material composto por sílica descoberto pela empresa Mobil Oil) que é um material mesoporoso (1,5-10 nm) com alta área superficial ( $\sim 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), pode ser utilizado como suporte catalítico melhorando a dispersão dos componentes ativos e estabilidade térmica do sistema.

Com isso, neste trabalho, a MCM-41 será impregnada com diferentes metais (ferro, cobalto e cério), além do uso de diferentes promotores como o Na ou K, para testes e avaliação na reação de hidrogenação direta de  $\text{CO}_2$  a hidrocarbonetos leves, sobretudo na faixa  $\text{C}_{2+}$ .

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 GERAL

Desenvolver catalisadores suportados em material mesoporoso MCM-41, impregnados com Fe, Co e Ce, com a adição de Na ou K como promotor, bem como avaliar a atividade catalítica dos materiais na reação direta de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a hidrocarbonetos leves, sobretudo na faixa C<sub>2</sub><sup>+</sup>.

### 2.2 ESPECÍFICOS

- Preparar o suporte mesoporoso, a MCM-41, e impregnar com diferentes metais (Fe, Co e Ce) via impregnação úmida, além de adicionar Na ou K como promotor.
- Caracterizar os catalisadores preparados via diferentes técnicas de caracterização:
  - Difração de raio X (DRX).
  - Análise textural (Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>).
  - Análise Termogravimétrica.
  - Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).
  - Redução a temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>).
- Avaliar a eficiência e o comportamento dos catalisadores na reação direta de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a hidrocarbonetos leves na faixa do C<sub>2</sub><sup>+</sup>.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

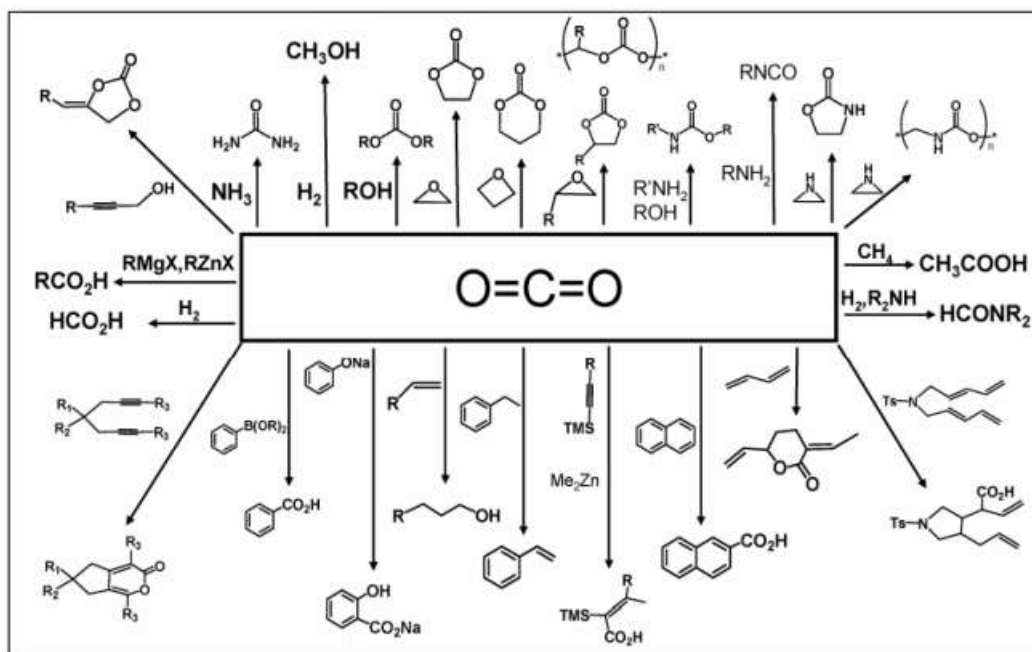
#### 3.1 CONVERSÃO DE CO<sub>2</sub>

Pelo órgão científico das Nações Unidas, Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), a redução das emissões de gases de efeito estufa (GEE) devem ser de 80% até 2050, para que se consiga evitar catástrofes ambientais e climáticas no planeta (PACHAURI *et al.*, 2014 apud ANWAR *et al.*, 2018).

Em 2015 ocorreu a COP-21 (21ª Conferência das Partes da Convenção-Quadro das Nações Unidas), no qual visavam encontrar uma solução quanto a emissão de GEE, manter o aquecimento médio global abaixo dos 2 °C e reduzir os impactos climáticos climáticas (CENTER FOR CLIMATE AND ENERGY SOLUTIONS, 2015).

Com isso, vários estudos começaram a ser desenvolvidos com o objetivo de diminuir a emissão de CO<sub>2</sub>, como por exemplo, sua captura e armazenamento ou conversão em produtos em escala industrial e de valor agregado, foram algumas estratégias adotadas. Em condições termodinamicamente favoráveis, pode-se cataliticamente transformar CO<sub>2</sub> em produtos químicos de maior valor agregado, como metanol e hidrocarbonetos (KUMAR *et al.*, 2017), que atraem mais atenção do setor industrial. A Figura 1 apresenta possíveis rotas e produtos que podem ser sintetizados a partir do CO<sub>2</sub>.

**Figura 1.** Possíveis rotas e produtos sintetizados a partir do CO<sub>2</sub>. Fonte: KUMAR *et al.*, 2017.

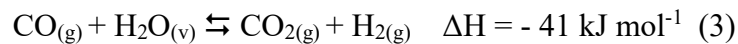


## 3.2 PROCESSOS ENVOLVIDOS NA HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub>

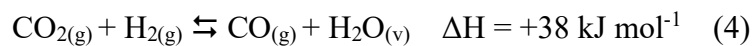
A hidrogenação catalítica do CO<sub>2</sub> é desenvolvida em duas etapas: 1) *Reverse water gas shift (RWGS)* e 2) síntese de Fisher-Tropsch (FT). Na primeira etapa tem-se a hidrogenação do CO<sub>2</sub> a CO, e na segunda etapa a hidrogenação do CO a hidrocarbonetos, tendo em ambas as etapas a liberação de vapor d'água.

### 3.2.1 *Reverse water gas shift (RWGS)*

A *WGS (water gas shift)* foi estudada pela primeira vez em 1914, quando Carl Bosch e Wilhelm Wild conseguiram produzir gás hidrogênio a partir de vapor d'água e monóxido de carbono (Equação 3) utilizando catalisados a base de ferro.



Já a *Reverse water gas shift (RWGS)* é uma reação promissora por converter CO<sub>2</sub>, um gás de efeito estufa, em CO (Equação 4), que por sua vez pode ser utilizado para produção de produtos de valor agregado, como metanol e hidrocarbonetos líquidos, pela fixação da relação H<sub>2</sub>/CO do gás de síntese.



Além disso, recentes estudos tornaram possível a produção de H<sub>2</sub> renovável a partir de fontes de energia renováveis, como solar e eólica. Portanto, a hidrogenação de CO<sub>2</sub> em combustíveis líquidos ou produtos químicos de valor agregado pode oferecer uma rota sustentável, contribuindo para uma sociedade neutra em carbono (ZHOU *et al.*, 2019).

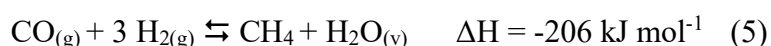
Assim, para promover a melhor eficiência e seletividade da RWGS, alguns catalisadores heterogêneos vêm sendo estudados, os óxidos são os que concentram os maiores número de pesquisas por conta de suas vacâncias de oxigênio, dentre eles estão os óxidos de cério, zinco, alumínio, ferro, cromo, manganês (SAEIDI *et al.*, 2017; SU *et al.*, 2017; ELE *et al.*, 2019). As condições de reação são variadas e estão listadas na tabela da Figura 2.

