Aplicação de catalisadores oriundos de HDL para a valorização do CO2

Luciano H Chagas1\*, Samara S. Montani2 e João C. S. Soares2

1Divisão de Catálise, Biocatálise e Processos Químicos, Instituto Nacional de Tecnologia, Av. Venezuela, 82, sl. 518, Saúde, Rio de Janeiro, RJ, CEP 20081-312, Brasil.

2PPGEQ, Instituto de Química, UERJ, Rua S. Francisco Xavier, 524, Maracanã, Rio de Janeiro, RJ, CEP 20550-900, Brasil.

\**luciano.honorato@int.gov.br*

Resumo/Abstract

RESUMO - Este trabalho tem por objetivo avaliar a atividade catalítica de óxidos mistos oriundos de hidróxidos duplos lamelares (HDL), contendo níquel e/ou cobalto, na reação de valorização do CO2 para obter CH4 ou CO. Foram avaliados catalisadores contendo as seguintes composições: NiAl (59 % NiO e 41 % Al2O3), NiCo (29,5 % NiO, 29,5 % CoO e 41 % Al2O3) e CoAl (59 % CoO e 41 % Al2O3). As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de fisissorção de N2, difração de raios X, redução a temperatura programada (TPR-H2), dessorção de CO2 a temperatura programada (TPD-CO2) e reação superficial à temperatura programada (TPSR). Dentre os catalisadores analisados, a amostra NiAl obteve melhor desempenho na reação de hidrogenação do CO2 obtendo 100 % de seletividade em CH4 até 500 ºC.

*Palavras-chave: HDL, hidrogenação do CO2, RWGS.*

ABSTRACT - This work aims to evaluate the catalytic activity of mixed oxides derived from lamellar double hydroxides (LDH), containing nickel and/or cobalt, in CO2 valorization reaction to obtain CH4 or CO. The catalysts containing the following compositions were evaluated: NiAl (59 % NiO and 41 % Al2O3), NiCo (29,5 % NiO, 29,5 % CoO and 41 % Al2O3), and CoAl (59 % CoO and 41 % Al2O3). The samples were characterized by the N2 physisorption, X-ray diffraction, temperature programmed reduction (H2-TPR), temperature programmed of CO2 desorption (CO2-TPD), and temperature programmed surface reaction (TPSR). Among the analyzed catalysts, the NiAl sample reached the best performance in CO2 hydrogenation reaction, reaching 100 % selectivity to CH4 at 500 °C.

*Keywords: LDH, CO2 hydrogenation, RWGS*

RESUMO - Este trabalho tem por objetivo avaliar a atividade catalítica de óxidos mistos oriundos de hidróxidos duplos lamelares (HDL), contendo níquel e/ou cobalto, na reação de valorização do CO2 para obter CH4 ou CO. Foram avaliados catalisadores contendo as seguintes composições: NiAl (59 % NiO e 41 % Al2O3), NiCo (29,5 % NiO, 29,5 % CoO e 41 % Al2O3) e CoAl (59 % CoO e 41 % Al2O3). As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de fisissorção de N2, difração de raios X, redução a temperatura programada (TPR-H2), dessorção de CO2 a temperatura programada (TPD-CO2) e reação superficial à temperatura programada (TPSR). Dentre os catalisadores analisados, a amostra NiAl obteve melhor desempenho na reação de hidrogenação do CO2 obtendo 100 % de seletividade em CH4 até 500 ºC.

*Palavras-chave: HDL, hidrogenação do CO2, RWGS.*

ABSTRACT - This work aims to evaluate the catalytic activity of mixed oxides derived from lamellar double hydroxides (LDH), containing nickel and/or cobalt, in CO2 valorization reaction to obtain CH4 or CO. The catalysts containing the following compositions were evaluated: NiAl (59 % NiO and 41 % Al2O3), NiCo (29,5 % NiO, 29,5 % CoO and 41 % Al2O3), and CoAl (59 % CoO and 41 % Al2O3). The samples were characterized by the N2 physisorption, X-ray diffraction, temperature programmed reduction (H2-TPR), temperature programmed of CO2 desorption (CO2-TPD), and temperature programmed surface reaction (TPSR). Among the analyzed catalysts, the NiAl sample reached the best performance in CO2 hydrogenation reaction, reaching 100 % selectivity to CH4 at 500 °C.

