



# 22º Congresso Brasileiro de Catálise

25 a 29 de Setembro de 2023 | Bento Gonçalves/RS

*Catalisando Reencontros e Transformações Químicas*

## **PROGRAMAÇÃO CIENTÍFICA**



Sociedade Brasileira de Catálise

Regional 4



22<sup>o</sup> Congresso  
Brasileiro de  
**Catálise**  
25 a 29 de Setembro de 2023  
Bento Gonçalves / RS



Sociedade Brasileira de Catálise

Regional 4

# Estudos sobre os efeitos sinérgicos entre liga-suporte para catalisadores de $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$ suportados em óxidos na hidrogenação do $\text{CO}_2$ a metanol

Letícia F. Rasteiro<sup>1\*</sup>, Luiz H. Vieira<sup>2</sup>, José M. Assaf<sup>2</sup> e Elisabete M. Assaf<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Av. Trabalhador São-Carlense, 400, 13560-970 São Carlos, SP, Brasil

<sup>2</sup>Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, Rod. Washington Luiz, km 235, 13565-905 São Carlos, SP, Brasil

## Resumo/Abstract

**RESUMO** - As ligas Ni-Ga suportadas têm se mostrado como potenciais catalisadores na conversão de  $\text{CO}_2$  em metanol em condições amenas. No entanto, o desempenho dessas ligas depende da otimização dos efeitos da interação entre a liga e o suporte, o que ainda não está completamente compreendido. Neste estudo, examinamos como a sinergia entre a liga  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$  e os suportes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  influencia no desempenho catalítico. Para isso, utilizamos uma combinação de técnicas de caracterização estrutural, química e espectroscópica, juntamente com cálculos DFT. Observamos por meio da análise de DRIFTS *in situ* que ocorre hidrogenação adicional dos intermediários reacionais na superfície de  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3/\text{ZrO}_2$ , enquanto a fraca adsorção de  $\text{CO}_2$  em  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3/\text{SiO}_2$  impede a estabilização de intermediários na superfície, e em  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3/\text{CeO}_2$  a interação forte com os sítios ativos na interface é prejudicial. Além disso, os cálculos de DFT das energias relativas dos reagentes e intermediários chave em diferentes regiões do catalisador (superfície do suporte, superfície da liga e interface liga-suporte) nos permitiram propor um mecanismo de reação para o catalisador mais promissor,  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3/\text{ZrO}_2$ .

**Palavras-chave:** Metanol,  $\text{CO}_2$ , hidrogenação,  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$ , DFT.

**ABSTRACT** - Supported Ni-Ga alloys have shown potential as catalysts for the conversion of  $\text{CO}_2$  to methanol under mild conditions. However, the performance of these alloys depends on optimizing the effects of the interaction between the alloy and the support, which is not yet fully understood. In this study, we examined how the synergy between the  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$  alloy and the supports  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ , and  $\text{ZrO}_2$  influences the catalytic performance. To do so, we used a combination of structural, chemical, and spectroscopic characterization techniques, along with density functional theory (DFT) calculations. We observed through *in situ* DRIFTS that additional hydrogenation of the reaction intermediates occurs on the  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3/\text{ZrO}_2$  surface, while weak  $\text{CO}_2$  adsorption on  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3/\text{SiO}_2$  prevents intermediate stabilization on the surface, and strong interaction with active sites at the interface is detrimental in  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3/\text{CeO}_2$ . Furthermore, DFT calculations of the relative energies of key reactants and intermediates in different regions of the catalyst (support surface, alloy surface, and alloy-support interface) allowed us to propose a reaction mechanism for the most promising catalyst,  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3/\text{ZrO}_2$ .

**Keywords:** Methanol,  $\text{CO}_2$ , hydrogenation,  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$ , DFT.

## Introdução

A hidrogenação do dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) para a produção de metanol é um processo catalítico de grande interesse, pois pode ajudar a reduzir as concentrações de  $\text{CO}_2$  na atmosfera e aproveitar esse gás de efeito estufa como uma matéria-prima valiosa (1). Sabe-se de estudos da literatura que a produção de metanol através da hidrogenação do  $\text{CO}_2$  pode seguir por duas rotas distintas, a rota do formiato e a da rWGS (*reverse Water Gas Shift*) + hidrogenação do CO. Quando a reação rWGS ocorre, o CO produzido pode continuar sendo hidrogenado até o metanol ser formado ou ele pode ser dessorvido por baixa interação com o catalisador, diminuindo assim a seletividade do catalisado a metanol (2).