**Figura 2.** Tabela de catalisadores para RWGS. Fonte: CHEN *et al.*, 2020.

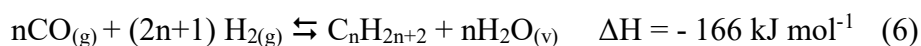
Catalyst	Catalyst mass (mg)	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> ratio	WHSV (mL g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Conversion (%)	Selectivity (%)
2%Ru/CeO <sub>2</sub> (Boguet <i>et al.</i> , 2004b)	40	4:1	300,000	250	0.1	21.7	~100
1%Ni/CeO <sub>2</sub> (Wang <i>et al.</i> , 2013a)	50	1:1	120,000	400	0.1	~4.5	~90
5%Ru/CeO <sub>2</sub> (Panaritis <i>et al.</i> , 2016)	50	1:1	120,000	350	0.1	~16	~31
RuNi/CeZr (Sache <i>et al.</i> , 2020)	250	4:1	24,000	350	0.1	53	93
FeNi/CeZr (Sache <i>et al.</i> , 2020)	250	4:1	24,000	350	0.1	13	60
5%Ru/Sm-CeO <sub>2</sub> (Panaritis <i>et al.</i> , 2016)	50	1:1	120,000	350	0.1	~16	~69
3.2%PtCo/CeO <sub>2</sub> (Kattel <i>et al.</i> , 2016b)	N/A	2:1	N/A	300	0.1	9.1	92.3
PdNi/CeO <sub>2</sub> (Porosoff <i>et al.</i> , 2014)	100	7:1	30,000	300	1.07 × 10 <sup>-4</sup>	2.5	37.5
10%Co/CeO <sub>2</sub> (Wang <i>et al.</i> , 2013b)	20	3:1	300,000	300	0.1	3.8	39.4
1%Pt/TiO <sub>2</sub> (Kim <i>et al.</i> , 2012b)	500	1:1	12,000	300	0.1	~13	~100
3.2%PtCo/TiO <sub>2</sub> (Kattel <i>et al.</i> , 2016b)	N/A	2:1	N/A	300	0.1	8.2	98.8
0.2%Rh/TiO <sub>2</sub> (Matsubu <i>et al.</i> , 2015)	15	4:1	40,000	200	0.1	N/A	~14.5
0.1%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Matsubu <i>et al.</i> , 2015)	50	3:1	720,000	400	0.1	~13	~90
1%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Kim <i>et al.</i> , 2012b)	500	1.49:1	12,000	300	0.1	~5.6	~100
Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Kharaji <i>et al.</i> , 2014)	N/A	1:1	30,000	600	0.1	~35	N/A
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Kharaji <i>et al.</i> , 2014)	N/A	1:1	30,000	600	0.1	~15	N/A
Fe-Mo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Kharaji <i>et al.</i> , 2013)	5,000	1:1	N/A	400	0.1	~22	~100
Fe/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Kharaji <i>et al.</i> , 2013)	5,000	1:1	N/A	400	0.1	~15.5	~100
PtCo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Porosoff and Chen, 2013)	N/A	3:1	N/A	300	4 × 10 <sup>-2</sup>	10	89.4
20%Cu-Ni/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Liu and Liu, 1999)	N/A	1:1	2,000	500	0.1	23.2	75.5
3.2%PtCo/ZrO <sub>2</sub> (Kattel <i>et al.</i> , 2016b)	N/A	2:1	N/A	300	0.1	7.8	89.5
0.5%Pd/Ls <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /MWCNT (Kwak <i>et al.</i> , 2013a)	50	3:1	72,000	400	0.1	~20	~100
0.5%Pd/MWCNT (Kwak <i>et al.</i> , 2013a)	50	3:1	72,000	400	0.1	0	0
10%Cu-0.3%Fe/SiO <sub>2</sub> (Chen <i>et al.</i> , 2004)	20	1:1	120,000	600	0.1	~12	~100
10%Cu/SiO <sub>2</sub> (Chen <i>et al.</i> , 2004)	20	1:1	120,000	600	0.1	~8	~100
0.3%Fe/SiO <sub>2</sub> (Chen <i>et al.</i> , 2004)	20	1:1	120,000	600	0.1	~2	~100
1%NiO/CeO <sub>2</sub> /SBA-15 (Lu and Kawamoto, 2014)	2,000	1:1	1,500	450	0.1	~2.5	100
ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Zn:Al = 1:2) (Park <i>et al.</i> , 2001)	N/A	3:1	15,000	400	0.1	~3.4	~100
2D (δ)-MnO <sub>2</sub> (He <i>et al.</i> , 2019)	30	1:1	40,000	350	0.1	50	100
ZnO (Park <i>et al.</i> , 2001)	N/A	3:1	15,000	400	0.1	~2.6	~100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Park <i>et al.</i> , 2001)	N/A	3:1	15,000	400	0.1	0	100
1%Cu/β-Mo <sub>2</sub> C (Zhang <i>et al.</i> , 2016)	20	2:1	300,000	350	0.1	11	40
7.5%Co-Mo <sub>2</sub> C (Porosoff <i>et al.</i> , 2014)	100	2:1	36,000	300	1.07 × 10 <sup>-4</sup>	9.5	~98.1
Mo <sub>2</sub> C (Porosoff <i>et al.</i> , 2014)	100	2:1	36,000	300	1.07 × 10 <sup>-4</sup>	8.7	~93.5

### 3.2.2 Síntese de Fisher-Tropsch (FT)

A síntese de Fisher-Tropsch (FT) foi desenvolvida por Franz Fischer e Hans Tropsch em 1925, como uma opção de produzir combustíveis líquidos e parafinas, a partir do gás de síntese utilizando gás natural ou carvão mineral como matéria-prima em catalisadores de cobalto (MAHMOUDI *et al.*, 2017). A biomassa também pode ser utilizada como matéria-prima. Após muitos ajustes na síntese, verificou-se que catalisadores de níquel em altas temperaturas de reação, promovem a metanação, ou seja, favorece a formação de gás metano (CH<sub>4</sub>), como mostra a Equação 5.

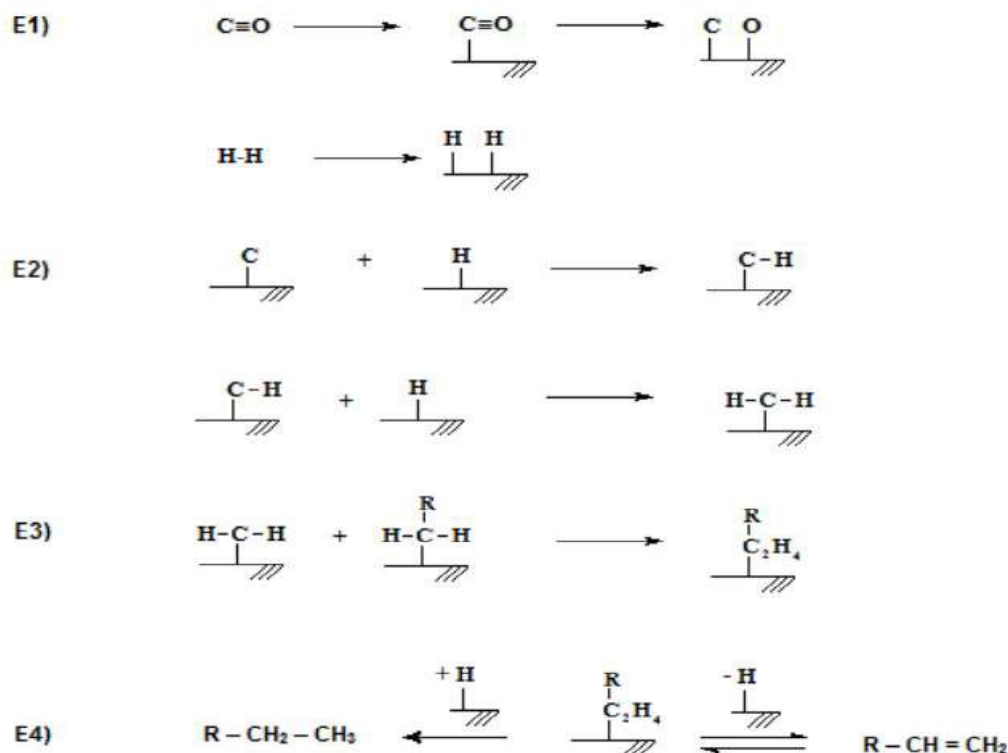


Além disso, de acordo com o tipo de catalisador e suas propriedades físico-químicas, é possível produzir uma gama de hidrocarbonetos, além do metano, como olefinas, parafinas leves e pesadas e oxigenados. Para a produção de parafinas, sobretudo hidrocarbonetos líquidos de cadeia longa e linear (C<sub>5+</sub>), como gasolina (C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>) e querosene (C<sub>9</sub> a C<sub>15</sub>), a FT pode ser descrita pela Equação 6 e os catalisadores mais conhecidos e já bem consolidados industrialmente são a base de ferro e cobalto; por serem mais economicamente viável, e sendo o ferro usado para dissociar o CO e o cobalto para crescer a cadeia de hidrocarbonetos (CARVALHO, 2014).



Um dos mecanismos propostos por Fisher e Tropsh, conhecido por oligomerização via carbeno, como mostra a Figura 3 abaixo, se divide em 4 etapas: 1) etapa de adsorção dissociativa de CO e H<sub>2</sub> (E1); 2) seguida pela etapa de reação superficial bimolecular e reação de formação do monômero (E2); 3) etapa de propagação (E3) e 4) etapa de terminação (E4) (STEYNBERG; DRY, 2004; FABIANO, 2006).

**Figura 3.** Mecanismo de Síntese de FT. Fonte: adaptado de FABIANO, 2006.



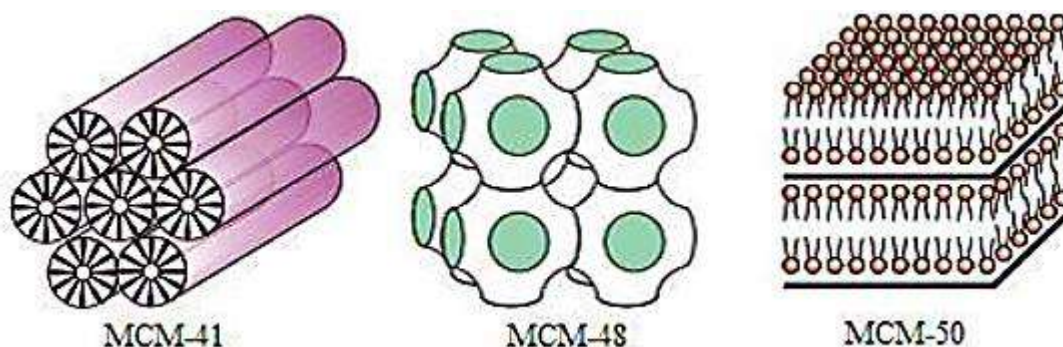
A hidrogenação de CO<sub>2</sub> a hidrocarbonetos tem sido bastante estudado nos últimos anos, sobretudo com grande procura em processos envolvendo a produção de hidrocarbonetos C<sub>2+</sub>, sobretudo na faixa de combustíveis, como gasolina e querosene, que além de tudo, podem ser produzidos a partir de fontes de energia renováveis, como o H<sub>2</sub> verde (proveniente da fotoeletrocatalise da água), e de gás de efeito estufa, como o CO<sub>2</sub>.

No entanto, a ativação da molécula de CO<sub>2</sub>, que é estável, e sua hidrogenação em hidrocarbonetos envolvendo C<sub>2+</sub>, encontra limitações de seletividade (GAO *et al.*, 2020), pois a concentração de CO intermediário é menor durante a hidrogenação de CO<sub>2</sub>, o que resulta em uma razão H/C mais alta na superfície do catalisador, ou seja, favorece a formação de CH<sub>4</sub>. Portanto, os catalisadores de FT para a hidrogenação direta de CO<sub>2</sub> a hidrocarbonetos a serem desenvolvidos devem ter alta atividade para as reações RWGS e FT, mas devem inibir a reação de metanação de CO<sub>2</sub>. Além disso, condições reacionais tais como pressão e temperatura, devem ser estudados e otimizados.