*Keywords: LDH, CO2 hydrogenation, RWGS*

## Introdução

Grande parte do metano (CH4) utilizado industrialmente provém de fontes não renováveis, portanto maneiras de diversificar as matérias-primas para além de tais fontes, além de aprimorar os processos catalíticos atuais, é fundamental para que a síntese do CH4 se torne viável dos pontos de vista técnico e econômico. Com o crescente apelo ambiental nos tempos atuais, a captura do dióxido de carbono (CO2) e a sua transformação em produtos químicos com alto valor agregado, como o monóxido de carbono (CO) e o CH4, é de fundamental importância para o desenvolvimento sustentável (1,3).

Em determinadas condições a hidrogenação catalítica do CO2 tem como produtos principais metano e água. A reação é favorecida em baixa temperatura, tipicamente entre 200 – 400 ºC, tendo como principal característica ser uma reação exotérmica. No entanto, devido às limitações cinéticas, é necessário o uso de catalisadores adequados para que a reação ocorra. Tais catalisadores devem apresentar elevada atividade catalítica e seletividade em CH4, caso esse seja o produto pretendido, principalmente em baixas temperaturas, para que não sejam favorecidas as reações competitivas (4-7).

Existem duas rotas possíveis para metanação a partir do CO2. A primeira é a chamada reação de Sabatier (Eq.1), na qual o CO2 reage com H2, e a segunda consiste inicialmente na reação *reverse water-gas shift* (RWGS) (Eq.2), que produz o CO através da hidrogenação do CO2 e em seguida é realizada a metanação do CO (Eq.3), ambas na presença de catalisadores. Abaixo seguem as equações que representam tais reações (5,7).

CO2 + 4H2 ↔ CH4 + H2O ΔH0298 = -165kJ/mol Eq.1

CO2 + H2 ↔ CO + H2O ΔH0298 = 41kJ/mol Eq.2

CO + 3H2 ↔ CH4 + H2O ΔH0298 = 206kJ/mol Eq.3

Diferentes metais podem compor catalisadores com o objetivo de serem utilizados na reação de hidrogenação do CO2 para metanação (7,8). No entanto, destacam-se catalisadores a base de níquel como sendo altamente seletivos em CH4 em baixa temperatura (9-12).

Destacam-se também, estudos relacionados à influência do suporte (natureza e interações com o metal) e ao método de preparo, que têm permitido obter catalisadores mais eficientes (5,8,9). A impregnação úmida, a coprecipitação e a troca iônica são as técnicas amplamente utilizadas para a síntese catalisadores para esta reação (9,13).

Diferentes metais, tais como Ni, Co, Cu, Fe, Ru vêm sendo utilizados na reação RWGS (11,14-16). No presente trabalho, catalisadores bi e trimetálicos, contendo Al e Ni e/ou Co, foram preparados por síntese hidrotérmica, formando inicialmente hidróxidos duplos lamelares (HDL), que foram posteriormente calcinados para a geração de óxidos mistos avaliados na reação de hidrogenação do CO2 a CH4 e CO.

## Experimental

*Síntese dos catalisadores.*

A síntese dos catalisadores foi realizada utilizando um método similar ao seguido por Benito e colaboradores (17), por hidrólise de ureia para formação dos HDL. Onde, cerca de 100 mL de uma solução contendo 0,625 mol/ Ldos sais metálicos, com relação molar M2+/Al3+ igual a 2 (onde M = Ni e/ou Co), foi misturada a 300 mL de uma solução 6,25 mol L-1 de ureia e colocada em uma autoclave em uma estufa. A mistura foi aquecida a 120 °C durante 24 h. O precipitado foi filtrado e lavado com água destilada até pH neutro. O sólido foi seco a 120 °C durante 16 h. As amostras foram denominadas NiCo, CoAl e NiAl, então os materiais foram calcinados em mufla a 500 ºC por 3 horas.

