Descrevendo o papel do Al no catalisador de Cu/Zn/Al quando empregado na hidrogenação de CO2 para metanol

Bruna J. S. Bronsato1,2, Guilherme G. Gonzalez2, Priscila da C. Zonetti2, Luciano H. Chagas2, Cesar D. Mendoza1, Eugênio Furtado2, Roberto R. de Avillez1, Lucia G. Appel2\*

1Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 22451-900, Brasil.

2Instituto Nacional de Tecnologia, Rio de Janeiro, RJ, 21081-312, Brasil.

\*lucia.appel@int.gov.br

Resumo/Abstract

RESUMO - Foram preparadas 4 amostras de CuZnAl de diferentes teores de Al, as quais tiveram seu desempenho catalítico avaliado na reação de hidrogenação de CO2 a metanol. Estes catalisadores foram caracterizados por TPD-H2O, TPSR, XPS, DRX e microscopia de transmissão. Além disso, foi realizado cálculos de DFT para compreender o papel do Al no desempenho do catalisador de síntese do metanol. Os resultados mostraram que há uma concentração ótima de Al capaz de promover uma maior concentração de vacâncias de oxigênio e taxa de formação de metanol. Os dados de DRX e XPS, indicaram modificações na rede cristalina do ZnO e também no ambiente químico do Zn quando na presença do Al, respectivamente Dessa forma, é sugerido que o Al na rede do ZnO promove a geração de vacâncias de oxigênio, as quais têm papel chave na formação de metanol a partir do CO2.

*Palavras-chave: Cu/ZnO/Al2O3, metanol, CO2, vacâncias.*

ABSTRACT - Four CuZnAl samples of different Al contents were prepared, which had their catalytic performance evaluated in the reaction of hydrogenation of CO2 to methanol. These catalysts were characterized by TPD-H2O, TPSR, XPS, XRD, and HRTEM. In addition, DFT calculations were performed to understand the role of Al in the performance of the catalyst for methanol synthesis. The results showed that there is an optimal Al concentration capable of promoting higher oxygen vacancy concentration and methanol formation rate. The XRD and XPS data indicated modifications in the ZnO lattice and in the chemical environment of Zn when in the presence of Al, respectively. Thus, it is suggested that Al in the ZnO lattice promotes the generation of oxygen vacancies, which play a key role in the formation of methanol from CO2

*Keywords: Cu/ZnO/Al2O3, methanol, CO2, vacancies*

## Introdução

O catalisador de Cu/Zn/Al (CZA) vem sendo utilizado pela indústria química na síntese de metanol a partir de CO e H2 por décadas (1-3). Atualmente, esses catalisadores são considerados como promissores para a geração de metanol a partir de CO2 (1). Esse sistema apresenta características interessantes, como a forte interação metal suporte (SMSI) entre Cu0 e ZnO. Através da migração de ZnO para a superfície do Cu0, são formadas nanopartículas de diferentes tamanhos e defeitos. Além disso, o Cu2+ pode substituir átomos de Zn na estrutura cristalina de ZnO, gerando vacâncias de oxigênio mais facilmente (4). Também é observada a formação da liga metálica de Cu e Zn na superfície desses catalisadores (2, 5). De acordo com a literatura, dentre os mecanismos que podem estar envolvidos na formação de metanol a partir de CO2, a rota do formiato é indicada como a mais provável para os catalisadores de Cu/ZnO/Al2O3 (6,7). Nessa rota, o CO2 é hidrogenado para formiato, sendo essa considerada uma etapa lenta da reação. O formiato pode ser hidrogenado para o dioxometileno, a partir do qual é formado o formaldeído, que é hidrogenado para espécies metóxi. Por fim, o metóxi gerado é hidrogenado para metanol (7). Embora o CZA seja um catalisador bastante estudado por renomados grupos de pesquisa, ainda não há um consenso na descrição do comportamento de cada componente da sua formulação na síntese do metanol. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é compreender o papel do Al nos catalisadores de Cu/Zn/Al quando utilizados na hidrogenação do CO2 para metanol.

