Catalisadores de Ni-Mn-Al obtidos a partir de HDL na metanação do CO2

Joana M. P. F. Silva1\*, Fatima M. Z. Zotin, Maria do Carmo Rangel3, Arnaldo C. Faro Jr. 2, Luz A. Palacio Santos1

1Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, CEP:20550-900, Rio de Janeiro, Brasil

\*Email: polycarpojm@hotmail.com

*2Instituto de Química, Universidade Federal de Rio de Janeiro, Av. Athos da Silveira Ramos, 149 Bloco A, CEP: 21941-909, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*

*3Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, 9500, CEP: 90650-001, Porto Alegre - RS, Brasil*

Resumo/Abstract

RESUMO – Hidróxidos duplos lamelares (HDL) foram sintetizados por coprecipitação. Foram estudados os efeitos do pH (6,5 ou 8), da composição molar dos metais (Ni:Mn:Al = 4:0:1, 3:1:1 e 2:2:1), e do teor de carbonato (CO3 /(Ni+Mn+Al) = 0,24 e 0,10) nas suas propriedades físico-químicas. Após a calcinação, os óxidos gerados foram avaliados na catálise da hidrogenação de CO2. As amostras foram caracterizadas por DRX, ICP-OES, BET, TPR e TPD-CO2. O pH 8 foi ideal para a precipitação de todos os metais, enquanto o incremento do teor de Mn e o excesso de carbonato promoveram um maior teor de impurezas (MnCO3). Além disso, o Mn agiu como promotor textural, facilitou a redução dos metais e aumentou o teor de sítios básicos, resultando numa maior atividade catalítica a 225 °C. No entanto, há uma quantidade ótima de Mn para observar este efeito; acima de 6 % de Mn a conversão diminuiu. Em altas temperaturas (>400 °C), a reação reversa do deslocamento gás-água, que concorre com a metanação pelo CO2 ­e H2, foi inibida nos sólidos com os teores mais elevados de Mn (>40 %).

*Palavras-chave: Hidrotalcitas, HDL, Ni-Mn-Al, Metanação, Hidrogenação CO2*

ABSTRACT – Layered double hydroxides (LDH) were obtained by coprecipitation. The effects on their physico-chemical properties of pH (6.5 or 8), molar proportion of the metals (Ni:Mn:Al = 4:0:1 3:1:1 e 2:2:1) and carbonate content (CO3 /(Ni+Mn+Al) = 0.24 e 0.10) were evaluated. After calcination the generated oxides were evaluated in catalyzing CO2 hydrogenation. The samples were characterized by XRD, ICP-OES, BET, CO2-TPD and TPR analysis. The pH 8 was ideal for precipitation of all metals, while the increase of Mn content and the excess of carbonate promoted larger formation of impurities (MnCO3). In addition, Mn acted as a textural promoter, facilitated metal reduction and increased the content of basic sites, resulting in an improvement in catalytic activity at 225°C. However, there is an optimal amount of Mn to see this effect; above 6 % Mn the conversion decreased. At high temperatures (>400 °C), reverse water gas shift reaction, which competes with methanation for CO2 and H2 was inhibited in solids with higher Mn contents (>40 %).

*Keywords: Hydrotalcites, LDH, Ni-Mn-Al, Methanation, CO2 Hydrogenation*

## Introdução

As elevadas emissões de gás carbônico, conhecidas como uma das principais causadoras do efeito estufa, preocupam a sociedade pelo aumento do aquecimento global, que já causa grandes desastres ambientais em todo o mundo. Isto, impulsiona a busca por tecnologias sustentáveis e circulares que mitiguem estas emissões, por exemplo, a captura de CO2 para utilizá-lo como reagente na formação de metanol, hidrocarbonetos e combustíveis (1,2). Além disso, pode-se obter gás natural sintético (CH4), GNS, através da reação de hidrogenação catalítica à pressão atmosférica, seguindo a reação de Sabatier(3).

CO2(g) + 4H2(g) ↔ CH4(g) + 2H2O(g), ΔH° = -146 kJ mol-1

A produção de GNS tem ganhado atenção pois é um combustível com elevada densidade de energia, facilmente estocável e transportado via gasodutos já existentes. Além disto, é um processo sustentável e circular, já que o hidrogénio pode ser obtido por eletrólise da água, usando uma fonte energética limpa (solar ou eólica). A combustão completa do GNS (CH4) dá origem a um dos reagentes (CO2). Outra vantagem é que ele é visto como um processo com alto potencial de escalonamento (3).

