

Avaliação do catalisador de Ni-Ce/Al₂O₃ na conversão de CO₂ em CO via rWGS

Marcos F. A. Maciel*, Gabriel J. S. Silva¹, Felipe F. Barbosa¹, Ellen K. L. de Moraes¹, Douglas Soares dos Santos², André Fonseca³, Juan Alberto Chavez Ruiz⁴, Fabíola C. Carvalho⁴, Livia N. Cavalcanti¹, Amanda D. Gondim¹

¹Núcleo de Pesquisa Djalma Ribeiro da Silva (NUPPRAR), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal-RN, 59.078-970, Brasil. Contato: marcos.maciel.118@ufrn.edu.br

²Petrogal Brasil SA, Av. República do Chile, 330 - Centro, Rio de Janeiro - RJ, 20031-170, Brasil

³Galp Energia, Portugal, Avenida da Índia, 8 Lisboa, 1349-065, Portugal

⁴Laboratório de Hidrogênio e Combustíveis Avançados (H2CA), Instituto SENAI de Inovação e Energias Renováveis (ISI-ER), Natal-RN, 59.064-164, Brasil

Resumo/Abstract

RESUMO - O presente trabalho avalia o desempenho catalítico de um material à base de óxidos mistos de Ni, Al e Ce (NiAlCe), desenvolvido para a reação de deslocamento reverso da água (rWGS). O catalisador foi sintetizado e caracterizado por difração de raios X (DRX), adsorção de N₂ (BET) e redução da temperatura programada com H₂ (TPR-H₂), visando elucidar suas propriedades estruturais, texturais e redox. Os testes catalíticos foram realizados em temperaturas entre 550 e 750

°C, tendo sido observado um aumento expressivo na conversão de CO₂, que passou de 41% a 550 °C para 66,9% a 750 °C. Paralelamente, a seletividade para CO passou de 18% para 43% com o aumento da temperatura, enquanto que na metanação — reação concorrente — essa seletividade caiu de 24% para apenas 2% na melhor condição avaliada. Esses resultados indicam que o catalisador NiAlCe apresenta desempenho promissor na reação de rWGS, combinando uma alta conversão de CO₂, elevada seletividade para CO e baixa formação de subprodutos indesejados.

Palavras-chave: rWGS, Óxidos Mistos, CO

ABSTRACT - This study evaluates the catalytic performance of a NiAlCe-based mixed oxide material developed for the reverse water-gas shift reaction (rWGS). The catalyst was synthesized and characterized by X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption (BET), and temperature-programmed reduction with hydrogen (H₂-TPR), aiming to elucidate its structural and redox properties. Catalytic tests were carried out at temperatures ranging from 550 to 750 °C, revealing a significant increase in CO₂ conversion, which rose from 41% at 550 °C to 66.9% at 750 °C. Simultaneously, CO selectivity increased from 18% to 43% with temperature, while methanation — a competing reaction — showed a decrease in CH₄ selectivity from 24% to just 2% under the best evaluated condition. These results indicate that the NiAlCe catalyst exhibits promising performance in the rWGS reaction, combining high CO₂ conversion, enhanced CO selectivity, and low formation of undesirable by-products.

Keywords: rWGS, Mixed Oxides, CO

Introdução

Diante da crescente demanda por energia e do impacto das emissões antropogênicas, torna-se essencial o desenvolvimento de combustíveis alternativos mais sustentáveis. Nesse contexto, o dióxido de carbono (CO₂), além de ser um dos principais gases de efeito estufa, pode ser aproveitado como precursor em diversos processos industriais. Sua utilização contribui para a redução das emissões e promove a economia circular, configurando

uma alternativa mais limpa e verde em comparação às rotas convencionais baseadas no petróleo (1).

A partir desse contexto, na busca por soluções alternativas para produção energia e combustíveis sintéticos, destaca-se a reação reversa de deslocamento de gás de água (do inglês, reverse water gas shift - rWGS). Essa reação trata da conversão de CO₂ (dióxido de carbono) com auxílio do H₂ (hidrogênio) em CO (monóxido de carbono) e H₂O (água). O CO obtido pode

ser utilizado como matéria-prima em diversos processos industriais, como na produção de metanol, DME (dimetil éter) e nas reações de Fischer-Tropsch (FT) para a obtenção de combustíveis. No entanto, essa reação exige altas temperaturas, devido a sua natureza endotérmica, para alcançar rendimentos satisfatórios. Assim, o desenvolvimento de catalisadores de baixo custo, com boa estabilidade e atividade catalítica em temperaturas mais baixas, surge como uma alternativa viável a ser considerada nesse processo (2-3).