### 3.3 PENEIRAS MOLECULARES MESOPOROSAS DA FAMÍLIA M41S

Sintetizadas em 1992 por pesquisadores da *Mobil Oil Company*, a família dos materiais mesoporosos M41S, são compostos por aluminosilicatos e silicatos que apresentam em seus arranjos diferentes estruturas e tamanhos de poros, como mostra a Figura 4 representadas por MCM-41, MCM-48 e MCM-50.

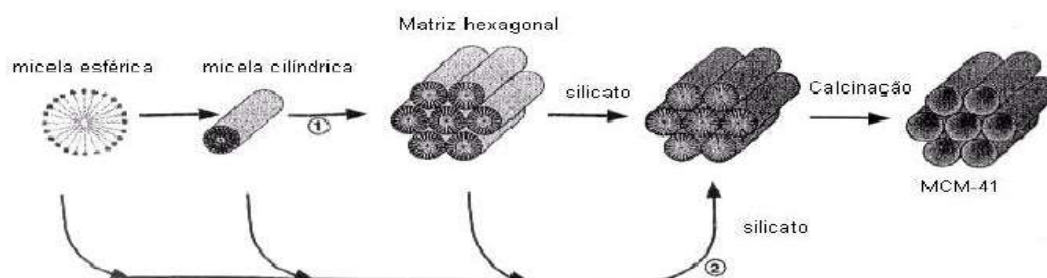
**Figura 4.** Representação dos materiais mesoporosos da família M41S. Fonte: adaptado de MASCARENHAS *et al.*, 2001.



A MCM-41 é caracterizada por seus poros cilíndricos e com arranjos espaciais hexagonais e com seus arranjos de poros unidimensionais. Além de possuir diâmetro de poro na faixa de 2-10 nm, apresenta alta área específica a qual pode variar de 500-1200  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , grande volume de poro, e boa estabilidade térmica, caracterizando-a como sendo promissora na área da catálise heterogênea, sobretudo como suporte. Além disso, possui uma alta densidade de grupos silanois internos (40-60%) com superfície sujeita a modificação (SELVAM *et al.*, 2001).

As rotas de síntese de peneiras moleculares da família M41S obedecem aos mecanismos da Figura 5, no qual tem-se a ordenação e nucleação dos silicatos em torno de micelas e se utiliza um diferente agente direcionador para a formação da estrutura.

**Figura 5.** Mecanismo de formação da MCM-41. (1) pela fase cristalina líquida; (2) pelo ânion silicato. Fonte: BECK *et al.*, 1992.



Os estudos realizados pelos pesquisadores da Mobil foram utilizados haletos de alqui-trimetil-amônio, como direcionadores de uma estrutura, em uma combinação tetraetil ortosilicatos (TEOS) com silicato de sódio e sílica coloidal (Ludox) como a fonte de sílica. Os aditivos básicos foram o hidróxido de sódio ou o hidróxido de tetraetil amônio. A síntese foi realizada em temperaturas variando de 100 a 150 °C por 144 horas. O sólido obtido foi calcinado sob fluxo de nitrogênio ou ar a 540 °C.

Como a MCM-41 pode ser considerada um material inativo cataliticamente ou pode apresentar sítios ácidos muito fracos, o mesmo precisa da inserção de uma fase ativa, como os óxidos metálicos, os quais vão dar ao suporte propriedades ácidas ou básicas de Lewis ou Brønsted (ZHAO *et al.*, 1996). Com isso, a modificação da MCM-41 vem sendo estudada, bem como a impregnação de íons metálicos em sua estrutura ou nos poros do material, assim dependendo do método de impregnação ele pode influenciar nas propriedades catalíticas do material.

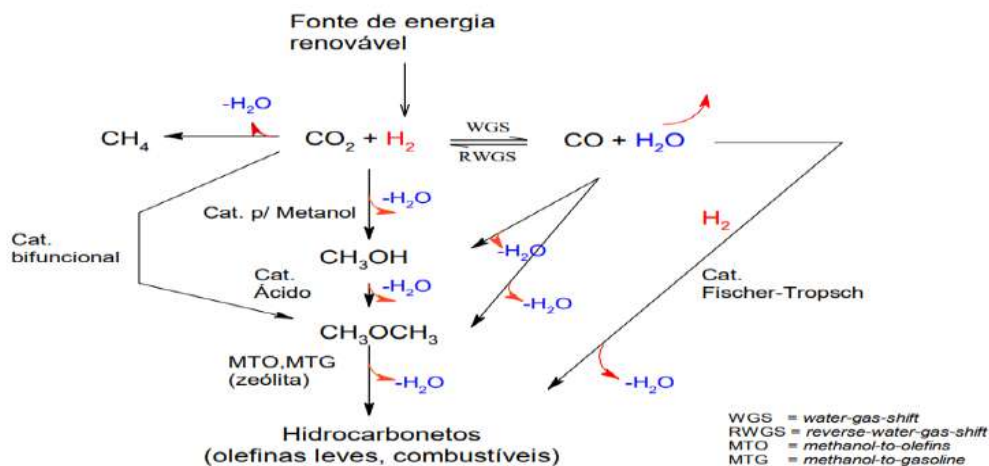
Estas modificações podem ocorrer de algumas formas diferentes, como pelo método indireto via impregnação sem interação, visando um contato direto do suporte sintetizado com a solução dos metais precursores, ocorrendo diretamente nos poros do material. Dentro das impregnações sem interações tem-se a impregnação úmida, em que o suporte é adicionado junto a uma solução dos metais a serem impregnados.

### 3.4 CATALISADORES PARA A HIDROGENAÇÃO DIRETA DE CO<sub>2</sub> A HIDROCARBONETOS

Alguns estudos sobre catalisadores para a hidrogenação direta do CO<sub>2</sub> vêm sendo fundamentado em cima dos catalisadores utilizados (Figura 6), assim catalisadores metálicos, bimetálicos e suportados em algum material, sejam óxidos ou silicatos. Sabe-se que catalisadores bimetálicos a base de ferro e cobalto são utilizados para aumentar a cadeia hidrocarbônica (HUANG; YIN; WANG, 1995; LI *et al.*, 2013; SUN *et al.*, 2019).

Outra forma também é o estudo com a adição de metais alcalinos como promotores, que também apresentam uma seletividade quanto a formação de hidrocarbonetos, isso pode se dar pela transferência de carga dos metais para a superfície do catalisador, assim com a transferência de carga tem-se uma inibição da adsorção de H<sub>2</sub> e aumenta a quimissorção e dissociação do CO<sub>2</sub> (SHI *et al.*, 2018).

**Figura 6.** Possíveis rotas de hidrogenação de CO<sub>2</sub>. Fonte: Adaptado de AMPELLI; PERATHONER; CENTI, 2015.



### 3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES

Na busca por melhores catalisadores para a reação de hidrogenação direta de CO<sub>2</sub> a hidrocarbonetos leves, principalmente na faixa de C<sub>2+</sub>, deve-se realizar estudos das propriedades química e físicas dos catalisadores que vem sendo desenvolvidos e sintetizados. Com isso, várias técnicas de caracterização são utilizadas, tais como as listadas nos tópicos a seguir.

#### 3.5.1 Análise termogravimétrica

A técnica de termogravimetria (TG) consiste em obter quantitativamente um termograma no qual detalha a perda de massa da substância medida em função da temperatura sob uma atmosfera inerte. Com base nos dados da TG, obtém-se a curva diferencial termogravimétrica (DTG) (VYAZOVKIN e WRIGHT, 1999), que fornece uma boa aproximação tanto do início quanto do término das reações de perda de massa. Assim, facilita a interpretação da análise qualitativamente e quantitativamente (MERCURI *et al*, 2006).

#### 3.5.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho utiliza a vibração das moléculas, assim consegue determinar com o contato da radiação eletromagnética com a amostra composições orgânicas e inorgânicas desconhecidas. Visto que com a alteração do momento dipolo da molécula resultante das vibrações das moléculas, que em resposta apresentam formas de bandas, retira-se importantes informações relacionadas a estrutura e grupos funcionais dos materiais obtidos (HUI e CHAO, 2006).

### **3.5.3 Difractometria de raios X (DRX)**

A técnica de difratometria de raios X consiste em determinar a estrutura cristalina do material através da incidência de raios X sobre a amostra. Em função de um ângulo de incidência obtém-se o DRX pelo registro da intensidade do feixe difratado em relação a esse ângulo, assim os planos cristalográficos fazem a função de um espelho, tendo em si a reflexão e transmissão dos raios (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2003).

### **3.5.4 Redução a temperatura programada (TPR)**

A redutibilidade dos catalisadores é estudada pela técnica de redução com hidrogênio à temperatura programada (TPR-H<sub>2</sub>) e é frequentemente usada para encontrar as melhores condições de temperatura e atmosfera redutora de redução de um determinado material sólido (NELE, MORENO e ANDRADE, 2006). O consumo de hidrogênio é acompanhado por meio de um detector de condutividade térmica (TCD). Os perfis de redução são normalizados a partir das massas das amostras.

### **3.5.5 Análise textural**

A análise textural é realizada via técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para se obter informações sobre a textura e área específica dos sólidos pela equação de Brunauer-Emmett-Teller (BET), que é o método mais utilizado para se determinar a área de materiais sólidos, e pelo método BJH determina-se o volume de poros. Por esta técnica se obtém as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (líquido) a -196°C, sobre diferentes pressões parciais de nitrogênio.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 REAGENTES

Na Tabela 1 são listados os reagentes utilizados para o preparo dos catalisadores, bem como sua procedência e seus respectivos graus de pureza, enquanto na Tabela 2 estão descritos os gases utilizados nos testes catalíticos, seus respectivos graus de pureza e também a procedência.

