

## Catalisadores de HDL de Ni-Al: Influência da Razão Molar e Temperatura de Calcinação para Metanação de CO<sub>2</sub>

Nailma J. Martins<sup>1</sup> e Oscar W. Perez-Lopez<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Laboratório de Processos Catalíticos – PROCAT, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Rua Ramiro Barcelos, 2777, CEP 90035-007, Porto Alegre – Brasil

<sup>2</sup> Catálise Heterogênea - Braskem - Polo Petroquímico BR 386 - Rodovia Tabai-Canoas - Km 419 - Lote 29 s/n Via de Contorno 1178, Triunfo - RS, CEP 95853-000

\*Correspondente: [perez@ufrgs.br](mailto:perez@ufrgs.br)

### Resumo/Abstract

**RESUMO** – A metanação de CO<sub>2</sub> foi estudada em catalisadores Ni-Al-LDH com diferentes razões Ni/Al (1,5 a 3), temperaturas de calcinação e atmosferas de redução. A razão Ni/Al influenciou a área superficial, cristalinidade, fases presentes, redutibilidade, dispersão metálica e basicidade. O catalisador Ni<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> apresentou o melhor desempenho, atingindo 85% de conversão de CO<sub>2</sub> e 100% de seletividade para CH<sub>4</sub> a 250 °C. A temperatura de calcinação afetou significativamente a estrutura e atividade catalítica. Os catalisadores mantiveram sua integridade estrutural após a reação, indicando potencial para aplicações de longo prazo.

**Palavras-chave:** metanação de CO<sub>2</sub>, Ni-Al-LDH, razão Ni/Al, temperatura de calcinação.

**ABSTRACT** - CO<sub>2</sub> methanation was investigated over Ni-Al-LDH catalysts with varying Ni/Al ratios (1.5 to 3), calcination temperatures, and reduction atmospheres. The Ni/Al ratio influenced surface area, crystallinity, phase composition, reducibility, metal dispersion, and basicity. The Ni<sub>70</sub>Al<sub>30</sub> catalyst showed the best performance, achieving 85% CO<sub>2</sub> conversion and 100% CH<sub>4</sub> selectivity at 250 °C. Calcination temperature significantly affected catalyst structure and activity. Catalysts maintained structural integrity post-reaction, indicating potential for long-term CO<sub>2</sub> methanation applications.

**Keywords:** CO<sub>2</sub> methanation, Ni-Al-LDH, Ni/Al ratio, calcination temperature.

### Introdução

A crescente preocupação com as mudanças climáticas e a necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa têm impulsionado o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para o aproveitamento do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) (1). A metanação de CO<sub>2</sub>, é uma rota promissora para a conversão deste gás em metano (CH<sub>4</sub>), um combustível de alto valor energético e compatível com a infraestrutura de gás natural existente. Essa reação, altamente exotérmica, permite não apenas a mitigação ambiental, mas também o armazenamento de energia renovável por meio da produção de combustíveis sintéticos (2).

Catalisadores à base de níquel têm se destacado por sua eficiência e viabilidade econômica na metanação de CO<sub>2</sub>. Em particular, os hidróxidos duplos lamelares (LDH) de Ni-Al oferecem vantagens como elevada área superficial, boa dispersão metálica e possibilidade de ajuste estrutural por meio da razão molar entre os metais (3). A razão Ni/Al, a temperatura de calcinação são fatores críticos que influenciam diretamente as propriedades físico-químicas e a atividade catalítica desses materiais.

Neste trabalho, investigou-se o desempenho de catalisadores Ni-Al-LDH com diferentes razões Ni/Al, submetidos a distintas temperaturas de calcinação na reação de metanação de CO<sub>2</sub>.

### Experimental

#### Síntese dos Catalisadores

As amostras de Ni-Al-LDH com diferentes razões molares Ni<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> foram preparadas por coprecipitação a 50 °C e pH 8,0 ± 0,1, em reator CSTR. Utilizou-se uma solução de nitratos (1 mol L<sup>-1</sup>), contendo nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 97%) e nitrato de alumínio nonahidratado (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, 98%), fornecidos pela Vetec, e uma solução alcalina (2 mol L<sup>-1</sup>) composta por Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> e NaOH (50/50 % m/m). Ambas as soluções foram adicionadas simultaneamente, de forma controlada e gota a gota.

#### Caracterização e Avaliação Catalítica

As amostras foram caracterizadas por isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> (BET), difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (XRF), redução programada em temperatura (TPR). Os testes catalíticos foram realizados em reator de leito fixo com alimentação de CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub> = 1:4 (GHSV = 12000 h<sup>-1</sup>), variando a temperatura de reação entre 200 e 400 °C. A conversão de CO<sub>2</sub> e a seletividade para CH<sub>4</sub> foram monitoradas por cromatografia gasosa.