O níquel (Ni) tem se destacado como uma alternativa promissora em relação ao uso de metais nobres (como Rh, Ru, Pt, Re e Pd) na reação rWGS, devido à sua alta atividade catalítica e viabilidade econômica. No entanto, o uso de suportes óxidos como Al_2O_3 , embora favoreçam a dispersão do Ni por sua alta área superficial, pode induzir à formação de coque e sinterização devido à sua acidez, levando à desativação do catalisador a longo prazo (4-5). Para contornar essa problemática, óxidos de metais de transição como MgO , ZrO_2 , TiO_2 e, especialmente, o óxido de cério (CeO_2) têm sido investigados por suas características. O CeO_2 , por sua vez, demonstra propriedades redox e capacidade de criar vacâncias de oxigênio, contribuindo para a formação de catalisadores mais estáveis e resistentes à deposição de carbono, e a combinação $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ tem se mostrado eficaz ao proporcionar uma maior área de superfície, reduzir a acidez do suporte óxido e melhorar o desempenho catalítico, evitando a desativação dos sítios ativos (6-7).

Assim, esse trabalho investiga a mistura dos óxidos de CeO_2 e Al_2O_3 na presença de Ni aplicado na reação de rWGS em diferentes temperaturas, caracterizando o desempenho do material catalisador.

Experimental

Síntese do catalisador

O catalisador preparado foi composto por 10% de Ni sobre suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$. Inicialmente, os suportes catalíticos foram obtidos a partir da calcinação do hidróxido de alumínio (pureza 99,5%) e do nitrato de cério IV amoniacal (pureza 99%), sob fluxo de ar e com rampa de aquecimento de $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$, mantida por 3 horas. Essas condições favorecem a

formação da fase gama da alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e do óxido de cério IV (CeO_2) em temperaturas próximas da reação, assegurando a estabilidade em suas propriedades (8-9). Após a calcinação, os óxidos foram misturados fisicamente na proporção 70:30 ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2$), com o objetivo de obter um suporte com maior área superficial, maior diâmetro de poros, acidez de Lewis elevada, além de melhor atividade catalítica e propriedades redox aprimoradas (10-11).

Em seguida, 10 g da mistura de suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (70:30) foram impregnados com 10% de níquel, utilizando o método de impregnação úmida incipiente. O sal precursor de níquel foi dissolvido em etanol P.A. até a completa solubilização. A solução obtida foi gotejada sobre o suporte sob aquecimento a aproximadamente $80\text{ }^\circ\text{C}$, sendo a mistura homogeneizada continuamente até a evaporação total do solvente. Por fim, o material impregnado foi calcinado a $850\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas sob fluxo de ar, assegurando a fixação da fase ativa no suporte. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios X, adsorção-dessorção de N_2 e redução a temperatura programada.

Aplicação do catalisador na reação rWGS.

O catalisador foi aplicado na reação reversa de deslocamento de gás de água, conduzida em um reator tubular de leito fixo em aço Inconel (diâmetro de $\frac{3}{4}$ de polegada e comprimento de 300 mm), operando sob pressão atmosférica. Os ensaios foram realizados em diferentes temperaturas (550 , 650 e $750\text{ }^\circ\text{C}$), com um fluxo total de $100\text{ mL}/\text{min}$ e razão molar $\text{H}_2\text{:CO}_2$ de 2:1. Antes da reação, 400 mg de catalisador, misturados a sílica seca e suportados sobre 500 mg de lã de quartzo, foram pré-reduzidos in situ em uma corrente de aproximadamente 2% em volume de H_2/N_2 , a uma temperatura de $650\text{ }^\circ\text{C}$ e com fluxo total de $150\text{ mL}/\text{min}$.

Resultados e Discussão

Análise de difração de raios X (DRX)

A análise por Difração de Raios X (DRX) do material $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ evidenciou a presença de três fases cristalinas principais: NiAl_2O_4 (ICDD 00-010-0339), Al_2O_3 (COD 96-152-8428) e CeO_2 (ICDD 03-065-2975). A identificação das fases foi realizada por comparação com

padrões cristalográficos, confirmando a incorporação dos óxidos metálicos à matriz do suporte.