**Tabela 1.** Reagentes utilizados no preparo dos catalisadores, sua procedência e seus respectivos graus de pureza.

Reagentes	Grau de pureza (%)	Procedência
Brometo de hexacetiltrimetilamônio	$\geq 98$	Sigma-Aldrich
Hidróxido de amônia	28	Isofar
Tetraetilortosilicato (TEOS)	$\geq 98$	Sigma-Aldrich
Etanol	$\geq 99,5$	Isofar
Nitrato de ferro (III) nonahidratado	99	Sigma-Aldrich
Nitrato de cério (III) hexahidratado	$\geq 98$	Sigma-Aldrich
Nitrato de sódio	$\geq 98$	Sigma-Aldrich
Nitrato de potássio	$> 98,5$	Sigma-Aldrich
Nitrato de cobalto (II) hexahidratado	$\geq 98$	Sigma-Aldrich

**Tabela 2.** Gases utilizados nos testes catalíticos, sua procedência e seus respectivos graus de pureza.

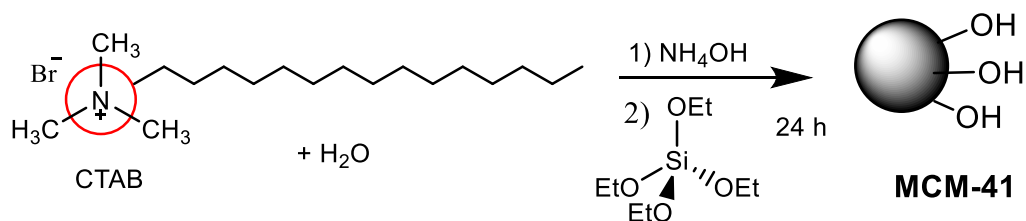
Gases	Grau de pureza (%)	Procedência
Mistura 1:3 de CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub>	25,0 $\pm$ 0,2 % mol/mol	Linde
Hidrogênio	U.P. (99,99 %)	Air Products
Nitrogênio	U.P. (99,99 %)	Air Products
Ar comprimido	80 %N <sub>2</sub> /20 %O <sub>2</sub>	-----

## 4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES

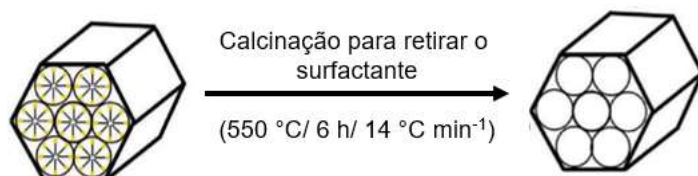
### 4.2.1 MCM-41 como suporte

Em um balão de 1000 mL, foram adicionados 14,4 g de brometo de hexacetiltrimetilamônio (CTAB) em 720 mL de água deionizada. A mistura permaneceu em agitação por 2 horas até se obter uma solução homogênea, e então foram adicionados 48 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  à solução, que permaneceu sob agitação por 5 minutos até a adição de 60 mL de tetraetilortossilicato (TEOS), que permaneceu por 24 horas sob agitação em temperatura ambiente, conforme ilustrado na Figura 7. O sólido obtido foi lavado com 250 mL de água deionizada e 250 mL de etanol, seco em estufa a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (*overnight*) e calcinado a  $550\text{ }^\circ\text{C}$  por 6 horas a uma taxa de  $14\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  para retirada do surfactante (Figura 8) (KUMAR *et al.*, 2001).

**Figura 7.** Esquema de preparação do suporte mesoporoso (MCM-41). Fonte: próprio autor.



**Figura 8.** Retirada do surfactante da estrutura da MCM-41 após a calcinação. Fonte: próprio autor.



### 4.2.2 MCM-41 impregnada

Inicialmente, com o suporte MCM-41 já calcinado, o mesmo foi transferido para dentro de um balão de fundo redondo de 1000 mL para a impregnação dos metais no suporte. A técnica de impregnação úmida foi escolhida para o preparo dos catalisadores pois os metais alcalinos formam bases solúveis em água. Em seguida, as massas desejadas dos nitratos (Tabela 3) com os metais correspondentes foram dissolvidas em 400 mL de água deionizada, agitados por 20 min e, juntamente com o suporte, mantidos dentro do balão em um evaporador rotatório na temperatura de  $78\text{ }^\circ\text{C}$  com pressão reduzida, até que toda água fosse evaporada e o sólido restante fosse removido (Figura 9). A próxima etapa consiste em secar os catalisadores em estufa a aproximadamente  $100\text{ }^\circ\text{C}$  em *overnight* e calcinação a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas a uma taxa de  $14\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (DA SILVA, MOTA, 2019).

**Tabela 3.** Teor (mássico) nominal de metais nos catalisadores de MCM-41.

Teor mássico	Nomenclatura
7,5%Fe/7,5%Co/5%Ce	FeCoCe@M
7,5%Fe/7,5%Co/5%Ce/2%Na	FeCoCeNa@M
7,5%Fe/7,5%Co/5%Ce/2%K	FeCoCeK@M
15%Co/5%Ce/2%Na	CoCeNa@M
15%Fe/5%Ce/2%Na	FeCeNa@M

Não foi realizada a medida de teor de metal das amostras preparadas, no entanto, os resultados de teores devem estar próximos dos teores nominais, já que se trata de um método de impregnação simples, e por isso, acredita-se que ficaram todos com valores próximos.

**Figura 9.** Rotaevaporador para a preparação dos catalisadores via impregnação úmida.  
Fonte: próprio autor.



### 4.3 CARACTERIZAÇÕES

Os ensaios de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram realizadas utilizando um equipamento SHIMADZU modelo TGA-50, em que aproximadamente 5 mg de amostra (MCM-41 pós síntese e sem calcinar), foi colocada em um cadinho de platina a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  com fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$ .

As fases cristalinas presentes nos catalisadores foram analisadas via técnica de Difração de Raios X (DRX) utilizando um equipamento Empyrean Panalytical, equipado com um iCore/dCore optics e radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $k = 1.54056\text{ \AA}$ ), operando a  $45\text{ kV}$  e  $40\text{ mA}$ , na faixa de  $1$  a  $8^{\circ}$  com passo de  $0,02^{\circ}$ .

A técnica de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> foi empregada a fim de obter informações sobre a textura e área específica dos sólidos. A área específica, bem como volume e diâmetro de poros dos catalisadores foram determinados via adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C, em um equipamento ASAP modelo 2020 da Micromeritics® utilizando aproximadamente 350 mg de catalisador. Para tal, as amostras foram submetidas a tratamento *in situ* sob vácuo (menor que 10<sup>-5</sup> atm) a 120 °C *overnight*. Para os cálculos, foram considerados os valores de quantidade de gás adsorvido entre 0,05 e 1,0 de pressão relativa.

Para a obtenção dos espectros de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizado o espectrômetro Shimadzu, modelo IRTracer-100, com varredura na região entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup> com scan 100 cm<sup>-1</sup> e resolução 8 cm<sup>-1</sup>. Utilizou-se uma ponta de espátula de amostra; e KBr como referência.

A técnica de Redução a Temperatura Programada (TPR-H<sub>2</sub>) das amostras foi realizada sob fluxo de 30 mL min<sup>-1</sup> de 2,5 % de H<sub>2</sub> diluída em argônio, desde a temperatura ambiente até 900 °C a uma taxa de 10 °C min<sup>-1</sup>. A quantidade de H<sub>2</sub> consumida foi medida por um detector de condutividade térmica (TCD). Os perfis de redução foram normalizados usando a massa das amostras (80 mg). As amostras foram pré-tratadas a 150 °C por 1 h sob fluxo de argônio (30 mL min<sup>-1</sup>).

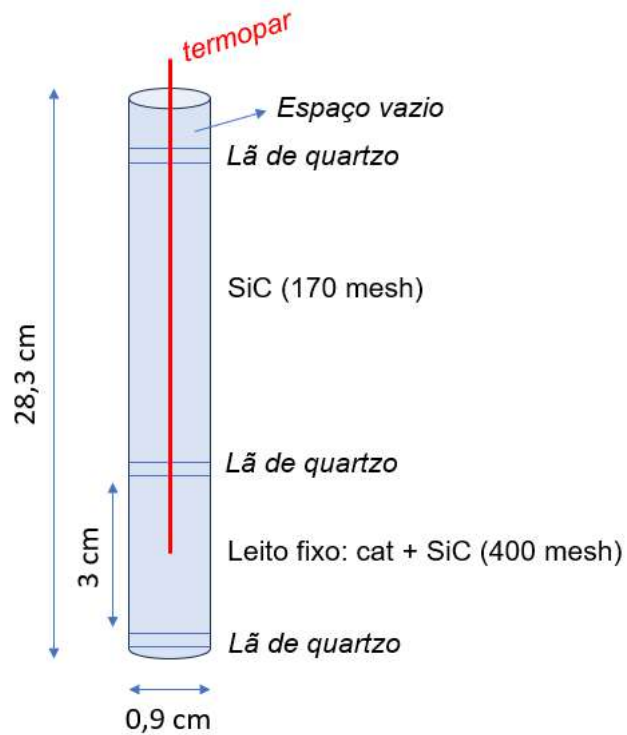
#### 4.4 TESTES CATALÍTICOS

Os catalisadores preparados foram testados na reação de hidrogenação direta de CO<sub>2</sub> a hidrocarbonetos utilizando um reator de leito fixo (d<sub>int.</sub> = 9,1 mm), em uma unidade de fluxo contínuo (Figura 10). Apesar de ter dois fornos na unidade, neste trabalho apenas foi utilizado um dos fornos e conseqüentemente apenas um cromatógrafo. Em seguida, 300 mg de catalisador com 1,2 g de carvão de silício (400 mesh) foram adicionados no reator conforme ilustra a Figura 11. Antes de dar início à reação, o catalisador foi reduzido a 400 °C por 15 h sob fluxo de 10 % de H<sub>2</sub> diluído em N<sub>2</sub>. Após a redução, resfriou-se o catalisador até 350 °C e iniciou-se a reação com mistura de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 75/25 (vol%) a 40 ou 60 bar de pressão e velocidade espacial por massa de catalisador (WHSV) de 6000 mL g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. A Figura 12 descreve o fluxograma do processo de teste catalítico.