Catalisadores à base de Cu/ZnO têm sido extensivamente estudados para a produção de metanol através da

hidrogenação de  $\text{CO}_2$ . Porém, estes catalisadores precisam de alta pressão para alcançar boa seletividade ao metanol, e sofrem de desativação ao longo do tempo (1). Catalisadores não baseados em cobre também passaram a ser estudados nos últimos anos, como catalisadores baseados em Pd, MOFs e catalisadores bimetálicos, no qual tem apresentado bons resultados. Recentemente, um estudo teórico/experimental feito por Studt e colaboradores (3) relatou o  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3/\text{SiO}_2$  como um catalisador ativo à pressão ambiente com seletividade a metanol semelhante e menor seletividade a CO do que o catalisador industrial  $\text{CuZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  na hidrogenação de  $\text{CO}_2$  para metanol. A partir disso, o estudo de ligas de Ni-Ga como catalisadores da hidrogenação de  $\text{CO}_2$  a metanol passou a ganhar destaque na comunidade científica. Os estudos subsequentes aplicando catalisadores à base de Ni-Ga encontraram

melhorias interessantes na produção de metanol durante a reação, concentrando-se em parâmetros como preparação e ativação do catalisador, o efeito dos promotores e o papel da estrutura cristalina do  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$  na atividade. Apesar do crescente interesse em catalisadores de Ni-Ga, pouco foi explorado até então na literatura sobre as características e mecanismos fundamentais do Ni-Ga na reação catalítica.

O uso de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{CeO}_2$  como suportes para catalisadores de Cu aplicados na hidrogenação de  $\text{CO}_2$  tem mostrado grande desempenho catalítico em termos de produção de metanol (4-7). As propriedades estruturais e de adsorção da interação metal-suporte, juntamente com as propriedades redox, parecem ser extremamente benéficas e levam a uma melhor atividade catalítica (4). No entanto, até onde sabemos, esses suportes nunca foram investigados em sistemas Ni-Ga. Assim, neste trabalho, avaliamos o papel da interface liga-suporte na otimização da produção de metanol durante a hidrogenação de  $\text{CO}_2$ , preparando catalisadores  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$  suportados em  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ . O desempenho catalítico e as propriedades estruturais, químicas e de superfície foram correlacionados pela aplicação de várias técnicas de caracterização, revelando o efeito adicional da sinergia da interface em  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3/\text{ZrO}_2$  como um promotor para a produtividade de metanol. Além disso, análises *in situ* de espectroscopia no infravermelho por refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS) e cálculos de teoria do funcional da densidade (DFT) foram realizados para obter informações sobre o papel da interface liga-suporte na estabilização dos principais intermediários da reação, para discutir seus efeitos na reação e para propor um mecanismo para o catalisador.

## Experimental

### Preparação dos catalisadores

A síntese dos suportes  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  foi realizada da mesma forma, diferindo apenas nas massas dos sais  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , sendo 7,43 e 7,57 g, respectivamente. A massa do respectivo sal foi pesada, diluída em 40 mL de água destilada e deixado sob agitação até completa dissolução. Em seguida, 12 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (14,7 M) foram gotejados e deixados sob agitação por mais 30 min. Depois disso, a solução foi filtrada e o sólido foi redisperso em 100 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (0,25 M). Por fim, o sólido foi seco a 70 °C por 24 h e calcinado a 500 °C por 4 h, resultando nos suportes  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$ . A síntese das ligas suportadas foi realizada através da impregnação úmida dos sais de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ . A razão molar Ni/Ga utilizada foi de 5/3 e foi impregnado 17 % em peso dos metais Ni + Ga em  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{SiO}_2$ . Os catalisadores resultantes foram calcinados a 500 °C por 2 h e denominados NGCe, NGZr e NGSi.

### Caracterizações dos catalisadores

As propriedades estruturais dos catalisadores foram investigadas pela combinação de técnicas de difração de raios X (DRX), isotermas de fisissorção de  $\text{N}_2$  e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A composição química e as propriedades de superfície dos catalisadores foram investigadas combinando espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (ED-XRF), análises de redução e dessorção a temperatura programada e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). A fim de investigar a formação e evolução de espécies de superfície durante a reação foi utilizada a espectroscopia no infravermelho por refletância difusa com transformada de Fourier *in situ* em um instrumento Shimadzu IRPrestige-21 FTIR equipado com um acessório de refletância difusa (DRIFT).