## Resultados e Discussão

### Caracterização dos catalisadores

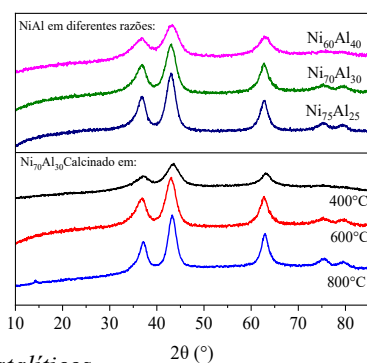
A análise por XRF confirmou que as composições dos catalisadores estão próximas das nominais, com desvios inferiores a 5%. O aumento da razão molar  $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}^{3+}$  resultou em maior teor de níquel (72–85% em massa), o que levou à redução da área superficial (de 300 para 248  $\text{m}^2/\text{g}$ ) e ao aumento do tamanho de cristalito (de 2,5 para 4,1 nm), indicando menor dispersão metálica. O aumento da temperatura de calcinação de 400 °C para 800 °C promoveu sinterização térmica, refletida no crescimento do cristalito (de 3,0 para 4,4 nm) e na redução da área superficial (de 308 para 234  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Os perfis de TPR mostraram que o consumo de  $\text{H}_2$  aumenta com o teor de níquel e com o crescimento do cristalito, sugerindo maior quantidade de espécies redutíveis ou maior acessibilidade de Ni. Esses resultados destacam a importância do controle da composição e da temperatura para preservar a estrutura e a atividade catalítica dos materiais.

**Tabela 1.** Análise de BET, elemental por XRF e TPR

| Sample                                   | S <sub>BET</sub> | Cristalito (nm) | Consumo de $\text{H}_2$ ( $\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$ ) ** |
|------------------------------------------|------------------|-----------------|----------------------------------------------------------------------|
| Ni <sub>60</sub> Al <sub>40</sub> –600°C | 300              | 2.5*            | 117.0                                                                |
| Ni <sub>70</sub> Al <sub>30</sub> –600°C | 278              | 3.7*            | 166.7                                                                |
| Ni <sub>75</sub> Al <sub>25</sub> –600°C | 248              | 4.1*            | 169.2                                                                |
| Ni <sub>70</sub> Al <sub>30</sub> –400°C | 308              | 3.0             | 178.6                                                                |
| Ni <sub>70</sub> Al <sub>30</sub> –800°C | 234              | 4.4             | 177.8                                                                |

\*Calcinado em 600 °C \*\* Obtido por TPR

**Figura 1.** Padrões de DRX de catalisadores calcinados



### Testes Catalíticos

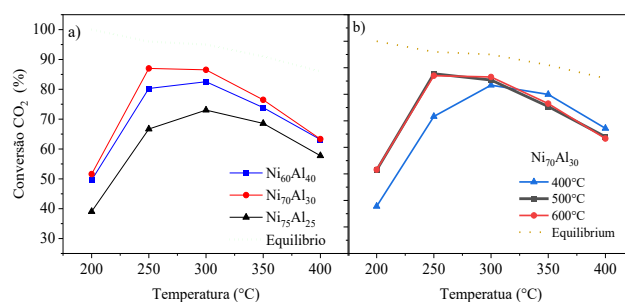
No desempenho catalítico (Figura 2), o  $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$  também se destacou, atingindo 85% de conversão de  $\text{CO}_2$  e 100% de seletividade para  $\text{CH}_4$  a 250 °C. Esse resultado está associado ao equilíbrio entre área superficial, dispersão metálica e presença de fases estruturais mais estáveis. A linha de equilíbrio termodinâmico indica que esse catalisador opera próximo do limite máximo de conversão, mesmo em temperaturas moderadas.

Os resultados demonstram que a temperatura de calcinação exerce forte influência sobre o desempenho catalítico. O catalisador calcinado a 600 °C apresentou

maior atividade em baixas temperaturas, enquanto em 400 °C superou os demais acima de 300 °C, indicando que requer temperaturas mais elevadas para ativação completa. Calcinado em 800 °C, por sua vez, apresentou desempenho inferior em toda a faixa, devido à maior sinterização.

Esses resultados demonstram que tanto a razão Ni/Al quanto a temperatura de calcinação são parâmetros críticos para otimizar a estrutura e a atividade dos catalisadores Ni-Al-LDH na metanação de  $\text{CO}_2$ .

**Figura 2.** Conversão de  $\text{CO}_2$  para catalisadores Ni-Al-LDH com diferentes a) razões molares b) temperaturas de calcinação.



## Conclusões

Os resultados obtidos demonstram que tanto a razão molar Ni/Al quanto a temperatura de calcinação exercem influência decisiva sobre as propriedades estruturais e o desempenho catalítico dos materiais Ni-Al-LDH. O aumento do teor de níquel e da temperatura promove o crescimento do cristalito e a redução da área superficial, indicando menor dispersão metálica e maior sinterização. Os testes catalíticos revelaram que o equilíbrio entre área superficial, estabilidade estrutural e acessibilidade de espécies redutíveis é essencial para maximizar a conversão de  $\text{CO}_2$  e a seletividade para  $\text{CH}_4$ . O catalisador  $\text{Ni}_{70}\text{Al}_{30}$  calcinado a 600 °C apresentou o melhor desempenho global, operando próximo do limite termodinâmico de conversão. Esses achados reforçam a importância do controle preciso dos parâmetros de síntese para o desenvolvimento de catalisadores eficientes na metanação de  $\text{CO}_2$ .

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo apoio financeiro.

## Referências

1. Mebrahtu C, Krebs F, Abate S, Perathoner S, Centi G, Palkovits R.  $\text{CO}_2$  Methanation: Principles and Challenges. In 2019. p. 85–103.
2. Medina OE, Amell AA, López D, Santamaría A. Comprehensive review of nickel-based catalysts advancements for  $\text{CO}_2$  methanation. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2025 Jan;207:114926.
3. Dias YR, Perez-Lopez OW.  $\text{CO}_2$  methanation over Ni-Al LDH-derived catalyst with variable Ni/Al ratio. Journal of  $\text{CO}_2$  Utilization. 2023 Feb;68:102381.