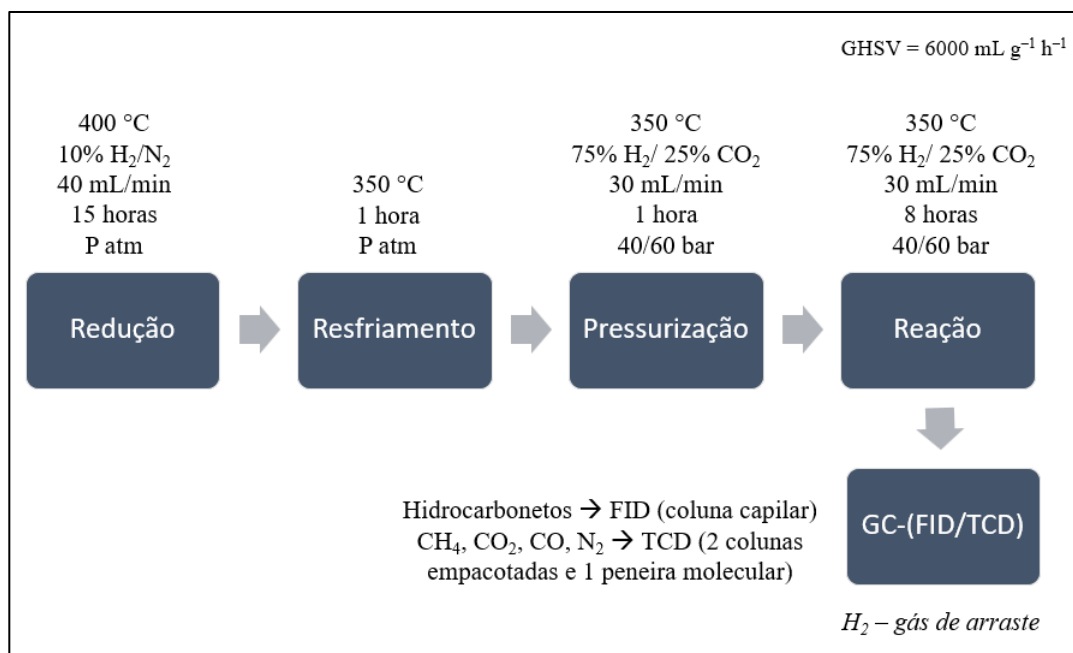
**Figura 10.** Unidade catalítica de fluxo contínuo de dois fornos PID ®. Fonte: próprio autor.



**Figura 11.** Preparação do leito fixo no reator. Fonte: próprio autor.



**Figura 12.** Fluxograma com as condições de processo dos testes catalíticos. Fonte: próprio autor.



A reação permaneceu por 8 h; a água gerada na reação foi coletada por condensador na temperatura de 50 °C (Figura 13), e os produtos gerados foram analisados via cromatografia gasosa (GC) (Figura 14), em que os gases CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> foram analisados utilizando duas colunas empacotadas (PORAK-Q) e uma coluna contendo peneira molecular, e detector de condutividade térmica (TCD); os hidrocarbonetos foram analisados através de coluna capilar (HP-PONA) com detector de ionização de chama (FID). O H<sub>2</sub> foi usado como gás de arraste.

**Figura 13.** Condensador para coleta de água gerada nos testes catalíticos. Fonte: próprio autor.



**Figura 14.** Cromatógrafos a gás acoplados à unidade catalítica contendo duas colunas empacotadas (PORAK-Q), uma coluna contendo peneira molecular e uma coluna capilar (HP-PONA). Detectores de condutividade térmica (TCD) e de ionização de chama (FID).  
 Fonte: próprio autor.



As condições operacionais do cromatógrafo a gás estão apresentadas na Tabela 4, em que são apresentados os parâmetros do injetor, do forno, da coluna, do detector de ionização por chama e do detector por condutividade térmica.

**Tabela 4.** Condições operacionais do cromatógrafo a gás (CG).

<b>Detectores</b>		
FID	Temperatura (°C)	300
TCD	Temperatura (°C)	250
<b>Injetor</b>	Temperatura (°C)	200
	Pressão (psi)	16
	Modo de injeção	Split (50:1)
	Fluxo (mL min <sup>-1</sup> )	40
<b>Forno e colunas</b>	Temperatura (°C)	200
	Vazão na coluna (mL min <sup>-1</sup> )	2
	Tempo total de corrida (min)	26,25

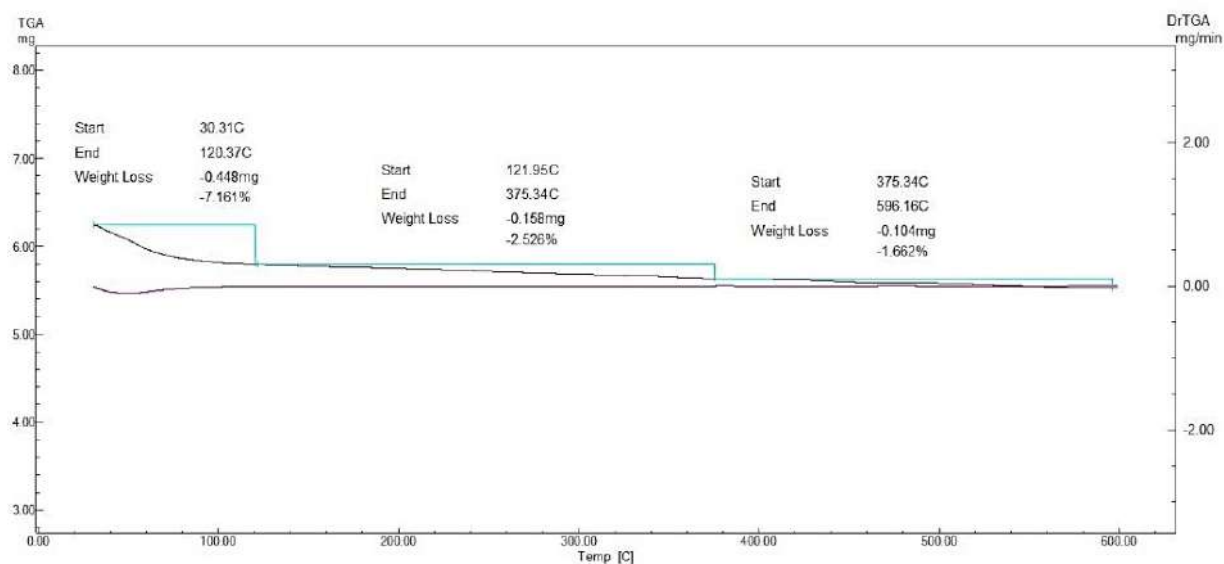
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÕES DOS CATALISADORES PREPARADOS

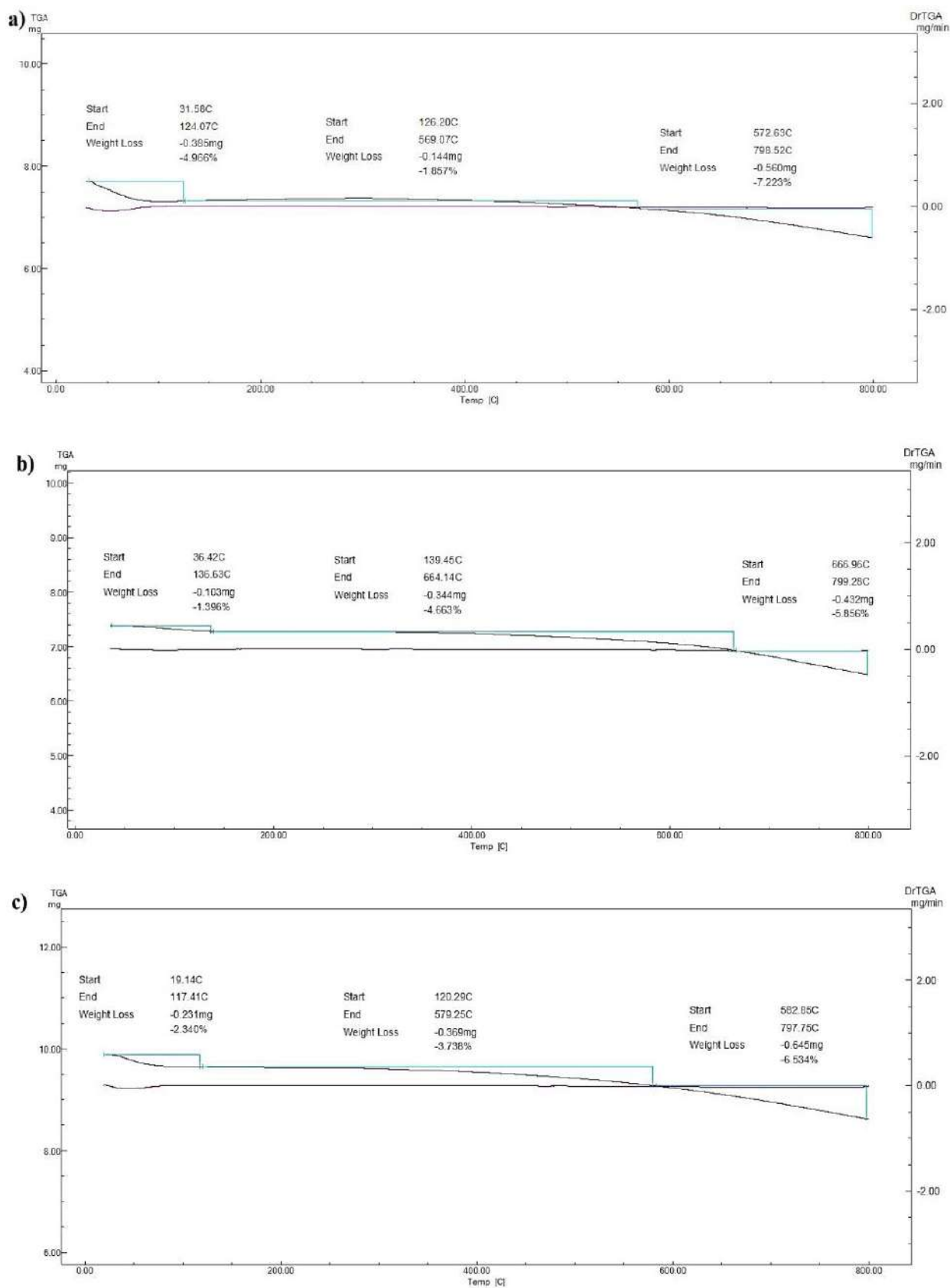
#### 5.1.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica para o suporte puro (MCM-41) e das amostras impregnadas pode ser observada nas Figuras 15 e 16, respectivamente. No termograma da MCM-41 pura, e segundo Araújo e Jaroniec (2000), a primeira perda de massa entre 30 e 120 °C se refere à adsorção física da água; a segunda perda entre 120 e 380 °C à decomposição do surfactante; e a terceira perda entre 380 e 600 °C está relacionado à condensação do silanol, e como não houve perda expressiva de massa, pode-se dizer que houve completa remoção do surfactante após a calcinação, o que corrobora com os resultados de Infravermelho (ver seção 5.1.2).