Tradicionalmente, as reações de hidrogenação, como a de Sabatier, são realizadas por catalisadores contendo metais nobres que apresentam conversões próximas a 100 % (4). No entanto, a busca por catalisadores isentos destes metais tem sido uma demanda econômica e ambiental, o que impulsiona o desenvolvimento de catalisadores alternativos baseados em metais de transição (5). Estes podem ser suportados ou atuarem na forma mássica (6) e costumam apresentar conversões variadas, entre 50 e 97 % (6,7). Entretanto, eles podem sofrer perda de atividade por sinterização, deposição de carbono, ocorrência de reação concorrente, como a reversa do deslocamento gás-água (favorecida em altas temperaturas) e limitações termodinâmicas, o que leva à busca por catalisadores estáveis termicamente e com elevada atividade em baixas temperaturas (3,8). Outra importante variável na performance catalítica é a basicidade, pois o mecanismo de reação inicia-se com a ativação do CO2 ao se adsorver sobre os sítios básicos (9).

Pelos motivos citados acima, os HDL têm sido bastante estudados nesta reação, já que ao serem calcinados, esses sólidos dão origem a óxidos mistos com elevada área específica, basicidade e estabilidade térmica. Os HDL possuem a fórmula geral M2+1-x M3+x(OH-)2 An-x/n.mH2O, onde M2+ e M3+ correspondem a cátions divalentes e trivalentes, respectivamente; An- a um ânion de compensação de carga n- e x é o teor de metais trivalentes (10).

Considerando que o níquel apresenta alta atividade nesta reação (11), o alumínio age como promotor térmico e textural (12) e o manganês aumenta a capacidade de adsorver CO2 nos óxidos mistos (3,13), foram preparados HDL contendo Ni, Al e Mn com o objetivo de avaliar a influência da composição nas propriedades físico-químicas dos materiais e no desempenho catalítico na reação de metanação do CO2.

## Experimental

*Síntese dos materiais*

Os HDL foram sintetizados pelo método da coprecipitação a pH constante (6,5 ± 0,1 ou 8 ± 0,1), seguindo a metodologia adaptada de Lima (14). O controle do pH foi realizado com a adição alternada de soluções ácidas e básicas (50mL cada) em um reator contendo 200 mL de água deionizada a 70 ºC. A solução ácida continha os metais (Ni, Mn e Al) enquanto a básica tinha o hidróxido e o carbonato de amônio. Ao final da adição das soluções, os materiais foram imediatamente recuperados. Foram definidas a concentração metálica (Ni+Mn+Al) em 0,08 M, volume de reação 0,3 L, razão molar OH/(Ni+Mn+Al) = 2,2 e CO3/(Ni+Mn+Al) = 0,24 (excesso de CO3) ou 0,10 (relação estequiométrica). Os sais metálicos foram pesados respeitando-se as seguintes proporções: Ni/Al = 4, 3 ou 2 e Mn/Al = 2, 1 ou 0. Os HDL foram denominados como NiXMnYAl-H, onde X e Y são as razões molares Ni/Al e Mn/Al, respectivamente; H identifica o pH de síntese e “e” foi acrescentado na amostra com razão de carbonato estequiométrica.

A calcinação dos HDL a 400 °C por 3 h a 10 °C min− 1 deu origem aos óxidos mistos. O catalisador final foi obtido através da redução dos óxidos mistos, realizada *in situ* sob fluxo de hidrogênio (50 mL min− 1), 10 °C min− 1 até 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 h. As nomenclaturas dos materiais calcinados e reduzidos foram iguais às dos HDL acrescidos dos índices “c” e “r”, respectivamente.

*Caracterização dos materiais*

Com um difratômetro de pós Bruker D8 Advance, radiação CuKα (λ = 1,54056 Å) foram obtidos os padrões de difração de raios X dos precursores e óxidos.

A análise elementar dos óxidos mistos foi realizada em um espectrômetro ótico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), marca Spectro, modelo Arcos.

A área específica dos óxidos mistos foi determinada pelo método BET via adsorção/dessorção de N2, usando um instrumento Micromeritics ASAP modelo 2020 no intervalo de pressão relativa de 0,05 a 1,0. O pré-tratamento constou do aquecimento a 300 °C sob vácuo até atingir pressões inferiores a 10 μm Hg.