## Experimental

*Preparo dos catalisadores.*

Quatro catalisadores foram preparados a partir do método de co-precipitação com diferentes teores de Al: 0 (CZ), 1,6% at (CZA1), 3,2% at (CZA3), e 5,4% at (CZA5). A metodologia consistiu na adição lenta de uma solução contendo dos sais de nitrato (Cu(NO3)2, Zn(NO3)2, Al(NO3)3) em um bécher com 200ml de água destilada. À medida que a solução de nitratos era adicionada, o pH era ajustado (pH=7,0) pela adição gota a gota de uma solução de Na2CO3 (agente precipitante). Após total adição da solução de nitratos, a suspensão formada foi deixada sob agitação por 48h a temperatura ambiente. A suspensão foi filtrada sob pressão reduzida e o precipitado formado foi lavado com água destilada até se obter pH=7. O sólido azul obtido foi seco em estufa a 110 ºC por uma noite e calcinado a 400ºC/4h sob fluxo de ar sintético (60mlmin‑1). O catalisadores foram nomeados como: CZ (amostra sem Al) CZA-X (onde X= teor de Al wt%) Foram selecionados teores mais baixos de Al, conforme têm sido utilizados, recentemente, por catalisadores comerciais (8)

*Caracterização*

As amostras foram caracterizadas por dessorção a temperatura programada de água (TPD-H2O), reação de superfície a temperatura programada de CO2 e H2 (TPSR CO2/H2), XPS, difração de raios-X (DRX), utilizando o método de refinamento de Rietveld e Microscopia de transmissão.

*Testes catalíticos*

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade PID Microactivity Effi equipada com um reator de tubular de fluxo contínuo (9,1mm de diâmetro). As taxas de reação foram medidas em condições diferenciais. As condições de massa de catalisador, pressão, temperatura foram 50mg, 50bar, 270°C, respectivamente. A razão entre H2/CO2 utilizada foi igual a 3.

*Cálculo Computacional*

Foi realizada uma investigação teórica empregando DFT com o objetivo de avaliar a natureza do sítio ativo do CZA e o mecanismo de formação do metanol. Foi utilizado o funcional PBE, ondas planas e condições periódicas de contorno como implementados no pacote Quantum Espresso (9). O sítio ativo foi simulado através de um cluster de ZnO depositado em uma superfície de Cu(111), como proposto na literatura (10).

## Resultados e Discussão

Os resultados de testes catalíticos (Figura 1) mostram que a presença de Al nos catalisadores de Cu/Zn/Al modifica a taxa de formação de metanol a partir de CO2 e H2. Com o aumento do teor de Al no catalisador, é observado um aumento na taxa de formação de metanol, passando por um máximo em 3,2% (em massa). Um teor de Al superior a 3,2% promoveu uma queda na taxa de formação de metanol.

Foram realizadas análises de caracterização utilizando “reações modelo” como TPSR de CO2/H2 e TPD de H2O a fim de determinar a capacidade de formação de vacâncias de oxigênio. Segundo a literatura, a reação de *water-gas shift* reversa (RWGS) ocorre via mecanismo oxidativo descrito a seguir: primeiramente, CO2 é adsorvido deslocando um dos seus átomos de O para uma vacância aniônica; depois disso, CO é dessorvido; finalmente, H2 regenera as vacâncias de oxigênio, formando H2O. Os resultados de TPSR de CO2/H2 apresentam os espectros de CO e H2O, produtos da reação de RWGS. Portanto, quanto maior a quantidade de CO formado nessa reação, maior o número de vacâncias de oxigênio na superfície do catalisador. A análise de TPD de H2O tem o mesmo objetivo, quantificar as vacâncias de oxigênio na superfície do catalisador. É relatado na literatura que a água pode ser dissociada sobre vacâncias de oxigênio, gerando H2. Isso significa que quanto maior a quantidade de H2 gerada nesta análise, maior a quantidade de vacâncias presentes na superfície do catalisador.