**Figura 15.** Curva termogravimétrica da MCM-41 pura e calcinada.



**Figura 16.** Curvas termogravimétricas das amostras de MCM-41 impregnadas: a) FeCoCe@M, b) FeCoCeNa@M e c) FeCoCeK@M.

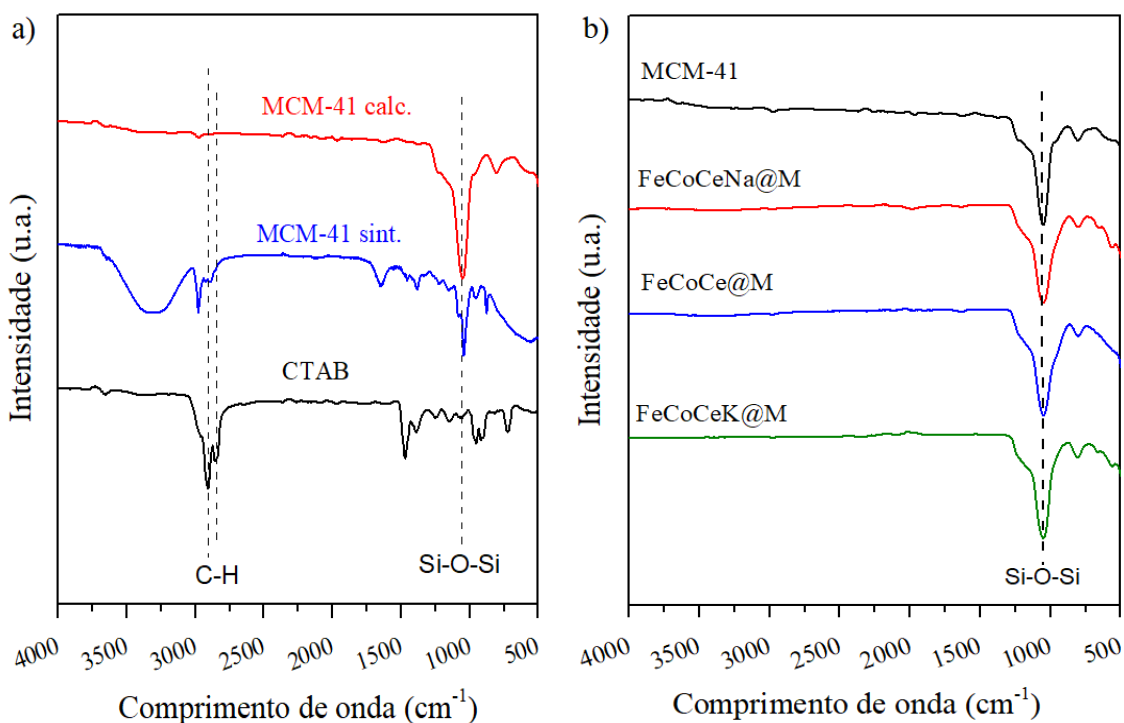


### 5.1.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV)

Os espectros de infravermelho do suporte MCM-41 pós síntese (MCM-41 sint) e pós calcinação (MCM-41 calc), bem como o espectro do surfactante CTAB, estão representados na Figura 17 a). As amostras apresentaram bandas na região de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  características da vibração da rede estrutural do MCM-41. Com a análise da Figura 17, pode-se observar que no comprimento de 3325  $\text{cm}^{-1}$  se tem as vibrações do grupo OH referente as moléculas de água e em 1641  $\text{cm}^{-1}$  às vibrações dos grupos O-H referentes aos grupamentos SiOH. A banda 1076  $\text{cm}^{-1}$  é referente ao grupo silanol (Si-O-Si). E pode-se também retirar da análise que a calcinação foi eficaz na retirada dos íons direcionador e de água no suporte, pois o mesmo não apresenta as bandas de OH e nem a bandas dos grupos organosiloxanos (CH(CH<sub>3</sub>) e CH(CH<sub>2</sub>)) do surfactante referentes as bandas de 2967  $\text{cm}^{-1}$  e 2873  $\text{cm}^{-1}$  (KHALED *et al.*, 2022).

Para os suportes impregnados também foram realizados uma espectroscopia IV para fazer uma análise quanto a destruição da organização estrutural da MCM-41 e se há deslocamentos dos picos referentes ao grupo silanol. De acordo com a Figura 17 b), pode-se notar que não teve um aumento da intensidade e nem deslocamento do grupo silanol, bem como não houve destruição da estrutura do suporte.

**Figura 17.** Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) das amostras: a) MCM-41 sintetizada (MCM-41 sint) e calcinada (MCM-41 calc); e do surfactante CTAB. b) MCM-41 calc. e impregnada.

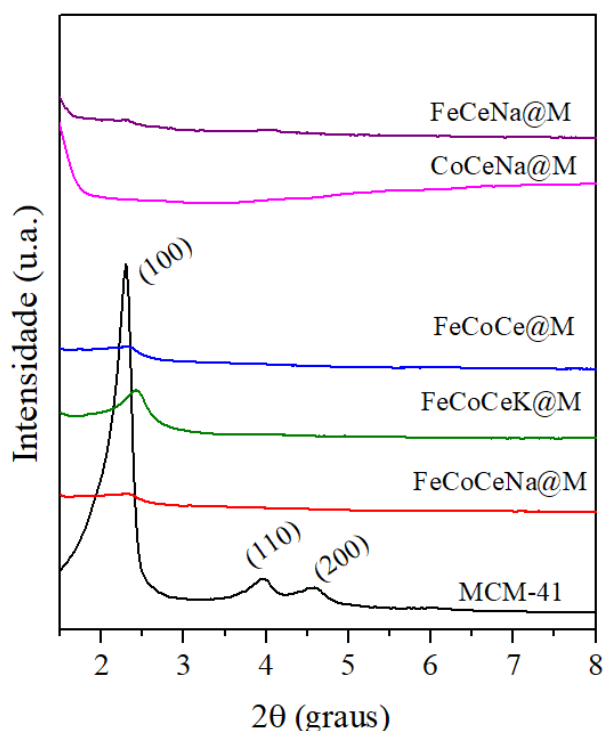


### 5.1.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas obtidos pelo método do pó para a amostra de MCM-41 calcinada e impregnadas se encontra na Figura 18. O suporte MCM-41 apresenta claramente os três picos de reflexão numa faixa entre 2° a 8°, característicos dos materiais mesoporosos do tipo MCM-41 similar aos informados por Beck e colaboradores (1992). As reflexões são devido ao arranjo hexagonal dos tubos de sílica paralelos que compõem a estrutura do material, essas reflexões são denominadas como: (100) sendo o pico mais intenso, seguido frequentemente de dois picos mais fracos e ângulos maiores (110, 200).

No entanto, verifica-se que intensidade dos picos diminuem significativamente após a impregnação, o que indica que os poros foram preenchidos, resultado esse que está de acordo com a diminuição do volume dos poros conforme os valores observados pela análise textural (ver Tabela 5); além disso, essa queda na intensidade não tem a ver com a destruição da organização estrutural hexagonal da MCM-41 após a impregnação, fato esse não observado nos espectros de infravermelho (FTIR).

**Figura 18.** Difratomogramas das amostras de MCM-41 pura e impregnadas (FeCeNa@M, CoCeNa@M, FeCoCeNa@M, FeCoCeK@M e FeCoCe@M).



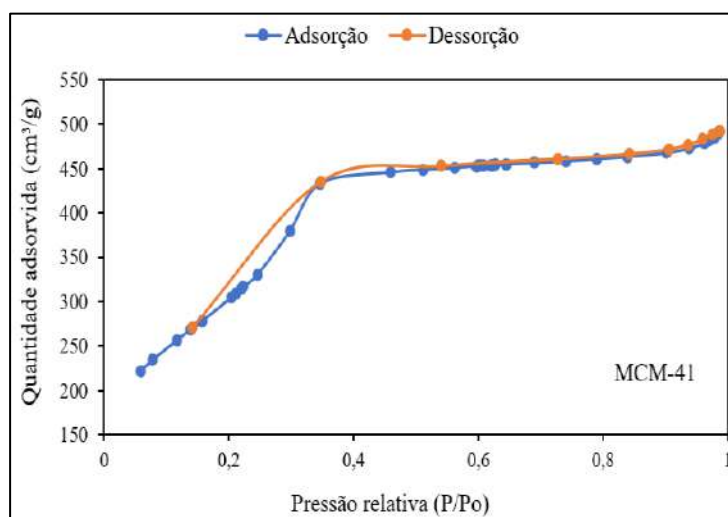
## 5.1.2 Análise textural

Para a análise textural dos catalisadores, foi analisada primeiramente a MCM-41 para identificar a características da sua isoterma de adsorção/dessorção, conforme mostra a Figura 19, em que se observa uma isoterma do tipo IV que é característica de materiais mesoporosos. A isoterma de adsorção-dessorção exibe um *loop* de histerese típico na faixa P/Po de 0,30–0,45 relacionado à condensação capilar dentro de mesoporos simétricos. Já em pressões relativas acima de 0,5, a isoterma mostra uma região de adsorção quase estável. A área de superfície específica da amostra MCM-41 calcinada foi de 1034 m<sup>2</sup>/g, volume de poro de 0,92 cm<sup>3</sup>/g e tamanho de poro de 2,3 nm.