A redução à temperatura programada (TPR) e a dessorção de CO2 à temperatura programada (TPD – CO2) foram realizadas usando equipamento Micromeritics Autochem II modelo 2920 acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolo PFEIFFER OMNI Star GSD320. Na TPR, as amostras foram pré-tratadas em atmosfera de argônio (50 mL min− 1) com aquecimento (300 °C e 10 °C min− 1) por 1 h e 30 min. A redução foi realizada sob vazão de 50 mL min−1 de H2/Ar (10 % v/v) e aquecimento de 10 °C min−1, desde a temperatura ambiente (T amb) até 500 ° C, mantida nesta temperatura por 1 h. Foi acompanhado o íon H2 com m/z = 2 Th. No TPD-CO2, os óxidos mistos foram pré-tratados em atmosfera de He (50 mL min− 1) a 130 °C por 1 h e 30 min e aquecimento de 10 °C min− 1; reduzidos sob fluxo de 50 mL min−1 de H2/Ar (10 % v/v), aquecimento de 10 °C min−1 até 500 °C e isoterma de 1 h e retorno à temperatura ambiente. Em seguida foi realizada a purga do H2 sob fluxo de He (50 mL min−1) e demais condições iguais à da redução. A adsorção do CO2:He (5 % v/v) foi realizada à temperatura ambiente por 30 min, com uma vazão de 30 mL min− 1. Por fim, a dessorção do CO2 foi conduzida com fluxo de He (50 mL min−1) em duas etapas: primeiro por 30 min a temperatura ambiente e segundo, com aquecimento até 500 °C, 20 °C min− 1 e isoterma de 1 h. Foi acompanhado o íon CO2 com m/z = 44 Th.

*Teste Catalítico*

A unidade catalítica de metanação do CO2 é composta por um forno vertical com controle de temperatura PID, onde é fixado um reator de quartzo tipo “U”. Na saída da unidade está acoplado um cromatógrafo Agilent 7890A. Antes dos testes, os óxidos (HDL calcinados) foram reduzidos *in situ* com H2 (50 mL min-1) a 10 °C min-1 até 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Os testes foram realizados com 50 mg dos óxidos mistos, diluídos em SiC (proporção 1:3), fluxo da mistura gasosa (composição molar CO2:H2:He = 10:40:50) de 25 mL min-1, velocidade espacial igual a 500 mL min-1 g-1, aquecimento de 5 °C min-1 até 500 °C seguido de isoterma de 1 h ou até 225 °C (baixa conversão) e isoterma de 4 h. A conversão e a seletividade ao CH4 (SCH4) foram calculadas com as fórmulas (1) e (2), em que (CO2)f, (CH4) e (CO) são as concentrações dos compostos após a reação e (CO2)i é a concentração inicial, obtida ao passar pelo reator em temperatura ambiente.

(1)

(2)

Resultados e Discussão

1. *Precursores*
   1. *Composição Química*

Os resultados da análise de ICP-OES dos óxidos mistos são mostrados na Tabela 1. As razões molares são consideradas iguais às dos precursores, já que não há sublimação dos metais (Ni, Mn e Al) durante a calcinação.

**Tabela 1.** Composição elementar dos precursores

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Catalisador** | **Fração molar** | | | **Razão molar** | | |
| **Ni** | **Mn** | **Al** | **Ni/Ala** | **Mn/Alb** | |
| **Ni4Al-c** | 0,72 | 0 | 0,28 | 2,57 | 0 | |
| **Ni3MnAl-pH6.5-c** | 0,69 | 0,06 | 0,25 | 2,76 | 0,24 | |
| **Ni3MnAl-pH8-c** | 0,60 | 0,19 | 0,21 | 2,86 | 0,90 | |
| **Ni2Mn2Al-pH8-c** | 0,40 | 0,41 | 0,19 | 2,10 | 2,16 | |
| **Ni2Mn2Al-pH8-e-c** | 0,42 | 0,40 | 0,18 | 2,33 | 2,22 | |
| a Valores nominais de Ni/Al para Ni3MnAl, Ni2Mn2Al e Ni4Al são 3,0, 2,0 e 4,0, respectivamente; b Valores nominais de Mn/Al para Ni3MnAl e Ni2Mn2Al são 1,0 e 2,0, respectivamente. | | | | | |  |

Os resultados indicaram que a precipitação do Mn foi fortemente influenciada pelo pH, uma vez que a síntese realizada em pH 6,5 apresentou apenas 24 % do Mn esperado (Mn/Al teórico = 1). Os valores experimentais de Ni/Al e Mn/Al próximo dos nominais indicam que pH 8 foi ideal para precipitar todos os elementos.