### Testes catalíticos

A atividade catalítica para a hidrogenação do  $\text{CO}_2$  sobre catalisadores de Ni-Ga foi avaliada em um reator tubular de leito fixo de aço inoxidável. Tipicamente, foram utilizados 150 mg do catalisador, inserido no reator sobre uma cama de lã de quartzo. Antes de cada teste, o catalisador foi reduzido *in situ* a 500 °C por 1 h, a uma vazão de 30  $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de  $\text{H}_2$  à pressão atmosférica. Após a redução, o reator foi resfriado a uma temperatura específica (180, 225 ou 270 °C) e a vazão de gás foi alterada para a vazão desejada de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  (8.000, 24.000, ou 40.000  $\text{L} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ) a uma razão molar de 3:1. O sistema também foi pressurizado na pressão desejada antes de iniciar a reação. O tempo de reação para cada condição foi de 2 h para garantir a conversão estável e a pressão foi variada da pressão ambiente até 30 bar. Os gases produzidos foram analisados por um cromatógrafo a gás *online* (Agilent Technologies 7890A) equipado com um detector de ionização de chama (FID) para análise de metanol e metano e um detector de condutividade térmica (TCD) para análise de  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$ . As injeções eram feitas a cada 15 min.

### Abordagem teórica e detalhes computacionais

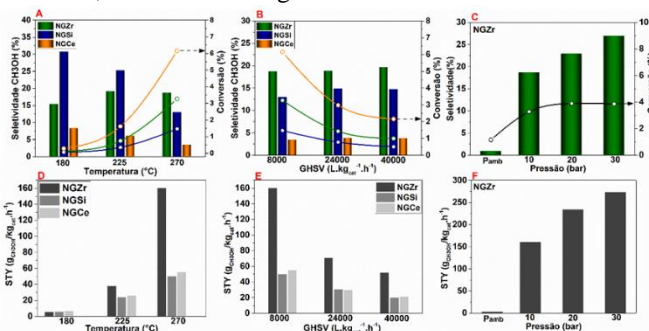
As energias totais dos sistemas foram calculadas através da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) utilizando o funcional de troca e correlação Perdew-Burke-Erzenhof (PBE). O método de Tkatchenko-Scheffler (TS) foi utilizado para descrever de forma mais precisa as interações de Van der Waals de longo alcance. As equações de Kohn-Shan foram resolvidas utilizando o pacote Fritz-Haber Institute *ab initio* molecular simulations (FHI-aims). Dentre os modelos utilizados, o cluster  $(\text{ZrO}_2)_{16}$  foi obtido do trabalho de Puigdollers e colaboradores (8), e o cluster  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$  foi obtido substituindo átomos de Ni por átomos de Ga em estruturas  $\text{Ni}_8$  e aplicando um algoritmo de clusterização K-means para selecionar 50 estruturas a serem otimizadas. As estruturas  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$  selecionadas foram combinadas com a estrutura  $(\text{ZrO}_2)_{16}$  e as moléculas de

intermediários da reação através de um algoritmo de distâncias de similaridade euclidiana, que resultaram nos modelos estudados neste trabalho.

## Resultados e Discussão

A análise por DRX mostrou que o catalisador NGSi apresentou os principais picos referentes à fase cristalina  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$ . Por outro lado, para os catalisadores NGCe e NGZr, foi identificado apenas um pequeno pico da fase  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$  referente ao plano cristalino (221) e uma considerável diminuição na intensidade dos picos dos suportes. A porcentagem de  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$  nos catalisadores foi avaliada por análise de ED-FRX, mostrando que a porcentagem em massa de Ni + Ga atingiu valores próximos ao esperado.

A Figura 1 mostra os resultados catalíticos de seletividade para metanol e conversão de  $\text{CO}_2$  para as amostras NGCe, NGZr e NGSi variando diversos parâmetros como temperatura, GHSV e pressão (Fig. 1A-C), além das respectivas produtividades para metanol (Fig. 1D-F). Para todos as amostras, as conversões aumentaram com o aumento da temperatura, sendo que os maiores valores ocorreram para o catalisador NGCe, seguido do NGZr e por último do NGSi. Apesar da boa conversão, o NGCe apresentou baixa seletividade ao metanol em todas as temperaturas estudadas, com a maior parte do  $\text{CO}_2$  sendo convertido em CO. A 180 e 225 °C, o catalisador NGSi apresentou a maior seletividade ao metanol. A 270 °C, o catalisador NGZr passa a apresentar a melhor seletividade entre os catalisadores. Observando a produtividade de metanol (Fig. 1D), nota-se que os catalisadores suportados em  $\text{CeO}_2$  e  $\text{ZrO}_2$  apresentaram os maiores valores e dentre eles, o catalisador NGZr apresentou a maior produção de metanol, com aumento significativo a 270 °C.