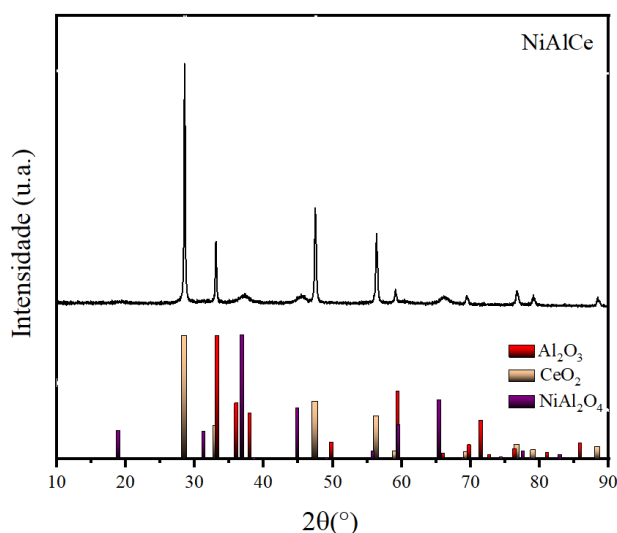


Figura 1. Difratoograma do catalisador Ni/Al₂O₃-CeO₂ e o padrão cristalográfico dos seus respectivos óxidos.

Análise textural (adsorção-dessorção de N₂)

A técnica de adsorção-dessorção de nitrogênio é amplamente empregada para a caracterização textural de sólidos porosos, permitindo a obtenção de isotermas que revelam informações importantes sobre a área superficial, o volume de poros e a distribuição de tamanho de poros. No caso do catalisador NiAlCe, a isoterma obtida (Figura 2) apresenta perfil compatível com o tipo IV, segundo a classificação atualizada da IUPAC (Thommes *et al.*, 2015). Esse tipo de isoterma é característico de materiais mesoporosos, como é comum em suportes à base de óxidos metálicos preparados por métodos de impregnação ou coprecipitação (12).

A presença de histerese na curva confirma a mesoporosidade do sistema, sendo esta associada ao fenômeno de condensação capilar do N₂ nos poros do catalisador. A forma da histerese pode ainda sugerir aspectos morfológicos dos poros, como sua conectividade e geometria (13). No caso específico do Ni/Al₂O₃-CeO₂, a interação entre o suporte e o óxido de níquel pode influenciar a distribuição e acessibilidade dos poros, impactando diretamente a difusão de reagentes durante a catálise. Além disso, a inclusão de CeO₂ como suporte

pode contribuir para uma estrutura porosa mais estável termicamente, mantendo a mesoporosidade mesmo após tratamentos térmicos, ideal para aplicações catalíticas de alta temperatura (14).

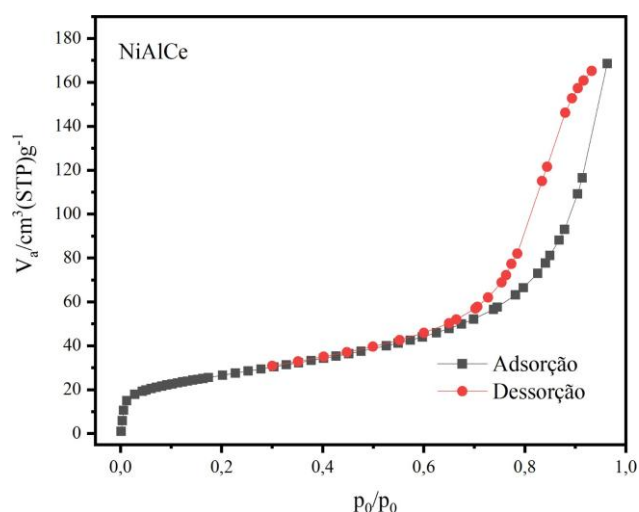


Figura 2. Isotherma de adsorção-dessorção de N₂ do catalisador NiAlCe.

Propriedades redox (TPR-H₂)

A análise de TPR-H₂ (redução à temperatura programada com hidrogênio) do catalisador NiAlCe, mostrado na Figura 3, evidencia um único evento de redução mais pronunciado com pico máximo em aproximadamente 861 °C. Esse comportamento está associado à redução de espécies de níquel e de sua forte interação com o suporte, típicas de estruturas do tipo espinélio NiAl₂O₄ (15).

A presença de CeO₂ no suporte não parece promover uma redução antecipada do Ni²⁺, sugerindo que, nessa formulação, a formação do espinélio é dominante. Assim, a elevação do pico de redução para temperaturas superiores à do pré-tratamento confirma a forte interação metal-suporte, característica de fases espinélicas. Isso pode impactar a atividade catalítica em reações que demandam níquel metálico como fase ativa, exigindo condições mais severas — como na reação de rWGS em altas temperaturas — para ativação (16-17).