* 1. *Análise Estrutural*

Nos difratogramas de raios X dos precursores (Figura 1), identificaram-se picos característicos do mineral takovita (PDF#15-0087), um HDL de Ni-Al, cuja fórmula é (Ni6Al2(OH)16)(CO3).4H2O, mostrando que de fato uma fase de HDL de NiAl-CO3 foi obtida. Os sólidos obtidos em pH 8 e excesso de CO3 (Ni3MnAl-pH8, Ni2Mn2Al-pH8) exibiram adicionalmente a fase rodocrosita (PDF#86-0172), um mineral com fórmula MnCO3, considerada impureza no sólido obtido. Os padrões foram obtidos no banco de dados Powder Diffraction File (PDF). Em trabalho anterior (12), identificou-se que, apesar do Mn estar na solução como Mn2+, ele pode precipitar tanto como Mn2+ quanto Mn3+.Metais trivalentes estão diretamente associados às cargas positivas das lamelas; logo o excesso destes elementos causa proximidades destas cargas que se repelem e instabilizam a estrutura provocando a segregação de fases (10).

O aumento da intensidade dos picos associados a essa impureza indica que houve um incremento no teor de MnCO3 com o aumento do teor de Mn nos sólidos (15). A ausência de picos atribuídos ao MnCO3 em condição estequiométrica (Ni2Mn2Al-pH8-e), que tem composição similar ao Ni2Mn2Al-pH8, sugere que o excesso de CO3 foi determinante para a formação dessa impureza.



**Figura 1.** Difratogramas dos precursores e dos padrões takovita (PDF#15-0087) e rodocrosita (PDF#86-0172)

1. *Óxidos mistos e materiais reduzidos*
   1. *Análise estrutural*

A Figura 2 apresenta os DRX dos óxidos mistos e dos padrões NiO (PDF #047-1049) e MnO2 (PDF #030-0820). Todos os difratogramas apresentam picos característicos do óxido de níquel e, nas amostras oriundas dos precursores que apresentaram segregação de fases, também é detectado, em 2θ ≈ 56°, um pico que corresponde ao pico principal da fase MnO2, indicando que o MnCO3 se decompôs gerando MnO2. Na parte superior da figura pode-se visualizar um zoom desta região. É possível a presença do espinélio NiAl2O4 (PDF #010-0339) nas amostras trimetálicas com maior conteúdo de Mn.



**Figura 2.** Difratogramas dos óxidos mistos e dos padrões NiO (PDF#47-1049), MnO2 (PDF#30-0820) e NiAl2O4 (PDF#10-0339)

O deslocamento do pico em 2θ ≈ 63 ° para maior ângulo (evidenciado pela linha tracejada) indica que houve a contração do parâmetro *a* da célula unitária (ver Tabela 2) resultante da substituição de Ni2+ por íons menores como, por exemplo, o Al3+, Mn3+ ou Mn4+ cujos raios iônicos são 0,690, 0,535, 0,645 e 0,530Å, respectivamente (16), acarretando a formação de óxidos mistos.

**Tabela 2.** Parâmetro cristalográfico (*a*), tamanho médio dos cristalitos (Lc) e área específica (S).

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Óxidos mistos** | ***a*** a  **(Å)** | ***Lc***b  **(nm)** | **S**c  **(m² g-1)** |
| **Ni4Al-pH6,5-c** | 4,16 | 4,5 | 164 |
| **Ni3MnAl-pH6,5-c** | 4,15 | 3,4 | 171 |
| **Ni3MnAl-pH8-c** | 4,14 | 3,1 | 194 |
| **Ni2Mn2Al-pH8-c** | 4,13 | 2,8 | 160 |
| **Ni2Mn2Al-pH8-e-c** | 4,13 | 2,4 | 180 |
| a Parâmetro *a* foi obtido com a reflexão *002*; b Tamanho de cristalito foi calculado usando a equação de Scherrer (17) e a reflexão *002* (pico principal); cÁrea específica obtida pelométodo BET. | | | |

Em trabalho anterior, o Ni(NO3)2 comercial foi calcinado nas mesmas condição deste trabalho, gerando o óxido monometálico (NiO) com tamanho de cristalito (Lc) igual a 21,9 nm (18). Ao comparar os resultados deste trabalho com o óxido monometálico (NiO), observou-se que a inserção de Al reduziu o tamanho médio dos cristalitos em 85 % e a inserção de Mn no óxido bimetálico (Ni-Al) diminuiu o tamanho dos cristalitos em mais 18 %. No caso dos óxidos trimetálicos, o tamanho pode ser afetado pela presença da fase MnO2, cujos picos se sobrepõem aos do NiO.