A Figura 1 mostra a relação entre a taxa de formação de metanol, quantidade de CO formado no TPSR de CO2/H2, e H2 gerado no TPD de H2O, com a quantidade de Al nos catalisadores. É interessante notar que os perfis são semelhantes, indicando forte correlação entre estas medidas experimentais para os catalisadores apresentados. Ou seja, com o aumento do teor de Al na composição dos catalisadores até 3,2%, há um aumento do número de vacâncias de oxigênio (observado pelas análises de TPSR de CO2 e H2 e TPD de H2O) e um aumento na taxa de formação de metanol. O catalisador CZA3, apresentou maior formação de CO no TPSR, maior geração de H2 durante o TPD de H2O, além da maior taxa de formação de metanol.



**Figura 1.** Taxa de formação de metanol, H2 gerado durante o TPD-H2O e CO gerado durante o TPSR CO2/H2 sobre a quantidade de Al nos catalisadores.

Portanto, é possível inferir que há uma relação direta entre o número de vacâncias de oxigênio e a performance dos catalisadores para a síntese de metanol a partir de CO2 e H2. Quanto maior foi o número de vacâncias, maior foi a taxa de formação de metanol observada para os catalisadores estudados. Vale ressaltar ainda que a presença de Al parece estar diretamente ligada à formação das vacâncias de oxigênio. A inserção de Al na rede do ZnO, e formação de óxidos misto, por exemplo, é bastante conhecida e é capaz de promover a formação das vacâncias (3). Com o aumento da concentração de Al, é possível que haja também a formação de outras fases como, por exemplo, espinélios. Estas espécies devem se localizar na superfície do catalisador provocando a diminuição da atividade do mesmo (CZA5).

A análise de XPS dos catalisadores oxidados nas regiões do Cu 2p e do Zn 2p (Tabela 1) indicam que não há uma alteração significativa na posição dos picos atribuídos ao Cu2+. Contudo há uma mudança no ambiente químico do Zn2+ quando o Al está presente, sendo verificado um deslocamento de 0,5 eV para menores energias de ligação. Os valores para essa energia de ligação foram 1023,2 (±0,3) eV no catalisador CZ e 1022,7 (±0,3) eV no CZA3.

Tabela 1. Valores de energia de ligação (eV) obtidos na análise de XPS para as amostras de CZ e CZA3 oxidadas.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| amostra | Região Cu 2p/eV | Região Zn 2p/eV |
|  | CuO | Satélite | Satélite | ZnO (2p3/2) |
| CZ | 934,3 | 942,3 | 944,5 | 1023,2 |
| CZA3 | 933,8 | 942,0 | 944,4 | 1022,7 |

 A partir do refinamento de Rietveld dos dados obtidos por DRX foi verificado que há uma contração no volume da célula do ZnO quando o Al está presente (Tabela 2). Isso é um indicativo que o Al foi incorporado pela rede do ZnO, uma vez que o Al3+ (0,53Å) possui o raio iônico menor do que o Zn2+ (0,74Å) o que provoca um efeito de contração na rede cristalina do ZnO, como verificado. Similarmente, os resultados de microscopia de transmissão em alta resolução mostram uma diminuição do espaçamento entre os planos (002) da rede do ZnO, a qual reforça a hipótese da incorporação do Al pela rede desse óxido. A incorporação do Al pelo ZnO levaria à formação de vacâncias na rede do ZnO, conforme verificado pelo TPD-H2O e TPSR.