**Figura 1.** Testes catalíticos com seletividade para metanol e conversão para os catalisadores NGZr, NGSi e NGCe variando **A)** temperatura, **B)** GHSV e **C)** pressão. Produtividade em  $\text{g}_{\text{CH}_3\text{OH}}.\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$  para metanol variando **D)** temperatura, **E)** GHSV e **F)** pressão.

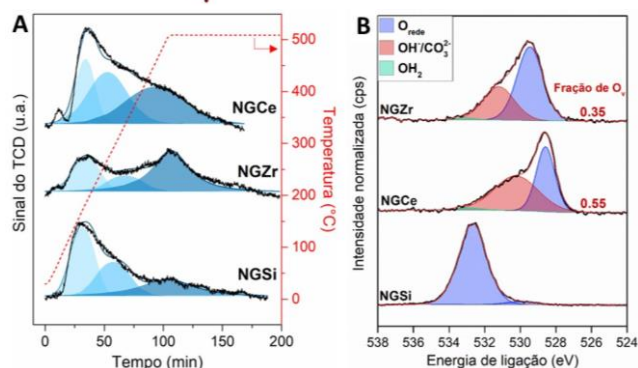
Mantendo a temperatura em 270 °C e a pressão em 10 bar, o efeito do GHSV na atividade foi verificado para os catalisadores (Fig. 1B). Observa-se que a seletividade permaneceu constante para todos os catalisadores, mas houve queda na conversão com o aumento do GHSV. Essa queda na conversão pode ser explicada devido ao menor

tempo de contato que as moléculas de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  tiveram com o catalisador quando o fluxo de gases aumentou, o que consequentemente deve levar a uma diminuição na conversão. Mantendo a temperatura em 270 °C e o GHSV em  $8000 \text{ L.kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ , verificou-se o efeito da pressão para o sistema catalítico utilizando NGZr como catalisador (Fig. 1C), que anteriormente apresentou a melhor produtividade a metanol ( $160,1 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{OH}}.\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ). O aumento da pressão ambiente para 10 bar levou a um aumento notável na conversão, mantendo-se aproximadamente constante nos aumentos subsequentes para 20 e 30 bar. Em termos de seletividade, porém, o aumento foi mais consistente e, consequentemente, também na produtividade de metanol, chegando a  $272,5 \text{ g}_{\text{CH}_3\text{OH}}.\text{kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$  a 30 bar. Além disso, o catalisador mostrou-se ativo à pressão ambiente, propriedade altamente desejada pela indústria química. Os dados de *turnover frequency* (TOF) para catalisadores nas condições catalíticas otimizadas revelaram valores de 0,35, 0,72 e  $1,34 (\times 10^{-3} \text{ s}^{-1})$  para NGSi, NGCe e NGZr, respectivamente. Como o TOF permite a determinação da atividade intrínseca do sítio catalítico, os resultados indicam claramente uma eficiência superior dos sítios catalíticos no catalisador NGZr.

Os perfis de TPD de  $\text{CO}_2$  dos catalisadores são mostrados na Figura 2A. Os picos de dessorção de  $\text{CO}_2$  em temperaturas mais baixas (50-150 °C) foram associados a sítios básicos fracos. A dessorção em sítios básicos moderados ocorre entre 150 e 300 °C, e em sítios básicos mais fortes entre 300 e 500 °C. O NGSi apresentou a menor quantidade de sítios básicos totais ( $221,3 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ), seguido por NGZr ( $233,6 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ) e NGCe ( $348,9 \mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). Uma maior densidade de sítios fracos está presente no NGSi (~44 % do total de sítios básicos) em relação aos outros catalisadores (29 e 22 % para NGZr e NGCe, respectivamente), evidenciando a baixa afinidade do  $\text{CO}_2$  com este catalisador. NGZr e NGCe apresentaram a maior parte do  $\text{CO}_2$  moderadamente/fortemente adsorvido na superfície (71 % e 78 %, respectivamente), indicando efeitos consideráveis na promoção da interação do  $\text{CO}_2$  com a superfície do catalisador gerados pelo uso de  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{CeO}_2$  como suportes no sistema  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$ . Ao correlacionar o número de sítios básicos moderados e fortes com a conversão de  $\text{CO}_2$  durante as reações de hidrogenação em diferentes temperaturas nota-se um crescimento linear da conversão ao aumentar a quantidade desses sítios, o que evidencia a relevância da modulação da basicidade para controlar o parâmetro de atividade durante a reação.

O grau de redução (G.R.) dos catalisadores é apresentado na Tabela 1. O grau de redução da amostra NGZr foi o maior entre todos os catalisadores, seguido do NGSi e por último do NGCe. Uma maior redução sugere fortemente a formação de um maior número de sítios metálicos expostos e, consequentemente, uma capacidade superior de dissociar e promover o *spillover* do hidrogênio, no qual é uma etapa fundamental durante a reação de hidrogenação.