* 1. *Análise textural*

As áreas específicas estão apresentadas na Tabela 2. Ao comparar os valores do óxido monometálico (7,6 m² g-1), obtido como citado acima (18), com os bimetálicos e trimetálicos, identificou-se que, tanto o alumínio, quanto o manganês agiram como promotores texturais, aumentando a área específica em mais de 21 vezes com a inserção de Al no bimetálico e em mais 18 % com a entrada do Mn. Outros autores também relataram o aumento da área específica dos óxidos mistos quando acrescentaram Al ou Mn (14,19).

* 1. *Redutibilidade*

A Figura 3 apresenta os perfis de TPR dos óxidos mistos contendo Ni, Mn e Al e dos monometálicos NiO (18) e MnO (óxido comercial). Destes elementos, apenas o Ni e o Mn são redutíveis nas condições da análise.

Os perfis apresentaram até três estágios de redução e são formados por picos e ombros, o que sugere a presença de diferentes tipos de interações dos metais no sólido. O primeiro estágio ocorreu abaixo de 350 ºC, o segundo em torno de 370 °C e o último a 500 ºC. Segundo a literatura, nos óxidos puros, a redução do Mn4+ para Mn3+ ocorre abaixo de 300 ºC e do Mn3+ para Mn2+ entre 300 e 500 ºC (20). Dentro desta última faixa de temperatura também pode haver a redução do Ni2+ para Ni0 (21).



**Figura 3.** PerfisTPR-H2 dos óxidos mistos e de óxidos monometálicos (NiO e MnO2)

No óxido misto sem Mn (Ni4Al-pH6,5-c) a redução do Ni ocorreu em etapa única e em temperatura superior àquela do NiO, o que sugere que os íons Ni2+ estão mais dispersos, confirmando os resultados cristalográficos que mostraram que as partículas do Ni4Al-pH6,5-c foram menores que aquelas do NiO, e interagem fortemente com Al, dificultando a redução do material. Os catalisadores Ni3MnAl-pH6,5-c e Ni2Mn2Al-pH8-e-c, apresentam duas regiões de redução, uma abaixo de 350 °C e outra em 500°C. O terceiro evento foi resultante da redução das amostras com MnO2 (Ni3MnAl-pH8-c e Ni2Mn2Al-pH8-c), onde acontece a redução em torno de 380 ºC, que pode ser proveniente da redução do MnO2, uma vez que a redução desta fase ocorre em torno de 390 °C, como visto no perfil do MnO2 comercial.

O surgimento de picos/ombros abaixo de 300 ºC indica que a inserção do Mn favoreceu a redução dos óxidos mistos. Outros autores também observaram este fenômeno (14,19). O aumento da área dos picos nesta região com o incremento do Mn sugere que o material seja formado predominantemente por Mn4+, já que os picos de redução abaixo desta temperatura podem estar associados à redução do Mn4+ ao Mn3+.

* 1. *Basicidade*

A basicidade dos catalisadores foi investigada com TPD-CO2 cujos perfis de evolução de CO2 estão ilustrados na Figura 4. As linhas tracejadas indicam o início da dessorção do CO2 quimissorvido e o início da isoterma a 500 °C.

Todos os perfis apresentam dois estágios de evolução de CO2, um abaixo de 100 °C, atribuído a adsorção em sítios fracamente básicos, e outro em torno de 215 °C, oriundos dos sítios básicos de força moderada. De acordo com a literatura, o pico próximo a 115 °C tem origem na dessorção do CO2 adsorvido sobre OH- e/ou óxidos metálicos, enquanto aqueles em torno de 180 °C seriam os adsorvidos sobre partículas de Ni. Os picos em temperaturas mais altas (T > 220 °C) corresponderiam a CO2 adsorvido sobre os sítios básicos de força moderada (13). A Tabela 3 mostra a quantificação da adsorção de CO2,por meio da qual confirmou-se que, de forma geral, a inserção do Mn resultou no incremento de sítios básicos, exceto no catalisador Ni3MnAl-pH6,5-r. Xiao *et al* e Vrijburg *et al.* (3,13) também observaram a relação direta entre a basicidade e quantidade de manganês nos catalisadores.



