Modificação microestrutural do catalisador Cu/ZnO/Al2O3 durante a hidrogenação de CO2 em função da pressão

João Lucas Marques Barros1, Oleksii Kusnetsov2, Carlos Alberto Franchini2, Evaldo José Corat3, Adriana Maria da Silva2\*

1Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – Rod. Washington Luís, 235 – São Carlos (SP) Brasil

*2Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO) – Av. Nossa Sra. Das Graças, 50 – Duque de Caxias (RJ) Brasil*

*3Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) – Av. dos Astronautas, 1758 – São José dos Campos (SP) Brasil*

\*amdasilva@inmetro.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO – A desativação catalítica durante a hidrogenação do CO2 ainda é um desafio a ser superado, apesar de muitos avanços. O sistema mais amplamente utilizado é o catalisador com estrutura do tipo Cu/ZnO/Al2O3 e, no entanto, o comportamento exato dos sítios ativos e sua relação com a estrutura do material não é inteiramente elucidado. Desse modo, este estudo investigou a desativação do catalisador comercial Cu/ZnO/Al2O3 em função da pressão de reação (1, 10, 20 e 30 bar, na temperatura de 250 ºC). Em termos de atividade, a maior pressão promoveu uma maior conversão inicial, como esperado. Entretanto, o catalisador apresentou uma drástica desativação independente da P utilizada, exibindo uma conversão de CO2 (XCO2) de apenas 5 %, ao final de 3 horas de reação. De maneira análoga, o rendimento a metanol acompanhou o aumento de pressão, alcançando um rendimento a metanol de 255 mg de metanol/gcat.h. A caracterização dos catalisadores usados por Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia Raman e indicam uma acentuada modificação estrutural das fases do catalisador, com a formação de fases inativas como aluminato de Cu, segregação de fases componentes do catalisador (ZnO e Al2O3), bem como a sinterização das fases de Cu e/ou Zn. A perda de atividade por depósitos de carbono pode ser excluída a partir de resultados de espectroscopia Raman e análise termogravimétrica (TGA).

*Palavras-chave: hidrogenação do CO2,* Cu/ZnO/Al2O3*, desativação, modificação estrutural*

ABSTRACT – Catalyst deactivation during CO2 hydrogenation is still a challenge to be overcome, despite much progress being made. The most widely used system is the catalyst with the structure Cu/ZnO/Al2O3, however, the exact behavior of active sites and their relationship with the material structure is not entirely elucidated. Hence, this study investigated the deactivation of the commercial Cu/ZnO/Al2O3 as a function of reaction pressure (1, 10, 20 and 30 bar, at temperature of 250 ºC). In terms of activity, higher pressures promoted higher initial conversion, as expected. However, the catalyst presented drastic deactivation regardless of the P used, exhibiting CO2 conversion of only 5 % by the end of 3 h of reaction. Similarly, methanol yield rose with pressure, reaching space-time-yield of 255 mg methanol/gcat.h. Characterization of the spent catalysts by Raman spectroscopy and X-Ray Diffraction (XRD) indicates accentuated structural modification of the catalyst phases, with the formation of inactive phases such as Cu aluminate, segregation of the catalyst components (ZnO and Al2O3), as well as sintering of Cu and/or Zn. The activity loss through carbon deposition may be excluded, from Raman spectroscopy results and thermogravimetric analysis (TGA).

*Keywords: CO2 hydrogenation, Cu/ZnO/Al2O3, deactivation, structural modification*

## Introdução

O cenário global de dependência de combustíveis fósseis, perspectivas de esgotamento das reservas e mudanças climáticas tem impulsionado a busca por fontes alternativas de energia. Dentre essas fontes, a hidrogenação catalítica do CO2 a metanol, éter dimetílico e outros produtos de alto valor agregado se destaca como uma rota promissora (1). Dentre os catalisadores estudados, o sistema Cu/ZnO/Al2O3 (CZA) tem sido amplamente estudado tendo em conta que é a base do catalisador comercial para a produção industrial do metanol a partir do gás de síntese (2).