**Figura 2.** A) Perfis de dessorção de CO<sub>2</sub> a temperatura programada para os catalisadores. B) Espectros de XPS para O1s dos catalisadores.

Os espectros de alta resolução O1s XPS dos catalisadores na Figura 2B revelam a contribuição de três componentes distintos: oxigênio da rede (O<sub>rede</sub>), água adsorvida na superfície (OH<sub>2</sub>) e presença de hidroxila e grupos carbonato na superfície devido à adsorção dissociativa de H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> em defeitos estruturais gerados por vacâncias de oxigênio (OH/CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Os catalisadores NGCe e NGZr mostram uma contribuição considerável de oxigênio adsorvido, indicando a presença de defeitos estruturais superficiais. A presença de vacâncias de oxigênio provavelmente facilita a adsorção e ativação de CO<sub>2</sub>, o que explica a maior quantidade de adsorção de CO<sub>2</sub> e a maior conversão desses catalisadores. A fração de vacância de oxigênio na superfície foi estimada e mostrou um aumento de 57 % de NGZr para NGCe, o que está diretamente relacionado ao aumento na quantidade de CO<sub>2</sub> moderadamente e fortemente ligados. Isso indica que a maioria do CO<sub>2</sub> adsorvido é encontrado em vacâncias.

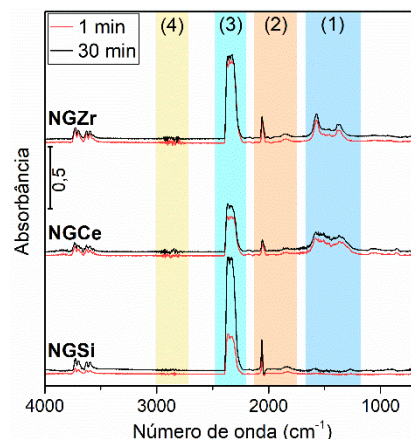
**Tabela 1.** Propriedades texturais para os catalisadores e o grau de redução.

Catal.	A <sub>m</sub> (m <sup>2</sup> <sub>metal</sub> /g <sub>cat</sub> )	Disp. (%)	Área BET (m <sup>2</sup> .g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	D.S.M. (m <sup>2</sup> <sub>metal</sub> /m <sup>2</sup> <sub>support</sub> )	G.R. (%)
NGSi	51,5	40,0	80	0,33	62,1
NGZr	42,7	32,8	35	0,72	65,4
NGCe	27,1	21,9	73	0,42	40,4

Para comparar a presença de sítios metálicos entre os catalisadores, foi determinada a densidade de sítios metálicos (D.S.M.) (Tabela 1). O NGZr apresentou a maior densidade de sítios metálicos, seguido por NGCe e, por fim, NGSi. Apesar do NGZr ter apresentado alta densidade de sítios metálicos, ele apresentou dispersão intermediária, o que indica a formação de partículas metálicas menores. A produtividade superior do NGZr pode estar associada a essas propriedades, que facilitam o acesso aos sítios ativos do catalisador. A dispersão e área metálica superiores do NGSi provavelmente são a razão para sua seletividade superior para metanol observada em temperaturas mais baixas, mas essa característica por si só não pode explicar a atividade catalítica. Outras características intrínsecas, como

os sítios de adsorção de CO<sub>2</sub>, previamente observados no TPD- CO<sub>2</sub>, também contribuem para a atividade catalítica dos catalisadores. A maior densidade de sítios metálicos, juntamente com os resultados observados no CO<sub>2</sub>-TPD, explica o melhor resultado catalítico do catalisador NGZr.

