

Hidrogenação catalítica do CO₂ à metanol sob óxidos de terras raras combinados com ZnO

Wallas Douglas de Macêdo Souza^{1*}, José Mansur Assaf¹

¹Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, São Carlos-SP, Brasil.

*autor para correspondência: wallassouza@estudante.ufscar.br

Resumo/Abstract

RESUMO – Neste estudo óxidos baseados em terras raras foram sintetizados e aplicados na conversão de CO₂ à metanol. Os catalisadores foram explorados por técnicas de DRX e MEV, permitindo acessar características como tamanho médio do cristalito e suas morfologias. Na aplicação, identificou-se que a formação de metanol e a conversão do dióxido de carbono é favorecida em alguns óxidos, com destaque para o Zn-Y-Ce (X= 8% e produtividade de 24 μmol_{MeOH}/g_{cat}). Como a investigação se encontra em andamento, caracterizações adicionais irão compor os próximos passos para avaliar a basicidade dos sítios e a quantidade de vacâncias de oxigênio, a fim de elucidar os resultados alcançados. Deste modo, apesar de incipiente em pressão atmosférica, a atividade dos óxidos poderá ser aprimorada com o uso de sistemas de alta pressão, já previsto em etapas subsequentes.

Palavras-chave: Lantanídeos, CCUS, conversão de CO₂, dióxido de carbono, pressão atmosférica.

ABSTRACT - In this study, rare-earth oxides were synthesized and applied to the conversion of CO₂ to methanol. The catalysts were analyzed using XRD and SEM techniques, allowing access to characteristics such as average crystallite size and morphologies. The application revealed that methanol formation and carbon dioxide conversion are favored in some oxides, notably Zn-Y-Ce (X = 8% and productivity of 24 μmol_{MeOH}/g_{cat}). As the investigation is ongoing, additional characterizations will be required in the next steps to assess the basicity of the sites and the number of oxygen vacancies, in order to elucidate the results achieved. Thus, although incipient at atmospheric pressure, the activity of the oxides can be enhanced with the use of high-pressure systems, already planned for subsequent stages.

Keywords: Lanthanides, CCUS, CO₂ conversion, carbon dioxide, atmospheric pressure.

Introdução

A hidrogenação do dióxido de carbono (CO₂) à metanol tem sido investigada sob a aplicação de diversos catalisadores, com destaque para o Cu, apesar de sua limitação hidrotérmica (1). Investigações mais recentes apontam que a adição de elementos terras raras (ETRs) a catalisadores ZnZrOx promovem a formação de metanol em virtude do aumento de espécies intermediárias, pois gera-se vacâncias de oxigênio que são sítios para adsorção de CO₂, enquanto o ZnO atua na adsorção dissociativa do H₂ (2, 3). No entanto, até onde sabemos, uma combinação entre Zn-Y-M-O_x (M= La, Sm, Ce e Pr) não foi proposta para essa reação.

No presente estudo, catalisadores que combinam óxidos terras raras com o ZnO foram preparados, caracterizados pelas técnicas de DRX e MEV, bem como, aplicados sob condições atmosféricas, a fim de investigar sua atividade na produção de metanol.

Experimental

Preparação dos catalisadores

Os óxidos de terras raras foram obtidos a partir da síntese de combustão em solução, utilizando nitratos como precursores. A ureia foi empregada como combustível, sob

razão de equivalência unitária ($\phi = O:F = 1$) (4). Para isso, dissolveu-se os precursores em água deionizada e, encaminhou-se essa solução ao forno mufla, que foi pré-aquecido a 350 °C e mantido por 2 h. Em seguida, o material foi calcinado a 700 °C por 2 h. Os catalisadores obtidos foram denominados por Zn-Y-M (M= La, Sm, Ce e Pr), com subtítulos numéricos associados ao teor nominal molar de cada óxido.

Técnicas de caracterização

Caracterizações relevantes permitiram determinar as estruturas cristalográficas e morfologia dos catalisadores sintetizados. Sendo assim, a análise de DRX foi realizada em um difratômetro Bruker sob radiação Cu-K_{α1} ($\lambda = 0,15406$ nm) e esses dados foram também aplicados na equação de Debye-Scherrer para o cálculo do tamanho médio do cristalito ($K= 0,89$). Já as imagens de MEV foram obtidas em um microscópio Philip XL-30 FEG.

Avaliação catalítica

Os ensaios para a conversão catalítica do CO₂ à metanol (CH₃OH) foram conduzidos em reator de quartzo com leito fixo sob fluxo contínuo e à pressão atmosférica, utilizando 0,2 g de catalisador. A reação foi realizada com proporção de H₂/CO₂= 3 e velocidade do gás de 8400 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹.

Acompanhou-se a produtividade e a conversão ao longo de 3 h a 325 °C.

Resultados e Discussão

Na Figura 1 são apresentados os resultados da difração de raios-X.