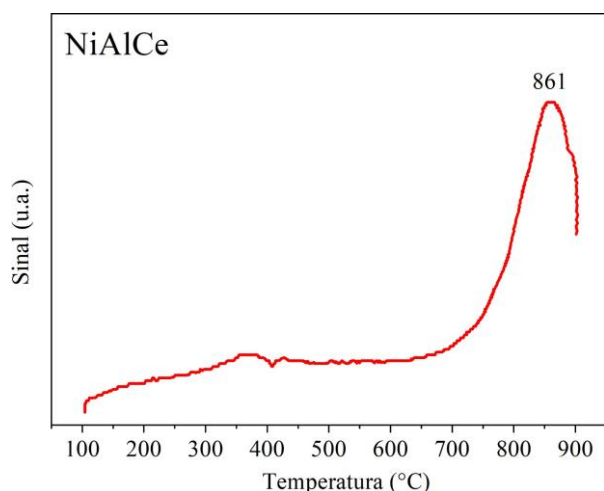


Figura 3. Perfil de TPR-H₂ para o catalisador NiAlCe

Aplicação do catalisador na reação rWGS

Os resultados obtidos para o catalisador NiAlCe na reação de rWGS são apresentados pela Figura 4. É possível observar que o aumento da temperatura favorece significativamente o equilíbrio da reação, melhorando tanto a conversão de CO₂ quanto a seletividade para CO. A 550 °C, observa-se ainda uma seletividade considerável para CH₄ (24%), indicando a ocorrência simultânea da metanação, que é uma reação indesejada nesse contexto. No entanto, com o aumento da temperatura para 650 °C e 750 °C, a formação de metano é reduzida, ao passo que a seletividade para CO aumenta, atingindo 43% na temperatura mais elevada. Esse comportamento é coerente com o caráter endotérmico da reação de rWGS, que é favorecida termodinamicamente em temperaturas mais altas, suprimindo a metanação (18).

Complementando essa análise, o perfil de consumo de H₂, apresentado pela Figura 5, revela uma tendência de redução conforme a temperatura é elevada, mesmo diante de uma maior conversão de CO₂. Isso sugere um uso mais eficiente do hidrogênio em temperaturas elevadas, com menor desvio para reações secundárias (19-20). A literatura de Yang e colaboradores (21) discute o efeito sinérgico da combinação de Al₂O₃ e CeO₂, e como ela favorece a dispersão do metal e a resistência à sinterização, promovendo maior atividade catalítica em condições mais severas de operação. Nesse contexto, a utilização conjunta desses óxidos como suporte se apresenta como uma alternativa promissora para a reação de rWGS.

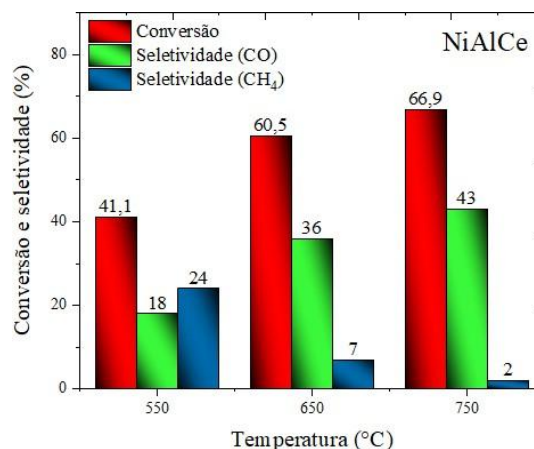


Figura 4. Desempenho catalítico em termos de conversão e seletividade para o catalisador NiAlCe.

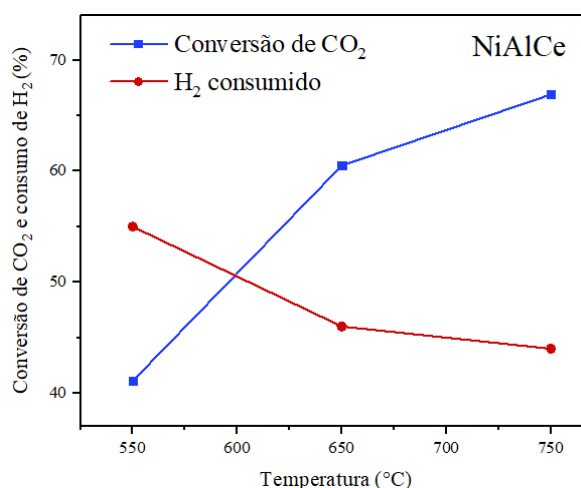


Figura 5. Relação entre conversão de CO₂ (%) e consumo de H₂ (%) em função da temperatura para o catalisador NiAlCe durante a reação de rWGS.