**Figura 4.** Perfis TPD-CO2 dos catalisadores.

**Tabela 3.** Capacidade de adsorção de CO2 e conversão média do CO2 a 225 °C.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| **Catalisador** | **CO2a**  **(mol kg-1)** | **b (%)** | **Fração molar Mnc** |
| **Ni4Al- pH6.5-r** | 1,0 | 14 | 0 |
| **Ni3MnAl-pH6.5-r** | 0,7 | 40 | 0,06 |
| **Ni3MnAl-pH8-r** | 1,3 | 35 | 0,19 |
| **Ni2Mn2Al-pH8-r** | 1,9 | 25 | 0,41 |
| **Ni2Mn2Al-pH8-e-r** | 2.0 | 20 | 0,40 |

a CO2 quimissovido no TPD-CO2; b Conversão média de CO2 a CH4 a 225 °C; c Mn/Ni+Mn+Al obtidos por ICP-OES.

1. *Catalisadores*
   1. *Testes Catalíticos*

A Figura 5 mostra os resultados dos testes catalíticos (conversão do CO2 e seletividade a metano) realizados até 500 ºC com patamar de 1 h ou até 225 °C com patamar de 4 h (apenas conversão) e a curva de equilíbrio termodinâmico (obtida através da minimização da energia de Gibbs usando o *software* Aspen Plus). A linha tracejada marca o início dos patamares.

No teste até 500 ºC (Figura 5a), a conversão foi observada a partir de 150 °C, atingindo o máximo (X ≈ 80 %) em torno de 350 °C, seguida de uma queda devido às limitações termodinâmicas e estabilização em 500 °C (X ≈ 58 %) causada pelo início da isoterma. A similaridade das conversões a partir de 400 °C, durante o regime transiente de temperatura, deve-se à proximidade ao equilíbrio termodinâmico.

Além disto, o aumento da temperatura favorece o equilíbrio de reações endotérmicas, tais como a reversa do deslocamento gás-água*,* que compete pelo CO2 e H2 para formar CO e H2O (8), reduzindo a seletividade a metano (até 85 %), como ilustrada na Figura 5b. Foi observado também que os catalisadores com maiores teores de Mn (Ni2Mn2Al-pH8-r e Ni2Mn2Al-pH8-e-r) inibiram a formação de CO, mantendo a seletividade a CH4 em 100 % mesmo acima de 400 °C. Vargas et al. associaram o aumento da seletividade a CH4 em altas temperaturas à interface do metal/MnO (5). Vale lembrar que a reação de Sabatier é exotérmica, portanto, o aumento de temperatura diminui a conversão de equilíbrio. Assim, é essencial trabalhar em temperaturas ótimas para favorecer a cinética, mas sem diminuir demasiadamente a conversão de equilíbrio. Os resultados dos testes até 500 ºC mostram que essa temperatura ótima deve ser inferior a 400 ºC.



**Figura 5.** Resultados dos testes catalíticos:(a) conversão de CO2 até 500 ºC e conversão de equilíbrio (b) seletividade a metano até 500 °C; (c) conversão de CO2 até 225°C**.**

Os testes a 225 ºC, condição distante do equilíbrio termodinâmico, foram realizados a fim de distinguir os desempenhos catalíticos (ver Figura 5c). Os resultados mostram que todos os catalisadores se mantiveram ativos após 4 h de reação. Estes testes possibilitaram uma melhor avaliação das performances catalíticas e a determinação da conversão média em estado estacionário, conforme apresentado na Tabela 3.

Destes resultados, identificou-se que o Mn agiu como um promotor catalítico, aumentando a conversão de 14 para 40 %, como visto na Tabela 3. Nesta reação, normalmente, o aumento da atividade catalítica é atribuído ao incremento da redutibilidade do material e da basicidade, pois estas propriedades acarretam numa maior capacidade de adsorção e ativação do CO2 (3,6,13). No presente trabalho, estas propriedades foram otimizadas com o aumento do teor de Mn.