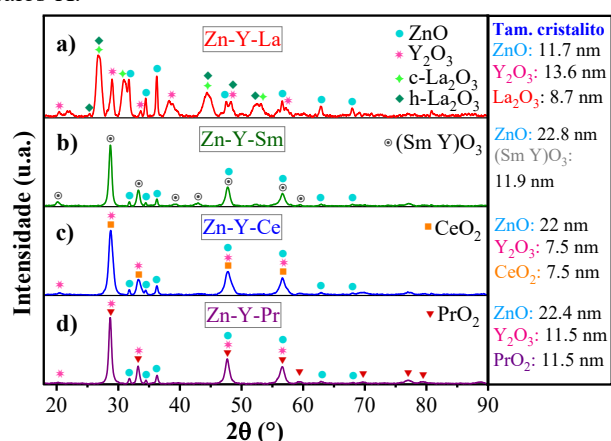


Figura 1. DRX para Zn_{0,25}-Y_{0,375}-La_{0,375} (a), Zn_{0,25}-Y_{0,375}-Sm_{0,375} (b), Zn_{0,25}-Y_{0,45}-Ce_{0,3} (c) e Zn_{0,25}-Y_{0,375}-Pr_{0,375} (d).

A análise da Figura 1 permite identificar óxidos de alta cristalinidade, na qual o método de síntese adotado forneceu catalisadores com tamanhos médios de cristallitos inferiores quando comparado ao método hidrotérmico (5). Cristallitos com menores diâmetros têm sido correlacionados com o aumento da área superficial, do volume de poros, dos sítios ativos e, conseqüentemente, com maior atividade catalítica (6). Já na Figura 2, são apresentadas as imagens de microscopia eletrônica de varredura dos óxidos.

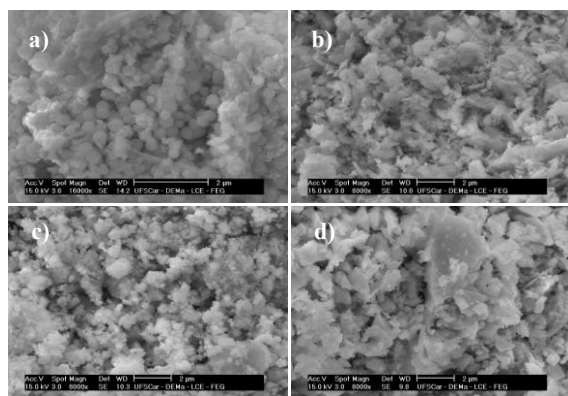


Figura 2. Imagens de MEV sob ampliação de 2 μm para Zn-Y-La (a), Zn-Y-Sm (b), Zn-Y-Ce (c) e Zn-Y-Pr (d).

Na Figura 2 observa-se partículas com formato e tamanho irregular (com exceção para o Zn-Y-La, cujas partículas possuem formato esférico), o que é favorável aos processos catalíticos, já que morfologias defeituosas podem gerar mais sítios ativos, quando comparadas a morfologias uniformes. Os resultados da atividade catalítica são apresentados na Figura 3.

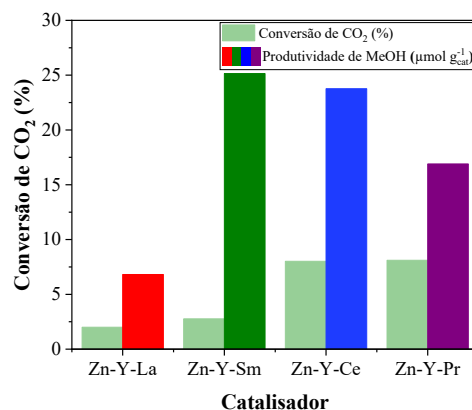


Figura 3. Atividade catalítica para conversão de CO₂ e a respectiva produtividade de metanol.

Na composição avaliada nesta etapa da investigação (Figura 3), é possível identificar destaque para o Zn-Y-Ce em ambas as métricas (conversão e produtividade), na qual tais resultados poderão ser maximizados sob outras composições molares e com o uso de um sistema de alta pressão. Para justificar a distinção na atividade observada entre os óxidos, pretende-se avançar a investigação realizando caracterizações que identifiquem vacâncias de oxigênio e a basicidade dos sítios de cada catalisador.

Conclusões

Apesar de incipiente, os resultados catalíticos sob pressão atmosférica demonstram que, na composição avaliada, o Zn-Y-Ce se destacou em termos de conversão de CO₂ e produtividade de metanol. Contudo, acredita-se que o ajuste da composição do catalisador conduzirá a modificações na basicidade e nos sítios ativos, que poderá ser combinado ao uso de um sistema de alta pressão e fornecer resultados mais expressivos em etapas futuras deste projeto.

Agradecimentos

Ao PRH-ANP pelo apoio financeiro. Ao Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química e ao Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCar pela estrutura e facilitação das caracterizações, respectivamente.

Referências

1. X. Ling, et al. *Fuel*, **2025**, 382, 133653.
2. L. Zhang, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2023**, 62, 9123-9133.
3. W. Zhang, et al. *Catal. Sci. Technol.*, **2022**, 12, 2566-2577.
4. C. Italiano et al. *Appl. Catal.*, **2020**, 264, 118494.
5. V. Kumari, et al. *Mater. Today Proc.*, **2019**, 19, 650-657.
6. W, Kang; D. O. Ozgur; A. Varma. *ACS Appl. Nano Mater.*, **2018**, 1, 675-685.