Embora o sistema CZA venha sendo extensamente estudado, as razões sugeridas para a desativação ainda são controversas. Há que se ressaltar ainda a estrutura única desse catalisador, não podendo ser considerado um catalisador de Cu suportado tendo em conta o alto teor metálico (60-70%), com uma razão Cu/Zn igual a 2 e aproximadamente 10 % de Al2O3.

A perda da atividade do catalisador durante a reação de hidrogenação do CO2 pode resultar de diferentes fatores, dentre eles, pode-se citar a formação contínua de H2O, o que pode afetar a sinterização das fases de Cu bem como o envenenamento dos sítios ácidos de Lewis e deposição de carbono (3,4). Como já se disse, o mecanismo envolvido na desativação do catalisador ainda não é bem elucidado, comprometendo o desenvolvimento de um catalisador efetivo para a formação do metanol e/ou DME.

Portanto, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da pressão de reação de hidrogenação do CO2 a metanol e/ou DME em presença do catalisador CZA, visando um maior entendimento das causas da desativação bem como avaliar a transformação microestrutural do catalisador devido às condições reacionais. As amostras frescas e usadas foram caracterizadas por Difração de raios-X, espectroscopia Raman e análise termogravimétrica (TGA) visando identificar modificações na microestrutura do catalisador e sua relação com a desativação.

## Experimental

*Catalisador*

O catalisador utilizado foi um Cu/ZnO/Al2O3 comercial (Prosint Química S. A.), com composição molar de 0,56; 0,28 e 0,16 de Cu, Zn e Al, respectivamente, a amostra fresca é denotada como CZA. Antes de cada teste, as amostras recebidas em pellets foram moídas até o aspecto de pó. Nenhum outro pré-tratamento foi realizado.

*Testes catalíticos*

O desempenho catalítico foi avaliado em reator leito-fixo de aço inox (i.d. = 1,2 cm). O catalisador CZA foi diluído em SiC (Sigma-Aldrich). Antes dos experimentos, as amostras foram reduzidas sob fluxo de H2 a 300 ºC por 1 h. O sistema foi então resfriado até 250 ºC. Os testes foram realizados usando razão molar de H2/CO2 = 3 (mistura comercial – White Martins). As reações foram realizadas em diferentes pressões, as amostras usadas foram denotadas como CZA-X, onde X é a pressão empregada: 1, 10, 20 e 30 bar. Os produtos gasosos foram analisados online por Cromatógrafo a gás (CG – Clarus 500 Perkin Elmer) equipado com os detectores de condutividade térmica (TCD) e de ionização de chama (FID). Os produtos líquidos foram coletados após os testes e analisador em um CG Clarus 580 (Perkin) usando o detector FID. O desempenho do material foi avaliado em termos de conversão de CO2 (XCO2), rendimento a CO (YCO) e produção de metanol (Space-Time-Yield (STY) em mgMeOH/gcat.h).

*Caracterização*

Modificações na estrutura do catalisador foram avaliadas por Difração de Raios-X (DRX) usando fonte de radiação CuKα no equipamento Panalytical Empyrean, com 2θ = 5 – 90º (passo de 0,02). As micrografias foram coletadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em um TESCAN MIRA 3 equipado com Canhão de Emissão de Campo (FEG), operando a 20 kV, as magnificações usadas foram de 6,67 e 20,00 kx. Os espectros Raman foram obtidos através do equipamento laboram HR Evolution mode (Horiba Scientifica), com comprimento de onda de 514 nm.

## Resultados e Discussão

*Testes catalíticos*

Inicialmente, foi avaliado o efeito da velocidade espacial (GHSV) em 4600 e 2900 h-1 (Tabela 1) sobre a conversão de CO2 (XCO2), rendimento a metanol e DME (YDME). O rendimento a metanol foi avaliado pela razão da massa de metanol formada pela massa de catalisador e o tempo de reação, ou seja, uma uniformização para a comparação com resultados da literatura, o chamado *Space Time Yield (STY)*. Foi avaliado também o rendimento a CO (YCO), formado a partir da reação reversa do deslocamento do gás-água (*reverse water gas shift* – RWGS) indesejada. Na tabela, os valores fora dos parênteses correspondem aos dados obtidos após 3 h de reação, enquanto os valores entre parênteses foram obtidos após o fim do regime transiente (30 min de reação).

