

Estudo de catalisadores de metais não-nobres altamente dispersos na hidrogenação de CO₂

Taline Alves Ribeiro^{*1}, Maria Isabella Zachi Soares¹ e Luiz Henrique Vieira¹

talinealves@usp.br

¹Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil.

RESUMO – A hidrogenação de CO₂ para a produção de CO, um produto de alto interesse comercial, via reação reversa ao deslocamento gás-água (rWGS), ainda é um desafio em temperaturas brandas, devido à competição com a reação de metanação. Neste trabalho, foram realizados estudos de catalisadores de metais não nobres (Ni, Co e Cu) altamente dispersos em CeO₂ aplicados à rWGS. Os catalisadores foram preparados pela técnica de recozimento em duas etapas, de forma a garantir que apenas átomos metálicos isolados, interagindo fortemente com suporte, estivessem presentes na superfície. Os materiais à base de Ni apresentaram melhor dispersão de sítios ativos com a técnica de preparação empregada, o que levou a conversões acima de 40% e seletividades para CO próximas de 100%, evidenciando a alta seletividade de sítios de Ni isolados em CeO₂ durante a hidrogenação do CO₂.

Palavras-chave: catalisadores altamente dispersos, hidrogenação de CO₂, rWGS, metais não-nobres.

ABSTRACT - The hydrogenation of CO₂ to produce CO, via the reverse water-gas shift reaction (rWGS), remains challenging at mild temperatures due to competition with the methanation reaction. In this work, catalysts based on highly dispersed non-noble metals (Ni, Co and Cu) supported on CeO₂ were investigated for application in the rWGS reaction. The catalysts were prepared using a two-step annealing method to ensure that only isolated metal atoms, strongly interacting with the support, were present on the surface. Ni-based materials exhibited better dispersion of active sites with the employed preparation technique, resulting in conversions above 40% and CO selectivity close to 100%, highlighting the high selectivity of isolated Ni sites on CeO₂ during CO₂ hydrogenation.

Keywords: highly dispersed catalysts, CO₂ hydrogenation, rWGS, non-noble metals

Introdução

O aumento das emissões de CO₂ na atmosfera, impulsionado pela queima de combustíveis fósseis, tem contribuído significativamente para o aquecimento global (1). Nesse contexto, tecnologias de captura e armazenamento/utilização de carbono (CCS e CCU) surgem como alternativas promissoras para mitigar os impactos da alta emissão de carbono (2). Entre estas estratégias, destaca-se a obtenção de produtos de alto valor comercial, como o monóxido de carbono (CO), por meio da reação reversa ao deslocamento gás-água (do inglês *reverse water gas-shift* - rWGS) (3). No entanto, essa rota apresenta limitações, sobretudo a competição termodinâmica com a metanação em temperaturas mais baixas (4). Uma abordagem promissora para superar esse desafio envolve o uso de catalisadores altamente dispersos, capazes de promover maior seletividade e, assim, favorecer a formação de CO (5). Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo investigar a hidrogenação de CO₂ via rWGS em temperaturas entre 250 °C e 400 °C, empregando catalisadores à base de metais não nobres como Ni, Co e Cu.

Experimental

O suporte de CeO₂ sem morfologia (SM) foi preparado a partir da decomposição de Ce(NO₃)₃·6H₂O a 350 °C por 2 horas, seguida de calcinação a 600 °C por 5 horas. Já para o suporte de CeO₂ com morfologia cúbica foi realizado a precipitação de

Ce(NO₃)₃·6H₂O com NaOH, seguida de tratamento hidrotérmico a 200 °C por 24 horas. Após a lavagem, o material foi novamente calcinado a 350 °C por 4 horas.

A síntese dos catalisadores foi realizada pelo método de recozimento em duas etapas (6). Inicialmente, foram dispersos aproximadamente 10% (m/m) do metal sobre o suporte CeO₂, por via úmida. Em seguida, os catalisadores secos foram submetidos a um tratamento térmico a 300 °C por 5 horas em ar estático. Posteriormente, procedeu-se à lavagem com solução de H₂O/Et ou EtOH para remoção dos metais interagindo fracamente com o suporte. Por fim, os catalisadores foram calcinados a 500 °C por 5 horas sob atmosfera de ar.

As amostras foram caracterizadas pelas técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, fisissorção de N₂ e redução a temperatura programada. Os testes catalíticos foram realizados em reator de leito fixo sob pressão atmosférica nas temperaturas de 250 °C a 400 °C. A análise dos produtos formados foi feita por cromatografia gasosa com detectores TCD.

Resultados e Discussão

Os padrões de DRX apresentaram picos característicos da fase fluorita do CeO₂ (JCPDS n° 34-0394) para todos os catalisadores, não observando picos correspondentes da fase NiO nos catalisadores de Ni, indicando uma alta dispersão sob o suporte. As análises de MEV e MET confirmam a formação de cristais cúbicos expondo o plano (100) com

distância interplanar de 0,27nm que é evidenciado por outros autores para CeO₂ cúbico e cristais amorfos expondo o plano (111) com distância interplanar de 0,32nm. O mapeamento de EDS (fig. 1) das amostras de Ni apresentou uma alta dispersão dos metais sob o suporte de CeO₂ na qual não foi visualizado nanopartículas de tamanho significativo indicando uma síntese efetiva.