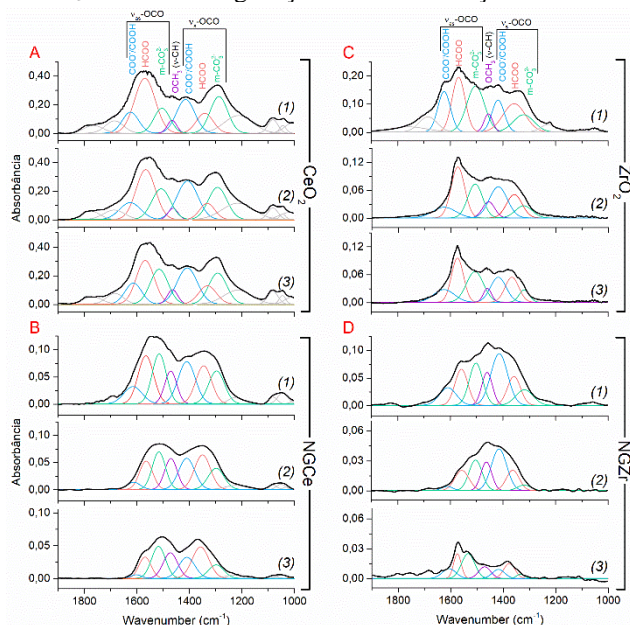
Para investigar o papel da interface entre a liga e o suporte na estabilização dos intermediários da reação, foram realizados experimentos de DRIFTS *in situ*. Quando os catalisadores foram expostos a uma mistura de CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> a 270 °C, quatro regiões principais foram identificadas nos espectros (Figura 3): (1) estiramento C-O de espécies adsorvidas de carbonato/carboxilato/formiato na faixa de 800-2000 cm<sup>-1</sup> (9), (2) estiramento C-O do monóxido de carbono em 1800-2100 cm<sup>-1</sup>, (3) CO<sub>2</sub> gasoso em 2200-2500 cm<sup>-1</sup> e (4) estiramento C-H de espécies de formiato/metoxi em 2700-3000 cm<sup>-1</sup> (10). Observou-se que nas superfícies NGCe e NGZr, o CO<sub>2</sub> é ativado para formar espécies estáveis de carbonato, carboxilato e formiato, enquanto no catalisador NGSi não foi observada a formação dessas espécies. Os resultados estão de acordo com os perfis TPD-CO<sub>2</sub> e análise XPS, indicando interações diferentes entre o CO<sub>2</sub> e os catalisadores. Embora o NGSi não tenha apresentado adsorção e ativação substanciais de CO<sub>2</sub>, ainda exibiu atividade para a produção de metanol, sugerindo que ocorre um mecanismo de reação semelhante ao da liga sem suporte.



**Figura 3.** Espectros DRIFT *in situ* para NGZr, NGCe e NGSi após 1 e 30 min de exposição a uma vazão de CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> (30 mL.min<sup>-1</sup>, 1CO<sub>2</sub>:3H<sub>2</sub>) a 270 °C.

As diferenças na atividade e seletividade ao metanol estão relacionadas à estabilidade e reatividade das espécies de superfície resultantes da adsorção de CO<sub>2</sub>. Experimentos de DRIFTS foram realizados para monitorar as espécies de carbonato, carboxilato e formiato na superfície dos suportes e catalisadores (Fig. 4). Os resultados indicam a presença de carbonatos, formiatos, carboxilatos e metoxis na superfície. Após a purga da superfície e a exposição a uma vazão de H<sub>2</sub>, não houve mudanças significativas, sugerindo baixa atividade desses intermediários nos suportes. Os resultados da reação catalítica confirmaram a baixa conversão e ausência de produção de metanol nos suportes. Ao expor

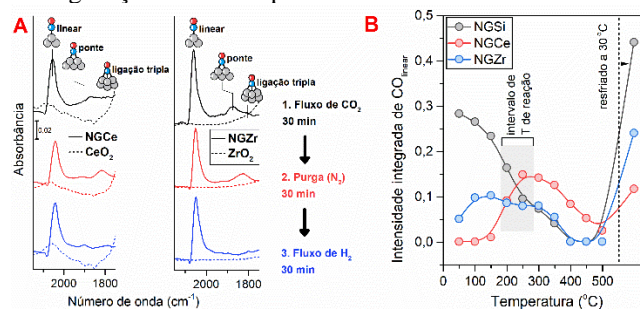
NGCe e NGZr ao  $\text{CO}_2$ , observou-se um aumento na abundância de intermediários hidrogenados, especialmente  $^*\text{OCH}_3$ . Isso ocorre devido ao transporte de hidrogênio dissociado disponível na superfície de Ni-Ga e à interação dos carbonatos formados na interface entre o suporte e a liga. Após a purga e o fluxo de  $\text{H}_2$  no catalisador NGCe, as espécies interfaciais mostraram alta estabilidade e baixa atividade de hidrogenação, o que explica a baixa seletividade ao metanol. No caso do NGZr, houve uma diminuição considerável na abundância de intermediários de carboxilato, formiato e metoxi após vazão de  $\text{H}_2$ , indicando alta atividade de hidrogenação. A hidrogenação das espécies de carboxilato é crucial para a produção de  $\text{CH}_3\text{OH}$  a partir do  $\text{CO}_2$ , assim como a hidrogenação das espécies de formiato, levando à formação de  $^*\text{OCH}_3$ . O consumo de  $^*\text{OCH}_3$  indica a hidrogenação final e a liberação de metanol.