**Tabela 1.** Efeito da GHSV sobre o desempenho do catalisador

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **GHSV (h-1)** | **XCO2****(%)** | **STY (mgmeOH/gcat.h)** | **YDME (%)** | **YCO (%)** |
| 4600 | 7 (7) | 52 | 0 | 0 |
| 2900 | 4 (31) | 256 | 0 | < 1 |

\*T = 250 °C e P = 30 bar; tempo de reação = 3 h; os valores em parênteses correspondem ao tempo de 30 minutos de reação.

Claramente, observa-se uma drástica desativação dos catalisadores para ambos os valores de GHSV utilizados, com aproximadamente 5% de conversão de CO2, ao final de 3 horas de reação. Entretanto, a XCO2 foi de 7 % e 31 % para a GHSV de 4600 e 2900 h-1, respectivamente. O decréscimo na GHSV também promoveu a formação de metanol, tendo sido observado também traços de CO. Desse modo, todos os experimentos foram realizados com a GHSV de 2900 h-1, com o intuito de avaliar o efeito da pressão sobre a desativação do catalisador e o STYMeOH, YDME e YCO (Fig. 1).

A Figura 1 apresenta os resultados de ensaios catalíticos em 0,5 h e 3 h de reação. A conversão inicial (XCO2-0,5 h) aumentou continuamente com o aumento da pressão de reação, alcançando ≈ 30% a 30 bar, valor próximo ao de conversão de equilíbrio termodinâmico nas condições estudadas (5). Contudo, após 3 horas de reação a conversão caiu para valores inferiores a 5%, resultado de uma desativação severa. De modo similar, observa-se um aumento contínuo do STYMeOH com o aumento da pressão enquanto o rendimento a YCO se manteve abaixo de 1% para todas as pressões estudadas.



**Figura 1.** Efeito da pressão de reação de hidrogenação do CO2 sobre o desempenho e desativação do catalisador CZA. Parâmetros: T = 250 ºC, GHSV = 2900 h-1, H2/CO2 = 3.

Os resultados obtidos estão de acordo com o princípio de Le Chatelier, haja vista que a reação de formação do metanol procede por meio de uma contração de volume (CO2 + 3H2 ⇔ CH3OH + H2O), sendo, portanto, favorecida a altas pressões. Com relação à formação de CO, oriunda da reação reversa do deslocamento gás-água (CO2 + H2 ⇔ CO + H2O), os resultados também estão em acordo pois a formação do CO é favorecida a temperaturas superiores a 300 ºC. Com relação ao DME, este foi formado em quantidades ínfimas, sendo detectado apenas pelo espectrômetro de massas, o que é também justificável considerando a ausência de um catalisador ácido na reação. É relevante enfatizar que aspectos mecanísticos estão fora do escopo deste estudo, cujo objetivo principal foi o de avaliar a modificação microestrutural irreversível do catalisador sob as condições de reação.

*Caracterização das amostras usadas*

Neste estudo, a caracterização dos catalisadores consistiu em uma ferramenta fundamental. Embora seja uma técnica *bulk*, exibe a vantagem de não modificar o estado de oxidação dos catalisadores, o que pode ocorrer quando se usa técnicas de ultra alto vácuo. Desse modo, o DRX fornece relevantes aspectos relacionados a composição estrutura e seu intercâmbio, com subsequentes modificações. Todos os difratogramas são apresentados com as intensidades normalizadas.

Com relação ao catalisador fresco (Fig. 2), observa-se linhas de difração correspondentes a estrutura lamelar de hidrotalcita (HT), resultante do chamado efeito memória, no qual o CO2 e H2O eliminados durante a calcinação são reincorporados à estrutura (6). O padrão de difração também apresenta linhas de difração correspondentes a γ-Al2O3 e carbono. O carbono é oriundo do grafite utilizado no processo de peletização. Notoriamente, os padrões de difração coletados são complexos, com alto número de reflexões de Bragg, sobrepondo com importantes picos de Cu e/ou Zn, impossibilitando a indexação de todas as fases. Apesar disso, relevantes informações podem ser obtidas a partir dos difratogramas apresentados.