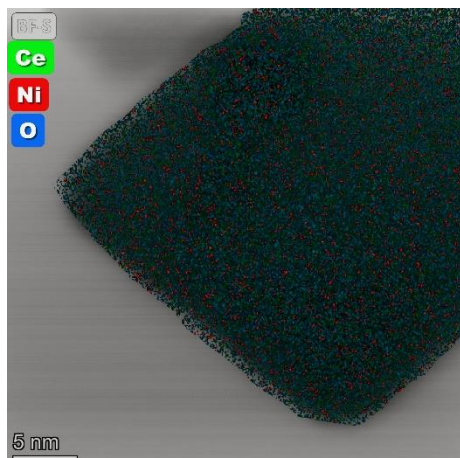


Figura 1. Mapeamento de EDS da amostra de NiCeO₂ Cubo.

Os dados obtidos pelas isotermas de fisissorção de N₂ evidenciam a mesoporosidade das amostras (isotermas do tipo IV). As amostras sem morfologia dos metais apresentaram maior área de superfície por meio do cálculo BET (aproximadamente 74 m²g⁻¹) e as amostras cúbicas com áreas próximas de 31 m²g⁻¹.

Os perfis de redução dos catalisadores foram observados picos estreitos e homogêneos. Para as amostras de NiCeO₂ há ocorrência de dois eventos de redução de espécies de Ni (fig. 2a) em aproximadamente 250 °C – 310 °C para NiCeO₂ Cubo e 285 °C – 345 °C para NiCeO₂ SM podendo indicar que as partículas possuem tamanhos reduzidos devido ao consumo de hidrogênio ocorrer em temperaturas mais baixas. Os picos apresentados após 450 °C são referentes ao suporte por *spillover* de H₂ demonstrando uma forte interação metal-suporte.

Os testes catalíticos mostraram bons resultados de conversão de CO₂ (fig. 2b) para as amostras de NiCeO₂ cubo (50%), com seletividade de 83%, e NiCeO₂SM (45%), com seletividade de 100% para CO. Os catalisadores de Cu e Co apresentaram atividade consideravelmente inferior, mesmo com uma alta seletividade. Isso pode ser explicado pela ineficiência da metodologia aplicada em remover espécies metálicas, interagindo fracamente com o suporte, durante a etapa de lavagem, levando a aglomeração de Cu e Co na forma de nanopartículas durante o tratamento térmico em altas temperaturas. As partículas aglomeradas afetaram consideravelmente a taxa de formação de CO (fig. c) nestes materiais, evidenciando que espécies metálicas altamente

dispersas têm desempenho superior frente a nanopartículas neste processo.

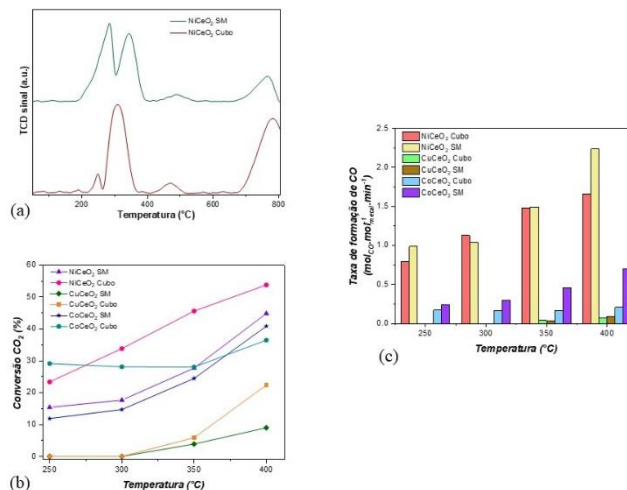


Figura 2. (a) Perfis de TPR das amostras de NiCeO₂; (b) Atividade catalítica de CO₂; (c) Taxa de formação de CO.

Conclusões

De acordo com os resultados, foi possível observar uma melhor atividade catalítica e seletividade nos catalisadores de NiCeO₂ para a conversão de CO₂ em CO. A metodologia de recozimento em duas etapas possibilitou uma alta dispersão, disponibilizando mais sítios ativos para conversão. Adicionalmente, a ausência de partículas metálicas suprimiu hidrogenações excessivas dos intermediários levando a altas seletividades para CO, mesmo em condições reacionais brandas. Por outro lado, a metodologia não se mostrou eficiente na dispersão de Co e Cu, levando a aglomeração em nanopartículas que prejudicaram a atividade catalítica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, Processos 2022/06419-2 e 2024/09007-2) pelo suporte financeiro.

Referências

1. P. S. Ceretta; J. F. Sari; F. C. Da C. Ceretta, *Desenvolvimento em Questão*, **2020**, 18, 268–286.
2. J. Ma; et al., *Engineering Elsevier Ltd*, **2022**.
3. T. S. Galhardo; et al., *Journal of the American Chemical Society*, **2021**, 143, 4280.
4. H. X. Liu; et al., *Nature Communications*, **2022**, 13, n. 1.
5. W. Li; et al., *Science China Chemistry*, **2025**, 68, 1159–1168.
6. Hai, X. et al., *Nature Nanotechnology*, **2022**, 17, 174–181.