*Caracterização dos catalisadores*

Para a caracterização textural das amostras foi utilizado o equipamento ASAP 2420 da Micromeritics. As áreas específicas foram obtidas através do método BET com adsorção de N2 a -196 ºC. Foram analisados os catalisadores calcinados, sendo as amostras previamente secas sob vácuo, a 300 ºC, por 24 h.

Análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Bruker D8, na região de 2θ entre 15º e 70º, usando radiação Cu Kα.

As análises de redução a temperatura programada foram realizadas usando um equipamento Autochem 2920 da Micromeritics, equipado com um detector de condutividade térmica. As análises de redução a temperatura programada (TPR-H2) consistiram, primeiramente, de pré-tratamento com fluxo de argônio (50 mL/min) da temperatura ambiente até 150 ºC, por 1 hora. Após esfriar até temperatura ambiente sob fluxo de argônio, foi iniciada a TPR com uma mistura redutora H2/Ar (10 % v/v), 50 mL/min, com taxa de aquecimento de 10 ºC/min até 800 ºC.

Os perfis de dessorção a temperatura programada (TPD-CO2) foram obtidos após redução dos catalisadores com H2, e posterior adsorção com mistura contendo 5 % de CO2 em He a temperatura ambiente num equipamento Autochem 2920 Micromeritics, com os catalisadores previamente reduzidos com H2. O TPD foi realizado utilizando He (50 mL/min) e taxa de 20 ºC/min, da temperatura ambiente até 800 ºC.

As análises de reação superficial a temperatura programada (TPSR) também foram obtidos no equipamento Autochem 2920 da Micromeritics. Após as amostras serem secas e reduzidas, foi realizada a adsorção com mistura contendo 5 % de CO2 em He a temperatura ambiente por 30 minutos, com posterior purga com He por mais 30 min. O experimento de TPSR foi realizado utilizando fluxo de uma mistura contendo 25 % (v/v) de H2 em He (80 mL/min) e taxa de 20 ºC/min, da temperatura ambiente até 700 ºC, permanecendo por 30 min nesta temperatura. As massas analisadas foram: m/z = 15 (CH4), m/z = 18 (H2O), m/z = 44 (CO2) e m/z = 28 (CO), sendo desta última já descontada a contribuição a m/z = 44 do CO2.

*Avaliação catalítica*

Os testes foram realizados em um reator de leito fixo, utilizando carbeto de silício na proporção mássica de 1:1 com o objetivo de minimizar a formação de pontos quentes no interior do reator.

Antes do início da avaliação catalítica foi realizado um pré-tratamento em fluxo de H2, a 500 ºC por 1 h, a fim de reduzir o catalisador. A unidade de avaliação catalítica é constituída por um reator de vidro pirex tipo “tubo em U”, um forno vertical com controle de temperatura PID e cromatógrafo Agilent 7890A. A avaliação catalítica foi realizada ao longo de uma rampa de temperatura de 5 ºC/min desde a temperatura ambiente até 500 ºC. A reação de conversão do CO2 foi avaliada empregando-se uma mistura contendo 10 % CO2 e 40 % de H2 (balanço em He). A vazão em todos os testes foi mantida em 25 mL/min e a velocidade espacial em 30000 mL/(gh).

A conversão do CO2, seletividade e rendimento em CO e/ou CH4 foram calculados de acordo com as expressões:

Conversão (%) = (mols CO2 reagido / mols CO2 inicial) x 100

Seletividade (%) = mols CO ou CH4 / (mols CO + mols CH4) x 100

Rendimento (%) = (Conversão x Seletividade) x 100

## Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os difratogramas dos catalisadores calcinados. Nota-se a presença de picos de reflexão relativos à formação dos espinélios de CoAl2O4 (PDF 82 – 2249) e NiAl2O4 (PDF 82 – 2249) nas amostras contendo cobalto (CoAl), e cobalto e níquel (NiCo), respectivamente. Esses picos podem ser atribuídos a uma estrutura de espinélio cúbico com grupo espacial *Fd3m*, e estão de acordo com dados reportados na literatura por vários autores (18-20). Já o catalisador NiAl apresentou picos de difração referentes a fase do NiO (PDF 75 – 0197).