**Figura 4.** Espectros DRIFT *in situ* na região de carbonato/formiato para (a)  $\text{CeO}_2$ , (b) NGCe, (c)  $\text{ZrO}_2$  e (d) materiais NGZr a 270 °C. Os espectros foram coletados após 30 min de exposição a uma vazão de  $\text{CO}_2$  (1), seguido por uma purga de 30 min com  $\text{N}_2$  (2) e, finalmente, 30 min de exposição a uma vazão de  $\text{H}_2$  (3). Os materiais foram reduzidos *in situ* a 500 °C em  $\text{H}_2$  (30 mL.min<sup>-1</sup>) por 1 h antes dos experimentos.

O papel do CO adsorvido na superfície dos catalisadores e suportes também foi investigado e os resultados são representados na Fig. 5. Devido à baixa atividade, não há quantidades consideráveis de CO adsorvido na superfície de  $\text{CeO}_2$  puro e  $\text{ZrO}_2$ . Foram observadas bandas relacionadas ao CO adsorvido linearmente, em ponte e ligação tripla nos espectros dos catalisadores NGZr e NGCe. Após a purga, a banda relacionada ao CO em ligação tripla permanece, enquanto o CO linear diminui e as bandas relacionadas ao CO em ponte desaparecem. Ao entrar em contato com  $\text{H}_2$ , a banda do CO linear permanece inalterada, indicando envenenamento parcial da superfície da liga por essas

espécies. A interação do CO com as superfícies de NGZr e NGCe é mais forte do que com NGSi, o que explica as diferenças de seletividade de CO entre os catalisadores. Os experimentos de adsorção de CO em diferentes temperaturas (Fig 5B), mostram que os catalisadores NGZr e NGSi apresentaram adsorção de CO linear, enquanto o NGCe não mostrou adsorção significativa em baixas temperaturas. A diminuição da adsorção de CO no NGSi na faixa de temperatura da reação pode explicar sua maior seletividade para metanol. A interação do CO com as superfícies de NGZr e NGCe parece ser mais forte do que com o NGSi, resultando em diferenças na seletividade. A adsorção de CO na superfície limpa (resfriado a 30 °C) para o NGCe é similar à adsorção máxima na superfície saturada com  $\text{H}_2$ , o que sugere que essas espécies estão prejudicando os sítios de superfície do catalisador, confirmando que o alto recobrimento de CO bloqueia a hidrogenação e favorece a dessorção do CO como produto no NGCe. Analisando o desempenho catalítico e os resultados de DRIFTS *in situ*, concluímos que tanto o NGCe quanto o NGZr podem hidrogenar o CO adsorvido em ligação tripla para formar  $\text{CH}_3\text{OH}$  através da rota rWGS + hidrog. CO, mas o rendimento limitado de  $\text{CH}_3\text{OH}$  evidenciado no catalisador NGCe está mais relacionado com etapas iniciais da reação onde ocorre forte adsorção e, consequentemente, alta estabilidade dos intermediários parece estar envenenando os sítios ativos. Por outro lado, a sinergia na interface formada por  $\text{ZrO}_2$  e a liga Ni-Ga em NGZr parece ser forte o suficiente para ativar o  $\text{CO}_2$ , mas evitando o envenenamento do sítio ativo, tornando este catalisador mais eficaz para promover a hidrogenação de  $^*\text{CO}^-$  para: (1) formação de  $^*\text{HCOO}$  e (2) formação de  $^*\text{CO}$  através da rota rWGS e a hidrogenação de ambos para formar metanol.



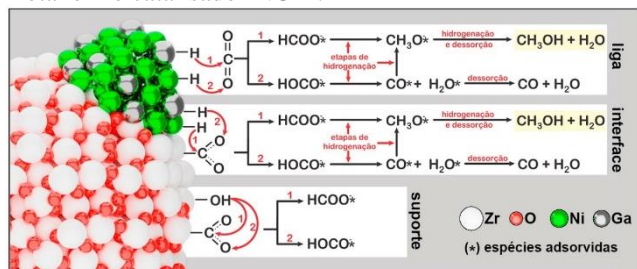
**Figura 5.** A) Espectros DRIFT *in situ* na região do CO para materiais  $\text{CeO}_2$ , NGCe,  $\text{ZrO}_2$  e NGZr a 270 °C. Os espectros foram coletados após 30 min de exposição a uma vazão de  $\text{CO}_2$  (1), seguido por uma purga de 30 min com  $\text{N}_2$  (2) e, finalmente, 30 min de exposição a uma vazão de  $\text{H}_2$  (3). (B) Intensidades integradas de espécies lineares de CO adsorvidas na superfície pré-adsorvida por  $\text{H}_2$  dos catalisadores em diferentes temperaturas. Os materiais foram reduzidos *in situ* a 500 °C em vazão de  $\text{H}_2$  (30 mL.min<sup>-1</sup>) por 1 h antes dos experimentos.