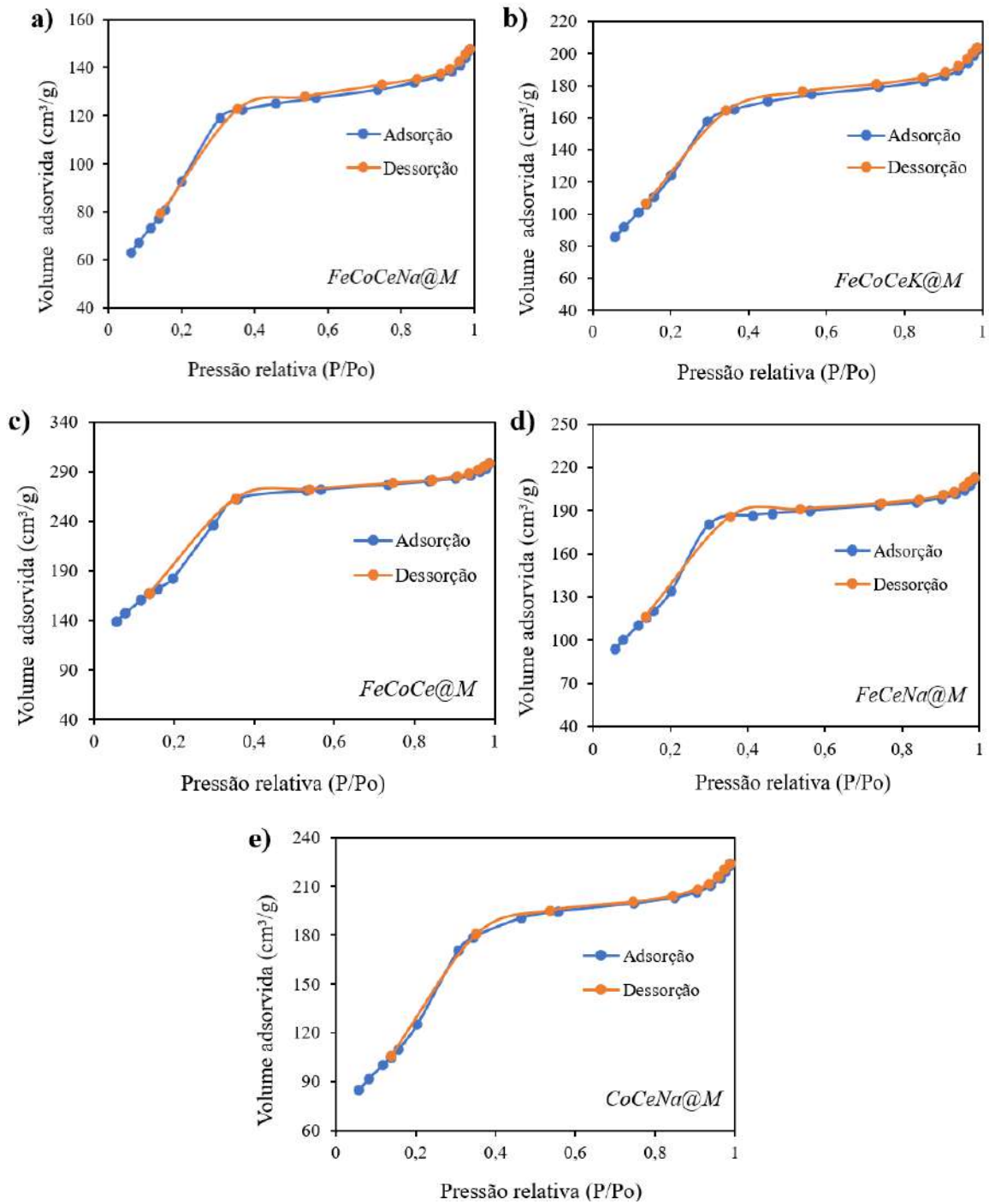
As isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das amostras de MCM-41 impregnadas com pressões P/Po variáveis de 0,05 a 1,00, se encontram na Figura 20; em que se observa que todas as amostras apresentaram isotermas proveniente do tipo IV, característico de material mesoporoso; no entanto, em comparação com a do material puro de MCM-41, mostrou algumas variações distintas, tais como o volume máximo adsorvido, que é menor comparado ao material puro, o que está de acordo com o menor valor de área superficial das amostras impregnadas, conforme mostrado na Tabela 5.

Além disso, é possível se observar uma diminuição do volume de poro de acordo com a diminuição da área, o que pode estar relacionado com o alto teor de metais impregnados na MCM-41, o que resulta num acúmulo de metal nos poros do material mesoporoso, além do contido na superfície, e com isso uma menor adsorção de gás N<sub>2</sub> irá ocorrer nesses poros. Nota-se que o catalisador sem promotor é o que possui maior área superficial e maior volume de poro.

**Figura 19.** Isotherma de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> da MCM-41 calcinada.



**Figura 20.** Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> das amostras de MCM-41 impregnada; a) FeCoCeNa@M, b) FeCoCeK@M, c) FeCoCe@M, d) FeCeNa@M e e) CoCeNa@M.



**Tabela 5.** Análise textural das amostras de MCM-41 impregnadas.

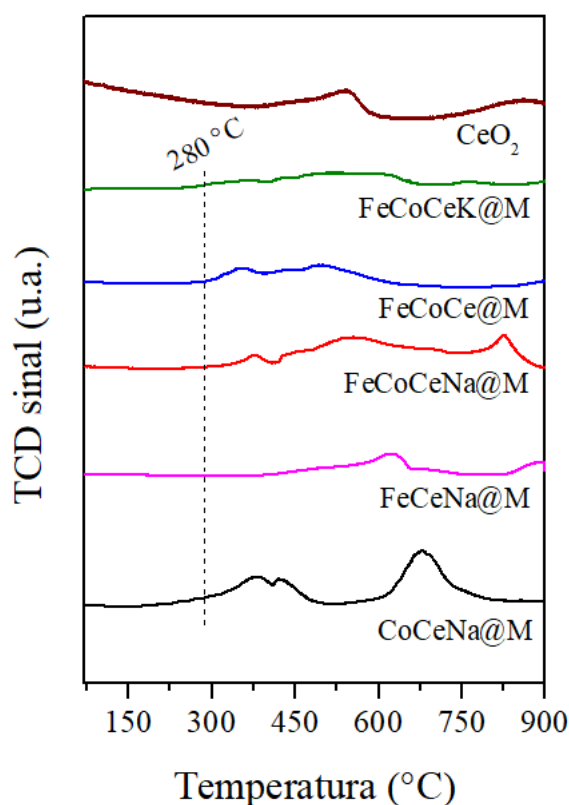
Amostra	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Volume de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	Tamanho de poro (nm) <sup>a</sup>
MCM-41	1034	0,92	2,3
FeCoCeNa@M	351	0,27	2,6
FeCoCeK@M	461	0,38	2,6
FeCoCe@M	665	0,56	2,5
FeCeNa@M	421	0,36	2,6
CoCeNa@M	466	0,39	2,4

<sup>a</sup> BJH adsorção

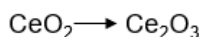
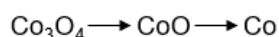
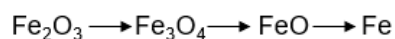
### 5.1.3 Redução a temperatura programada (TPR)

As análises de TPR com H<sub>2</sub> foram utilizadas para a obtenção de resultados e informações sobre a redutibilidade dos óxidos impregnados no suporte MCM-41. A Figura 21 apresenta os perfis de TPR de todas as amostras.

**Figura 21.** Perfil de TPR-H<sub>2</sub> das amostras impregnadas em MCM-41.



A presença de muitos metais no catalisador torna difícil a atribuição dos picos de redução para cada um deles, pela ocorrência de reduções em temperaturas próximas. No entanto, as possíveis reações de redução são:



Não se observa picos de redução referente aos metais alcalinos, pois seus potenciais de redução são substancialmente maiores que o do ferro, cobalto e cério; e os potenciais de redução calculados a partir de um eletrodo de hidrogênio mostram os seguintes valores:  $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$  (-2,71V),  $\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$  (- 2,92V) e  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  (+0,77V) (DA SILVA, 2019). Mesmo não sendo reduzidos, os metais alcalinos alteram consideravelmente a redutibilidade do ferro através da diferença da inibição da adsorção de  $\text{H}_2$  na superfície do catalisador.

Nota-se que o catalisador contendo o promotor de potássio (FeCoCeK@M) e o catalisador CoCeNa@M são os que mostram um perfil que reduz mais facilmente e em menores temperaturas (~280 °C), e isso pode estar relacionado com o seu melhor desempenho catalítico, como verificou-se e está descrito no tópico a seguir.

## 5.2 TESTES CATALÍTICOS

A Tabela 6 a seguir apresenta os resultados de desempenho catalítico para hidrogenação direta de  $\text{CO}_2$  a hidrocarbonetos dos catalisadores suportados em MCM-41. Pode-se observar que a adição do promotor (Na ou K) melhora a atividade catalítica, causando uma maior conversão de  $\text{CO}_2$ . O catalisador contendo potássio mostrou uma maior conversão de  $\text{CO}_2$  e maior seletividade a hidrocarbonetos, sobretudo a  $\text{C}_{2+}$ , e isso já era esperado pois o potássio é conhecido por melhorar a basicidade da superfície e aumentar a seletividade de hidrocarbonetos de cadeia mais longa (RAFATI, WANG e SHAHBAZI, 2015). Não foi observada a formação de olefinas em todos os testes.