**Tabela 2.** Volume da célula unitária calculado pelo método de refinamento de Rietveld para os catalisadores CZ e CZA3

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  | CZoxidado | CZ reduzido | CZA3 oxidado | CZA3 reduzido |
|  |  | **Volume da célula/ Å3** |
|  | ZnO | 47.684(8) | 47.693(5) | 47.15(5) | 47.40(3) |
|  | CuO | 81.23(3) | - | 81.07(8) | - |
|  | Cu | - | 47.327(5) | - | 48.23(9) |
|  | Cu | - | - | - | 47.38(3) |
|  | ZnAl2O4 |  |  |  | 493.0(13) |

Os cálculos computacionais confirmam que a substituição de um Zn por Al resulta na formação de uma vacância de oxigênio ativa. Com base nos dados experimentais, assumiu-se que o processo catalítico é iniciado através da interação do CO2 com a vacância ativa. Foram comparados sistemas com e sem Al. Os resultados indicam que a presença de Al e, consequentemente, da vacância associada é essencial na ativação do CO2 e nas etapas subsequentes de hidrogenação até metanol. Os cálculos sugerem esse processo ocorre preferencialmente com a formação de: (i) formato (OHCO); (ii) ácido fórmico (OHCOH), (iii) hidroximetóxi (OH2COH) e (iv), finalmente, metanol (O + H3COH). A hidrogenação do O restante libera H2O deixando o sítio livre para um novo ciclo.

Alguns autores sugerem que o principal papel das vacâncias de oxigênio na síntese do metanol é na etapa de adsorção de CO2 (11). Porém, estudos recentes como este mostram que as vacâncias de oxigênio podem ser sítios importantes na estabilização de intermediários e contribuir para a diminuição da energia de ativação da reação (12).

## Conclusões

Neste trabalho, foi observado que há um valor ótimo de concentração de Al em catalisadores de Cu/ZnO, capaz de promover a formação de uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio na superfície destes catalisadores e, consequentemente, um aumento na taxa de formação de metanol a partir de CO2 e H2. Estes resultados sugerem ainda que o papel do Al não é somente estabilizar termicamente o catalisador, mas também favorecer a geração de vacâncias de oxigênio, as quais são importantes promover a hidrogenação do CO2 para metanol.

## Agradecimentos

Agradecemos à Capes e FAPERJ pelo suporte financeiro.

## Referências

1. Mota, N., Guil-Lopez, R., Pawelec, B. G., et al. *RSC advances*, **2018**, *8*(37), 20619-20629.
2. Behrens, M., Zander, S., Kurr, P., et al. *R*. *J. Am. Chem. Soc*. **2013**, *135*, 6061–6068.
3. Narkhede, N., Zheng, H., Zhang, H., et al. *ChemCatChem,* **2020**, *12*(22), 5697-5709.
4. H. Metiu, S. Chrétien, Z. Hu, B. Li, X. Sun. *J. Phys. Chem C.* **2012,** *116(19),* 10439–10450
5. Gonzalez, G. G., Zonetti, P. C., Silveira, E. B., et al. *Journal of Catalysis*, **2019***, 380*, 343-351.
6. Kunkes, E. L., Studt, F., Abild-Pedersen, F., Schlögl, R., & Behrens, M. *Journal of Catalysis*, **2015**, *328*, 43-48.
7. Zhong, J., Yang, X., Wu, Z., Liang, B., Huang, Y., Zhang, T. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(5). 1385-1413.
8. Kang, S. H., Bae, J. W., Jun, K. W., et al. U.S. Patent and Trademark Office. U.S. Patent Nº. 8,623,927. **2014.**
9. Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., et al. *Journal of physics: Condensed matter*, **2009,** *21(39)*, 395502.
10. Reichenbach, T., Walter, M., Moseler, M., et al. (2019). *The Journal of Physical Chemistry C*, **2019**, *123(51),* 30903-30916
11. Heenemann, M., Millet, M. M., Girgsdies, F., et al. *ACS catalysis*, **2020**, *10 (10),* 5672.
12. Chen, H., Cui, H., Lv, Y., et al. *Fuel*, **2022**, *314*, 123035.