Apesar de terem sido observados os mesmos efeitos promocionais citados na literatura, neste trabalho, o catalisador mais efetivo não foi aquele com maior basicidade nem o mais reduzido. Através dos resultados catalíticos, identificou-se que há uma quantidade ótima de Mn, uma vez que o aumento do teor de Mn (acrescentado na Tabela 3 para facilitar a comparação) resultou numa piora do desempenho catalítico (queda de 40 até 20 %). Vale lembrar que o Mn substituiu o Ni no sólido; logo um aumento do teor Mn acarreta numa menor quantidade de Ni (fase ativa). Isto pode ser um dos motivos que provocaram a redução da conversão catalítica com o aumento do teor de Mn.

Quanto à influência do teor de carbonato na síntese do precursor de mesma composição, notou-se que o precursor obtido em excesso de carbonato gerou um sólido (Ni2Mn2Al-pH8-r) ligeiramente mais ativo que o catalisador obtido em condições estequiométricas (Ni2Mn2Al-pH8-e-r).

## Conclusões

Os HDL de NiMnAl foram sintetizados com sucesso, porém apenas o pH 8 foi adequado para a precipitação total dos metais. O excesso de carbonato e o aumento do teor de Mn resultaram em precursores com segregação de fases (HDL + impureza (MnCO3)) que, ao serem calcinados geraram óxidos mistos com estruturas similares àquelas do NiO, MnO2 e NiAl2O4.

O Mn promoveu o aumento de área específica e de redutibilidade dos óxidos mistos, além da basicidade, resultando no aumento da atividade dos catalisadores. Sua promoção na atividade foi máxima com 6 % de Mn ( = 40 %), reduzida à metade quando o teor de Mn chegou a 40% ( = 20%). Ainda assim, este valor foi maior que a conversão do material sem Mn ( = 14 %). Além disto, o elevado teor de Mn inibiu a formação de CO, oriundo da reação indesejada (reversa do deslocamento de CO por vapor d’agua), que é favorecida em altas temperaturas, resultando numa seletividade ao CH4 de 100 % a 500 °C.

Portanto, foi mostrado que o HDL de NiMnAl oferece uma abordagem promissora para obter catalisadores de metais de transição com alto desempenho. O Mn é um importante promotor na reação de metanação do CO2.

## Agradecimentos

À INOVUERJ pela bolsa QUALITEC. Ao Laboratório de Catálise Heterogênea do IQ, na UFRJ, pelas análises de BET. Aos Laboratórios: LCPMA pelas análises de TPR, TPD-CO2 e os testes catalíticos e ao LMDRX pelas análises de DRX, do IQ, ambos na UERJ.

## Referências

1. X. Fang *et al.*, *J. CO2 Util*., **2019**, 29, 57–64.
2. S. Saeidi *et al.*, *Int. J. Hydrog. Energy*, **2019**, 44, 28586-602.
3. W. Vrijburg *et al.*, *ACS Catal*., **2019**, 9, 7823–39.
4. E. Moioli *et al*, *React. Chem. Eng.*, **2019**, 4 100−111.
5. G. Varga *et al.*, *J. Catal.*, **2020**, 386, 70–80.
6. J. Liu *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 63976–83.
7. M.J. Kim *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2020**, 45, 24595–603.
8. K. Stangeland *et al.*, *Energy Procedia*,**2017**, 105, 2022–2027.
9. Q. Pan *et al.*, *Catal. Commun* , **2014**, 45 74–78.
10. F. Cavani *et al.*, *Catal. Today*, **1991**, 11, 173–301.
11. S. Rönsch *et al.*, *Fuel*, 2016, 16, 6276–296.
12. J. Silva et al., in anais 5° Encontro Regional de Catálise, Rio de Janeiro, 2023.
13. X. Xiao *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2021**, 46 33107–33119.
14. S.H. Lima, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
15. G. Will, in Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data, Springer, Berlin, **2006**.
16. B. Shannon, *Acta Crystallogr*, **1976**, v. 32, p. 751-767.
17. P. Scherrer, in Kolloidchemie Ein Lehrbuch, Springer, Berlin, **1912**.
18. J. Silva et al., in anais 21° Congresso Brasileiro de Catálise, 2021.
19. H. Blanco *et al*. *Appl. Catal. A: General,* **2019**, 579, 65-74.
20. D. Aguileira *et al.* *Appl. Catal. B*, **2011**, 104, 144-150.
21. D. Lopes *et al*., *Appl. Catal. B Environ*.*,* **2018**, 237, 327–338.