Analisando os catalisadores com potássio, verifica-se que pressões mais baixas geraram menos metano e conseqüentemente mais  $\text{C}_{2+}$ , mesmo que a conversão de  $\text{CO}_2$  tenha sido menor. No entanto, o fator mais importante para este trabalho, e levando em consideração ao valor agregado a produtos contendo hidrocarbonetos de cadeia maiores, é a seletividade em hidrocarbonetos leves ( $\text{C}_{2+}$ ).

**Tabela 6.** Desempenho catalítico para hidrogenação direta de  $\text{CO}_2$  a hidrocarbonetos dos catalisadores suportados em MCM-41. Condições de reação: 350 °C, 210 min.

Amostra	Pressão (bar)	Conversão $\text{CO}_2$ (%)	Seletividade CO (%)	Seletividade HC (%)	Distribuição dos HCs (%)	
					$\text{CH}_4$	$\text{C}_{2+}$
FeCoCe@M	40	1	43	54	96	4
FeCoCe@M	60	2	44	56	96	4
FeCoCeNa@M	40	5	36	64	93	7
FeCoCeNa@M	60	4	39	61	93	7
FeCoCeK@M	40	6	34	66	90	10
FeCoCeK@M	60	8	32	68	92	7
CoCeNa@M	40	4	19	81	80	20
FeCeNa@M	40	6	42	58	94	6

Ainda de acordo com os resultados dos testes catalíticos, a reatividade dos catalisadores na reação RWGS foi alta, gerando CO consideravelmente. No entanto, os catalisadores foram mais ativos para a metanação em vez de um catalisador de Fischer-Tropsch (SHI *et al.*, 2018), sobretudo em maiores pressões de CO<sub>2</sub>.

O catalisador contendo apenas cobalto, ou seja, sem ferro (CoCeNa@M) apresentou baixa seletividade a CO (19%) o que está de acordo com o que já foi visto na literatura, em que se sabe que catalisadores contendo basicamente cobalto são quase que inativos para a reação RWGS (VISCONTI *et al.*, 2016). No entanto, foi o que apresentou maior valor de seletividade a hidrocarbonetos (81%), com distribuição a C<sub>2+</sub> de 20%; isto é devido ao fato do cobalto ser muito utilizado na síntese de Fischer-Tropsch para crescer a cadeia dos hidrocarbonetos. Além disso, de acordo com os resultados de TPR-H<sub>2</sub> (Figura 21), este catalisador foi o que apresentou perfil de redução a menor temperatura comparado ao o mesmo catalisador, mas contendo ferro, talvez porque o ferro tenha inibido a redução do CeO<sub>2</sub>, sendo este um importante sítio ativo (básico) na adsorção de CO<sub>2</sub>.

Em trabalho anterior dos autores Bartholomew *et al.* (1984), em que foi realizada a hidrogenação de CO<sub>2</sub> sobre catalisadores de Co e Fe suportados em SiO<sub>2</sub>, observou-se que o catalisador à base de cobalto produziu cerca de 10% de CO e uma quantidade muito pequena (<0,5%) de C<sub>2+</sub>. Já o catalisador à base de ferro produziu mais CO (53%) e a 290 °C e 1 MPa.

Por fim, ainda existe um desafio significativo na reação de hidrogenação direta de CO<sub>2</sub> relacionado ao aumento da reatividade para o crescimento da cadeia e ao combate à formação de metano. Estudos futuros devem ser focados na melhoria das condições reacionais, na busca por condições ótimas, bem como uma otimização nos teores de metais impregnados, ou até mesmo na síntese de novos materiais como suportes.

## 6. CONCLUSÃO

A síntese da peneira molecular MCM-41, foi realizada com sucesso visto que os materiais caracterizados apresentaram características estruturais típicas das peneiras moleculares mesoporosas, como seu alto valor de volume, área e diâmetro dos poros, boa estabilidade térmica e sua estrutura hexagonal ordenada. Essas características foram observadas nas caracterizações realizadas TG, DRX, IV TPR e BET. Os resultados foram semelhantes aos já obtidos na literatura para este tipo de material.

As impregnações com diferentes teores de metais via impregnação úmida, também foram realizadas com sucesso, pois, os resultados obtidos pelas mesmas caracterizações realizadas para a peneira molecular mostraram que o material não perdeu as características provenientes de um material mesoporoso.

Os resultados dos testes catalíticos mostraram que a ausência do promotor faz com que a conversão de CO<sub>2</sub> seja menor, e que a seletividade a hidrocarbonetos também caia, e dentre os diferentes promotores o potássio se apresentou com melhor seletividade e melhor conversão por conta da melhoria da basicidade da superfície e o aumento da seletividade à hidrocarbonetos. Uma comparação entre os catalisadores com somente ou Ferro ou Cobalto, também teve uma diferença potencial entre eles, pois, o cobalto apresenta uma baixa seletividade a CO porém o mesmo atua alongando as cadeias de hidrocarbonetos, sendo assim o mais promissor em futuros estudos e melhorias nas condições das reações, visto que apenas a alteração da pressão foi realizada.

Assim, o estudo se mostrou eficiente para futuras análises e alterações de estudo de condições e otimização da melhor condição de operação.



## 7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

GAO, P., ZHANG, L., LI, S., ZHOU, Z., SUN, Y., Novel Heterogeneous Catalysts for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Liquid Fuels, *ACS Cent. Sci.* 6 (2020) 1657–1670.

MARCINIAK, A., HENRIQUE, F., LIMA, A., ALVES, O., MOREIRA, C., APPEL, L., MOTA, C., What are the preferred CeO<sub>2</sub> exposed planes for the synthesis of dimethyl carbonate? Answers from theory and experiments, *Mol. Catal.* 493 (2020) 111053.

ZHOU, W., CHENG, K., KANG, J., ZHOU, C., SUBRAMANIAN, V., ZHANG, Q., WANG Y., New horizon in C1 chemistry: breaking the selectivity limitation in transformation of syngas and hydrogenation of CO<sub>2</sub> into hydrocarbon chemicals and fuels, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 3193–3228.

MAHMOUDI, H., MAHMOUDI, M., DOUSTDAR, O., JAHANGIRI, H., TSOLAKIS, A., GU, S., WYSZYNSK, M. L., A review of Fischer Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation, *Biofuels Eng.* 2 (2017) 11–31.

CARVALHO, A. Efeitos de promotores no desempenho catalítico do Co suportado em nanofibras de carbono na síntese de Fischer-Tropsch. Dissertação de Mestrado, USP; 2014.

PECHARSKY, V. K., ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2. ed. New York: 2003.

NELE, M.; MORENO, E. L.; ANDRADE, H. M. C. Análise estatística e otimização de perfis de redução termoprogramada (TPR). *Quim. Nova*, v. 29 (4), p. 641-645, 2006.

KUMAR, D., SCHUMACHER, K., DU FRESNE VON HOHENESCHE, C., GRUN, M., UNGER, K.K., MCM-41, MCM-48 and related mesoporous adsorbents: their synthesis and characterization, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 187–188 (2001) 109–116.

KUMAR, P.; SRIVASTAVA, V. C.; GLÄSER, R.; WITH, P.; MISHRA, I. M. Active ceria-calcium oxide catalysts for dimethyl carbonate synthesis by conversion of CO<sub>2</sub>. *Powder Technology*, v. 309, p. 13–21, 2017.

DA SILVA, I.A., MOTA, C.J.A., Conversion of CO<sub>2</sub> to Light Olefins Over Iron-Based Catalysts Supported on Niobium Oxide, *Front. Energy Res.* 7:49 (2019).

ARAÚJO, A.S., JARONIEC, M. Thermogravimetric monitoring of the MCM-41 synthesis, *Thermochimica Acta* 363 (2000) 175-180.

KHALED, R. K., WAHBA, M.A., BADRY, M.D., ZAWRAH, M. F., HEIKA, E. A., Highly ordered pure and indium-incorporated MCM-41 mesoporous adsorbents: synthesis, characterization and evaluation for dye removal, *J. Mater. Sci.* 57 (2022) 4504–4527.

BECK, J.S., VARTULI, J.C., ROTH, W.J., LEONOWICZ, M.E., KRESGE, C.T., SCHMITT, K.D., CHU, C. T. W., OLSON, D. H., SHEPPARD, E.W., MCCULLEN, S., HIGGINS, J. B., SCHLENKER, J. L., Family of mesoporous molecular sieves prepared liquid crystal templates, *Chem. Soc.* 114 (1992) 10834 – 10843.

WEATHERBEE, GORDON D. BARTHOLOMEW, CALVIN H., Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals: IV. Specific activities and selectivities of silica-supported Co, Fe, and Ru. *Journal of catalysis*, v. 87 (2), p. 352-362.

VISCONTI, C. G. et al. CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over Co and Fe-based Fischer-Tropsch catalysts. *Catalysis today*, v. 277, p. 161–170, 2016.

SHI, Z., YANG, H., GAO, P., CHEN, X., LIU, H., ZHONG, L., WANG, H., WEI, W. SUN, Y. Effect of alkali metals on the performance of CoCu/TiO<sub>2</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to long-chain hydrocarbons. **Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 8, p. 1294–1302, 2018.

SILVA, IGOR ALVES. Conversão de CO<sub>2</sub> em olefinas leves sobre catalisadores à base de ferro suportados em óxido de níbio. Tese de doutorado, UFRJ; 2019.

MONTENEGRO, D. L. **Reforma a seco de metano com catalisadores Ni/MCM-41 sintetizados a partir de fontes alternativas de sílica.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 24 jun. 2013.

FRANCO, REGIVÂNIA LIMA DE MENESES. Desenvolvimento de catalisadores de óxidos de metais de transição suportados em MCM-41 para a dessulfurização oxidativa de dibenzotiofeno. Tese de doutorado, UFS; 2013.

CHEN, X. et al. Recent advances in supported metal catalysts and oxide catalysts for the reverse water-gas shift reaction. *Frontiers in chemistry*, v. 8, 2020.

RAFATI, M., WANG, L., SHAHBAZI, A. Effect of silica and alumina promoters on co-precipitated Fe–Cu–K based catalysts for the enhancement of CO<sub>2</sub> utilization during Fischer–Tropsch synthesis, *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization* 12 (2015) 34–42.