**Figura 1**. DRX dos catalisadores calcinados NiAl, CoAl e NiCo.

A Figura 2 mostra os perfis de TPR-H2 de todos os catalisadores. O catalisador NiAl apresentou perfil de redução relativo às espécies de níquel que interagem fortemente com o Al2O3 (21). O grau de redução foi calculado com base na quantidade de consumo de H2 entre 200 e 800 ºC, e este catalisador apresentou 100 % de redução, referente a redução do NiO + H2 → Ni0 + H2O, indicando que a síntese foi realizada com a composição esperada de metal. Em relação aos catalisadores contendo cobalto, há uma dificuldade de interpretar os resultados de TPR, visto que ambos os metais podem reduzir em uma mesma faixa de temperatura. Geralmente, o Co3O4 é reduzido em atmosfera de H2 em duas etapas. A primeira etapa é a redução de Co3O4 + H2 → 3CoO + H2O (200 - 300 ºC) e a segunda etapa é a redução de CoO + H2 → Co0 + H2O (250 - 500 ºC) (18). Quanto aos picos largos na faixa de 400 - 800 ºC, correspondem à redução de espécies de cobalto de superfície que interagem com a estrutura do espinélio CoAl2O4. Ocorre também redução do cobalto presente no espinélio. No entanto, essa redução ocorre em temperatura mais elevada (> 800 ºC) devido às fortes interações do tipo Al–O–Co desta fase (22). Já o catalisador NiCo apresentou um consumo intermediário entre a redução das diferentes espécies de Ni e Co presentes no catalisador, e são apresentados na Tabela 1.



**Figura 2.** TPR-H2 dos catalisadores calcinados NiAl, CoAl e NiCo.

São apresentados também na Tabela 1 os resultados de área específica para os catalisadores calcinados, onde observa-se diminuição na área específica quando o cobalto é adicionado na estrutura do catalisador. Estes resultados são similares aos obtidos por outros autores (23,24).

**Tabela 1.** Resultados de TPR-H2, TPD-CO2 (número de sítios básicos) e área específica (método BET).

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Catalisador | TPR (mmol/g) | Área BET (m²/g) | TPD-CO2 (μmols CO2/g) |
| NiAl | 7,9 | 221 | 126 |
| NiCo | 12,2 | 119 | 74 |
| CoAl | 10,4 | 95 | 47 |

Os resultados de TPD-CO2 apresentados na Tabela 1 e na Figura 3 podem ser empregados para investigar a capacidade de adsorção e a força dos sítios básicos dos catalisadores. Os perfis apresentados na Figura 3 são similares quanto a força de adsorção de CO2, que podem ser definidas como fracas e moderadas. No entanto, a quantidade de CO2 adsorvida é maior para o catalisador NiAl, indicando maior número de sítios básicos neste catalisador. Ainda, observa-se que a densidade desses sítios básicos diminui com a inserção de cobalto na seguinte ordem: NiAl > NiCo > CoAl. Segundo a literatura (4,25), a maior quantidade de sítios básicos, em baixa temperatura, favorece a metanação do CO2.



**Figura 3.** TPD-CO2 dos catalisadores calcinados NiAl, CoAl e NiCo.

Os resultados de TPSR são apresentados na Figura 4. Os perfis correspondem às massas m/z = 15 (CH4), m/z = 18 (H2O), m/z = 44 (CO2) e m/z = 28 (CO).

F:\UERJ\CBCAT_2023\Figura_TPSR.tif

**Figura 4.** TPSR dos catalisadores calcinados NiAl, CoAl e NiCo.

Pode-se observar que a água apresenta dois picos de dessorção, o primeiro entre 200 e 400 ºC e o segundo acima de 400 ºC. Esse resultado sugere que a dessorção do CH4, que ocorre em menor temperatura (200 - 300 ºC) é favorecida em relação a água. Os resultados estão em acordo com o perfil de TPD-CO2 que mostra que o catalisador NiAl, que adsorve mais CO2, produz mais CH4 e H2O na TPSR. Em todos os casos, não foi observado a formação de CO, sugerindo que a formação de CO, além de ocorrer em alta temperatura, não ocorre com facilidade na superfície do catalisador.