**Figura 2.** Difratograma obtido com a amostra CZA fresca. HT = hidrotalcita (pdf 00.038.0487).

As Figuras 3 e 4 apresentam regiões ampliadas dos difratogramas obtidos com as amostras usadas nas reações sob diferentes pressões, sendo denotadas CZA-X, onde X é a pressão utilizada (1, 10, 20 e 30 bar). Os difratogramas em escala ampliada, compreendendo as regiões de 32° a 40° (Fig. 3) e 40 a 56° (Fig 4.), mostram a presença de linhas de difração associadas ao CuAlO2 (pdf 01.075.2359, 2θ = 37,6 e 31,6°), Cu0 (pdf 01-085-1326, 2θ = 43,2° e 50,3°). Os picos relacionados a Cu0 apresentam um alargamento significativo, podendo abranger também Cu2+ (pdf 01-078-0428) e Cu+1 (01-077-0199). Com relação ao Cu0, observa-se um aumento na intensidade com o aumento da pressão, demonstrando que a coalescência da fase Cu0 é promovida pelo aumento da pressão de reação. Adicionalmente, são observados picos de difração correspondentes ao ZnO (2θ = 34,2°, 31.9° e 54,7°) embora o primeiro pico seja coincidente com o do SiC na amostra CZA-1.



**Figura 3.** Região ampliada entre 32 e 40º dos difratogramas obtidos para as amostras usadas em reação sob pressões entre 1 e 30 bar.

Notadamente, sob o aumento da pressão de reação, o pico em 54,7º sofreu um alargamento, juntamente com a divisão do pico em dois, com máximos em 2θ = 54,5° e 54,7°, evidenciando a coalescência das fases de ZnO. A segregação da Al2O3é demonstrada pelo aparecimento do pico em 2θ = 37,4°. O pico de difração em 2θ = 37,6° corresponde ao CuAlO2 resultante da migração de fases da estrutura Cu/ZnO/Al2O3. A agregação de fases de Cu é corroborada pelo aparecimento de outro pico ao redor de 2θ = 38,7° nos catalisadores CZA-20 e CZA-30, o qual não é bem definido nos difratogramas correspondentes às amostras CZA-20 e CZA-30 e está relacionado ao Cu2+ (pdf 00-041-0254).

De acordo com os resultados de DRX apresentados, conclui-se que houve uma drástica modificação da microestrutura do catalisador, com perdas nos sítios ativos de Cu pela formação de fases inativas como aluminato, segregação e agregação das fases constituintes do catalisador, Cu, ZnO e Al2O3 sob as condições reacionais.

Os resultados de espectroscopia Raman (Fig. 5) estão em acordo com os resultados de DRX, evidenciando, na amostra fresca, bandas associadas a grupos carbonatos (1100, 1400 e 700 cm-1) e a Zn-Al e Cu-Al relativos a estrutura HT em 1050 e 1100 cm-1, respectivamente. A presença de água em associação com grupos carbonatos (OH-O) é evidenciada pela banda em 500 cm-1. O espectro mostra também o aparecimento da banda em 450 cm-1, a qual tem sido correlacionada a vacâncias de oxigênio em ZnO (7).



**Figura 4.** Região ampliada entre 40 e 56º dos difratogramas obtidos para as amostras usadas em reação sob pressões entre 1 e 30 bar.

Os espectros relativos aos catalisadores usados são totalmente distintos da amostra fresca (Figuras 6 e 7), tendo sido observadas bandas relativas à óxidos de Cu, CuO (297 e 634 cm-1), Cu2O (148, 520 e 630 cm-1)(8,9) e ZnO (442 e 495 cm-1) (10). O aparecimento de bandas nos espectros Raman relativas a óxidos de Cu e CuAl2O4 não detectadas nos difratogramas pode ser explicada em termos do limite de detecção, sendo a espectroscopia Raman mais sensível a pequenas quantidades de modos ativos tendo em conta que o espalhamento Raman resulta de vibrações moleculares e de rede (11).