Conclusões

O catalisador NiAlCe se apresenta como uma alternativa eficiente e seletiva para a reação de deslocamento reverso da água (rWGS), especialmente em temperaturas mais elevadas, em consonância com a natureza endotérmica dessa reação. O aumento na conversão de CO₂ e na seletividade para CO, aliada à redução significativa na formação de metano — produto secundário indesejado —, reforça o potencial desse material catalítico em direcionar a reação para a formação

do gás de síntese. Essa melhora no desempenho reacional pode ser associada às propriedades estruturais e redox do catalisador, atribuídas à interação sinérgica entre os óxidos de alumínio e cério, que favorecem a dispersão da fase ativa e a estabilidade térmica do sistema. Estudos complementares estão em andamento para melhor indicar o aumento de seletividade de CO em detrimento da metanação. Além disso, o material catalítico pós-reação será investigado para análise da possível formação de coque ou algum indício de desativação (sinterização ou oxidação). A partir desses resultados novas estratégias podem ser obtidas para prevenir a desativação e aumentar a conversão e seletividade deste catalisador na reação de rWGS.

Agradecimentos

Os autores expressam sua gratidão à Petrogal Brasil (Joint Venture Galp | Sinopec), a UFRN e ao SENAI ER pelo financiamento e apoio técnico neste projeto, e à ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis) pela promoção da pesquisa, desenvolvimento e inovação no Brasil.

Referências

1. Yang, L., Pastor-Pérez, L., Gu, S., Sepúlveda-Escribano, A., & Reina, T. R.; *Applied Catalysis B: Environmental*, **2018**, 232, 464–471.
2. Huš, M., Dasireddy, V. D., Štefančič, N. S., & Likozar, B. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2017**, 207, 267–278.
3. De Klerk, A., & Maitlis, P. M. (Eds.). *Greener Fischer-Tropsch Processes for Fuels and Feedstocks*, **2013**, Wiley.
4. Sun, F. M., Yan, C. F., Guo, C. Q., & Huang, S. L. *Int. J. Hydrogen Energy*, **2015**, 40(46), 15985–15993.
5. Yang, L., Pastor-Pérez, L., Gu, S., Sepúlveda-Escribano, A., & Reina, T. R. *Appl. Catal. B: Environ.*, **2018**, 232, 464–471.
6. Lan, L., Huang, X., Zhou, W., Li, H., Xiang, J., Chen, S., & Chen, Y. *RSC Adv.*, **2021**, 11(12), 7015–7024.
7. Rahmani, F., Haghighi, M., & Estifae, P. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2014**, 185, 213–223.
8. Lin, B., Heng, L., Fang, B., Yin, H., Ni, J., Wang, X., Lin, J., & Jiang, L. *ACS Catal.*, **2019**, 9, 12149–12156.
9. Paglia, G., Buckley, C. E., Rohl, A. L., Hart, R. D., Winter, K., & Studer, A. *J. Chem. Mater.*, **2004**, 16, 220–236.
10. Shu-dong, L. *Chin. J. Catal.*, **2008**.
11. Zhao, H., Bian, L., Du, J., & Zhao, Y. *Dalton Trans.*, **2022**.
12. Tompsett, G. A., Krogh, L., Griffin, D. W., & Conner, W. C. *Langmuir*, **2005**, 21(18), 8214–8225.
13. Baldovino-Medrano, V. G., Niño-Celis, V., & Isaacs Giraldo, R. *J. Chem. Eng. Data*, **2023**, 68(9), 2512–2528.
14. Chen, L., Zhou, W., Huo, C., Li, L., Cui, M., Qiao, X., & Fei, Z. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2023**, 660, 119215.
15. Srifa, A., Kaewmeesri, R., Fang, C., Itthibenchapong, V., & Faungnawakij, K. *Chem. Eng. J.*, **2018**, 345, 107–113.
16. Saoud, K. M., & El-Shall, M. S. *Catalysts*, **2020**, 10(11), 1351.
17. He, J., Zhang, H., Wang, W., Yao, P., Jiao, Y., Wang, J., & Chen, Y. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2021**, 28, 26018–26029.
18. Zhou, C., Zhang, J., Fu, Y., & Dai, H. *Molecules*, **2023**, 28(22), 7657.
19. Wang, L., Liu, H., Chen, Y., Zhang, R., & Yang, S. *Chem. Lett.*, **2013**, 42(7), 682–683.
20. Dai, B., Cao, S., Xie, H., Zhou, G., & Chen, S. *Korean J. Chem. Eng.*, **2018**, 35(2), 421–427.
21. Yang, L., Pastor-Pérez, L., Villora-Pico, J. J., Sepúlveda-Escribano, A., Tian, F., Zhu, M., Han, Y.-F., & Ramirez Reina, T. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2021**, 9(36), 12155–12166.