Os resultados dos testes catalíticos são apresentados na Figura 5 (a e b). Conforme observa-se na Figura 5a, o catalisador NiAl apresenta melhor desempenho catalítico, atingindo 75% de conversão em 372 ºC. Observa-se também que o aumento da temperatura de reação promove a desativação do catalisador. Segundo a literatura (13), esse fenômeno pode ser explicado do ponto de vista termodinâmico. Devido à natureza altamente exotérmica da reação de metanação, ocorre a geração de calor excessivo que resultará em superaquecimento e consequente inativação do catalisador. Outra possibilidade para explicar a desativação é a formação de carbono na superfície do catalisador (13). Kown et al. (26) sugerem que a formação da fase de espinélio e perda das propriedades texturais como área específica, pode contribuir para a diminuição da atividade catalítica da reação de hidrogenação do CO2.



**Figura 5.** Testes catalíticos: a) Conversão x Temperatura; b) Seletividade x Temperatura.

Embora a inserção de cobalto tenha diminuído a atividade catalítica, o catalisador CoAl começa a desativar em temperaturas mais elevadas (440 ºC) em relação aos catalisadores NiAl e NiCo (372 ºC). Os resultados de seletividade (Figura 5b) mostram que os catalisadores apresentam predominantemente formação de CH4. No entanto, com a inserção de cobalto ocorre em menor proporção a formação de CO em baixa temperatura para o catalisador CoAl. Já o catalisador NiCo começa a formar CO em temperatura mais elevada (> 400 ºC). Esses resultados sugerem que a formação de CO é favorecida pela presença de cobalto no catalisador, e em alta temperatura.

As taxas de reação, utilizadas para determinação da energia de ativação aparente, foram medidas sob condições diferenciais entre 200 e 290 ºC, com objetivo de deixar a conversão de CO2 em 10%. Os resultados são apresentados na Figura 6, e mostram a seguinte ordem de desempenho catalítico: NiAl > NiCo > CoAl, com ajustes de coeficientes de correlação de 0,996, 0,986 e 0,997, respectivamente.



**Figura 6.** Determinação da energia de ativação aparente para os catalisadores. Realizado em isoconversão de CO2 (10 %).

Testes de estabilidade foram realizados a 300 ºC e velocidade espacial em 30000 mL/(gh), e os resultados são apresentados Figura 7. Nota-se que os catalisadores são bastante estáveis à 300 ºC. A seletividade em metano nesta temperatura foi de 93 % para o catalisador CoAl e de 100 % para o NiAl e NiCo ao longo de todo o teste catalítico.

**Figura 7**. Teste de estabilidade térmica para os catalisadores NiAl, CoAl e NiCo. Condições: 30000 mL(gh)-1 e 300 ºC.

## Conclusões

Os catalisadores contendo cobalto, oriundos de HDL, apresentaram fases referentes aos aluminatos de níquel e/ou cobalto. Já o catalisador sem cobalto apresentou basicamente a fase de NiO, conforme observado por DRX. Este catalisador também apresentou melhor desempenho

catalítico, com rendimento máximo de 75 % em CH4. Ainda, os resultados sugerem que a inserção de cobalto na estrutura do catalisador favorece a formação de CO, indicando sítios distintos para formação de CO ou CH4 na reação de hidrogenação do CO2. No entanto, técnicas complementares devem ser aplicadas com o objetivo de explicar este fenômeno nos catalisadores.

## Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer ao LCPMA/UERJ pelas análises de DRX, TPD-CO2 TPSR e testes catalíticos realizados e à equipe técnica do Lacat/INT pela análise de BET.

## Referências

1. C. Graves, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, K.S. Lackner, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2011**, *15* 1–23.

2. E. V. Kondratenko, G. Mul, J. Baltrusaitis, G.O. Larrazábal, J. Pérez-Ramírez, *Energy Environ. Sci.*, **2013**, *6*, 3112–3135.

3. M. González-Castaño, B. Dorneanu, H. Arellano-García, *React. Chem. Eng.*, **2021**, *6*, 954–976.

4. M. Younas, L. Loong Kong, M.J.K. Bashir, H. Nadeem, A. Shehzad, S. Sethupathi, *Energy and Fuels*, **2016**, *30*, 8815–8831.