 **Figura 5.** Espectro Raman da amostra fresca Cu/ZnO/Al2O3.

Com relação ao CuAlO2, não foi possível qualquer atribuição devido à sobreposição de picos com as bandas de SiC em 767 cm-1 (Fig. 7). Bandas relativas ao CuO não foram detectadas nos espectros dos catalisadores utilizados em pressões superiores a 1 bar, sendo observados apenas Cu2O, ZnO e CuAl2O4. É importante também enfatizar a ausência de bandas na região entre 1200 e 1600 cm-1, indicando a ausência de depósitos de carbono na estrutura do catalisador. Resultados de TGA (não mostrados) estão em acordo com esses resultados, indicando que a formação de carbono não é a causa principal da desativação observada.



**Figura 6.** Espectro Raman das amostras usadas. Região ampliada entre 100 e 700 cm-1.



**Figura 7.** Espectro Raman das amostras usadas. Região ampliada entre 700 e 1000 cm-1.

A associação dos resultados de DRX com espectroscopia Raman apontam para uma severa modificação microestrutural com o aumento da pressão de reação, incluindo sinterização de fases (Cu e ZnO), segregação da Al2O3, formação de aluminatos e modificação o estado de oxidação do Cu, seguida por sua cristalização. Tais resultados podem ser explicados, em parte, pela alta formação de água como subproduto, favorecendo a cristalização e a formação de aluminatos (12-14). A formação de aluminato também pode ter sido favorecida pelo alto teor de Al2O3.

## Conclusão

Ensaios de hidrogenação de CO2 foram realizados em alta pressão sobre o catalisador Cu/ZnO/Al2O3, os testes indicaram desativação durante 3 h sob fluxo. Análises de Difração de Raios-X e Espectroscopia Raman foram conduzidas nas amostras fresca e usadas para observar modificações estruturais. Os resultados apontam para modificações drásticas na microestrutura do catalisador durante os testes catalíticos, com perda de sítios ativos de Cu pela formação de fases inativas de aluminato de cobre, segregação e sinterização das fases componentes do catalisador Cu, ZnO e Al2O3.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP (18798-2/2018) pelo apoio financeiro e à CAPES (33010013/2020) pela bolsa concedida.

## Referências

1. G. A. Olah, *Angew. Chem. Int.* **2005,** *44,* 2636-2639.
2. J. Niu; H. Liu; Y. Jin; B. Fan; W. Qi; J. Ran, *Int. J. of Hyd. En.* **2022,** *47,* 9183-9200.
3. M. V. Twigg; M.S. Spencer, *App Cat. A. Gen*. **2001**, *212*, 161-174.
4. B. Liang; J. Ma; X. Su; C. Yang; H. Duan; H. Zhou; S. Deng; L. Lin; Y. Huang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 9030-9037.
5. K. Ahmad; S. Upadhyayula, *Env. Prog. Sus. En.* **2019,** *38,* 98-111.
6. S. H. Lima; A. M. S. Forrester; L. A. Palacio; A. C. Faro Jr, *Appl. Cat. A. Gen*. **2014**, *488,* 19-27.
7. S. Kuriakose; B. Satpati; S. Mohapatra, *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2015**, *17*, 25172.
8. A. Singhal; M. R. Pai; R. Rao; K. T. Pillai; I. Lieberwirth, A. K. Tyagi. *Eur. J. Inor. Chem*. **2013**, *14*, 2640-2651.
9. M. Bouchard; D. C. Smith, *Spec. Acta. A. Mol. Bio. Spec*. **2003**, *59*, 2247-2266.
10. M. Šćepanović; M. G. Brojčin; K. Vojisavljević; S. Bernik; T. Srećković, *J. Raman. Spec*. **2009**, *41*, 914-921.
11. S. Li; X. Zhang; P. Zhang; X. Sun; H. Zheng; W. Zhang, *Nano. Res.* **2018**, *13*, 1-7.
12. J. Li; X. Zhan; Y. Zhang; G. Jacobs; T. Das; B. H. Davis, *Appl. Cat. A. Gen.* **2002**, 28, 203-212.
13. G. Jacobs; P. M. Patterson; Y. Zhang; T. Das; J. Li; B. H. Davis, *Appl. Cat. A. Gen.* **2002**, 233, 215-226.
14. D. J. Moodley; A. M. Saib; J. V. Loosdrecht; C. A. Welker-Nieuwoudt; B. H. Sigwebela; J. W. Niemantsverdriet, *Cat. Today.* **2011**, 171, 192-200.