5. P. Frontera, A. Macario, A. Malara, V. Modafferi, M.C. Mascolo, S. Candamano, F. Crea, P. Antonucci, *Funct. Mater. Lett.*, **2018**, *11*, 1–4.

6. N.D.M. Ridzuan, M.S. Shaharun, M.A. Anawar, I. Ud-Din, *Catalysts*, **2022**, *12*, 469 - 490.

7. C.H. Tan, S. Nomanbhay, A.H. Shamsuddin, Y.K. Park, H. Hernández-Cocoletzi, P.L. Show*, Front. Energy Res.*, **2022**, *9*, 1–7.

8. E.S. Gnanakumar, N. Chandran, I. V. Kozhevnikov, A. Grau-Atienza, E. V. Ramos Fernández, A. Sepulveda-Escribano, N.R. Shiju, *Chem. Eng. Sci*., **2019**, *194*, 2–9.

9. S. Tada, T. Shimizu, H. Kameyama, T. Haneda, R. Kikuchi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2012**, *37*, 5527–5531.

10. R. Zhou, N. Rui, Z. Fan, C. jun Liu, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2016**,*41*, 22017–22025.

11. G. Garbarino, C. Wang, T. Cavattoni, E. Finocchio, P. Riani, M. Flytzani-Stephanopoulos, G. Busca, *Appl. Catal. B Environ.*, **2019**, *248*, 286–297.

12. V. Tongnan, Y. Ait-Lahcen, C. Wongsartsai, C. Khajonvittayakul, N. Siri-Nguan, N. Laosiripojana, U.W. Hartley, *Catalysts*, **2021**, *11*, 1224 - 1240.

13. F.W. Chang, M.T. Tsay, S.P. Liang, *Appl. Catal. A Gen.*, **2001**, *209*, 217–227.

14. D. Zagoraios, C. Panaritis, A. Krassakopoulou, E.A. Baranova, A. Katsaounis, C.G. Vayenas, *Appl. Catal. B Environ.*, **2020**, *276*, 119148 - 119162.

15. L. Yang, L. Pastor-Pérez, J.J. Villora-Pico, S. Gu, A. Sepúlveda-Escribano, T.R. Reina, *Appl. Catal. A Gen.*, **2020**, *593*, 117442 - 117451.

16. E. Le Saché, L. Pastor-Pérez, B.J. Haycock, J.J. Villora-Picó, A. Sepúlveda-Escribano, T.R. Reina, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2020**, *8*, 4614–4622.

17. P. Benito, F.M. Labajos, V. Rives, *Cryst. Growth Des*., **2006**, *6*, 1961–1966.

18. J.K. Han, L.T. Jia, B. Hou, D.B. Li, Y. Liu, Y.C. Liu, R.H. Xuebao *J. Fuel Chem. Technol.*, **2015**, *43*, 846–851.

19. M.M.H. Al-Marzooqee, I.A.D. Al-Hydary, S.J.I. Al-Mohana, *Int. J. Appl. Eng. Res.*, **2017**, *12*, 14818–14827.

20. T. Tangcharoen, J. T-Thienprasert, C. Kongmark, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 29 (2018) 8995–9006.

21. X. Cai, X. Dong, W. Lin, *J. Nat. Gas Chem.*, **2008**, *17*, 98–102.

22. P. Arnoldy, J.A.M. van den Heijkant, V.H.J. de Beer, J.A. Moulijn, *Appl. Catal*., **1986**, *23*, 81–99.

23. S. Guo, L. Zhang, M. Chen, F. Ahmad, H. Fida, H. Zhang, *Catalysts*, **2022**, *12*,1–14.

24. S.V. Moghaddam, M. Rezaei, F. Meshkani, *Energy Technol*., **2020**, *8*,1–10.

25. L. He, Q. Lin, Y. Liu, Y. Huang, *J. Energy Chem.*, **2014**, *23*, 587–592.

26. B.C. Kwon, N.K. Park, M. Kang, D. Kang, M.W. Seo, D. Lee, S.G. Jeon, H.J. Ryu, *Korean J. Chem. Eng.*, **2021**, *38*, 1188–1196.