A fim de testar a hipótese levantada pelos dados experimentais, cálculos DFT foram realizados para analisar as propriedades de adsorção de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{HCOO}$ ,  $\text{H}_2$  e CO em *clusters* de  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  e NGZr. Os cálculos DFT



mostraram que o  $\text{CO}_2$  é melhor ativado, com ligações C–O mais longas e energias de interação mais fortes, tanto no cluster NGZr quanto no  $(\text{ZrO}_2)_{16}$ . Os cálculos também indicam que suportes isolados de  $\text{ZrO}_2$  não devem ser eficientes para ativação de  $\text{H}_2$ . As energias de adsorção para  $\text{H}_2$  são cerca de 0,4 eV mais fortes e os comprimentos de ligação H–H são cerca de 0,15 Å mais longos para NGZr e  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$  do que para os clusters  $(\text{ZrO}_2)_{16}$ . Para os intermediários  $^*\text{COOH}$  e  $^*\text{HCOO}$ , notou-se que eles são muito estáveis sobre a superfície  $(\text{ZrO}_2)_{16}$ . A comparação entre os dados experimentais para  $\text{ZrO}_2$  e NGZr também indicaram que a presença de  $^*\text{HCOO}$  aumentou para sistemas NGZr em comparação com o suporte isolado. Esse comportamento também pode ser explicado pela falta de ativação do  $\text{H}_2$  no  $\text{ZrO}_2$  isolado para hidrogenar o  $\text{CO}_2$ . Ao mesmo tempo, os cálculos DFT mostram que a diferença nas energias de adsorção e interação para  $(\text{ZrO}_2)_{16}$  ou NGZr são mais significativas para  $^*\text{HCOO}$  do que para  $^*\text{COOH}$ . Outro ponto observado pelos cálculos DFT é que o sistema  $\text{ZrO}_2$  apresenta energias de adsorção de CO desprezíveis, especialmente quando comparado aos sistemas  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$  e NGZr. Este resultado também ajuda a explicar a alta seletividade de CO observada para o sistema  $\text{ZrO}_2$ . Assim, apesar da baixa atividade do sistema  $\text{ZrO}_2$  em gerar  $^*\text{CO}$ , uma vez formado, os cálculos mostram que ele deve ser facilmente dessorvido como produto. Os cálculos também mostraram que a interface  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$ - $\text{ZrO}_2$  possui energia de adsorção de CO 0,06 eV maior em comparação com  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$ . Este resultado pode estar relacionado com a melhoria da seletividade ao metanol no sistema, uma vez que a adsorção mais forte pode favorecer uma maior hidrogenação em vez da dessorção de CO.

Propôs-se um mecanismo para a hidrogenação do  $\text{CO}_2$  no catalisador NGZr com base nas observações experimentais e teóricas (Figura 6), onde a produção de metanol ocorre em dois caminhos paralelos: na superfície da liga e na interface liga-suporte. Na superfície da liga, o  $\text{CO}_2$  se liga diretamente ao hidrogênio dissociado, enquanto na interface ocorre a transferência de hidrogênio dissociado da liga para o  $\text{CO}_2$  adsorvido, formando intermediários que são hidrogenados para produzir metanol. Esses caminhos são influenciados pela estabilidade das espécies adsorvidas de  $\text{CO}_2$  e pelas propriedades da superfície de  $\text{ZrO}_2$ . A compreensão desses mecanismos justifica o aumento da produtividade de metanol no catalisador NGZr.



**Figura 6.** Mecanismo proposto para o sistema  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3/\text{ZrO}_2$  com base em estudos por DRIFTS e DFT aplicado na hidrogenação do  $\text{CO}_2$  para metanol.

## Conclusões

Este estudo investigou catalisadores de  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$  suportados em  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{CeO}_2$  para a redução de  $\text{CO}_2$  em metanol. A liga NGZr demonstrou uma atividade catalítica superior devido à sua força moderada de adsorção de  $\text{CO}_2$  e alta densidade de sítios metálicos expostos, que auxiliam na estabilização intermediária e no *spillover* de hidrogênio. A forte adsorção de intermediários na interface NGCe-suporte inibiu os sítios ativos, evitando a hidrogenação adicional para metanol, enquanto a fraca afinidade na interface NGSi limitou a produção de metanol pela superfície da liga. O catalisador NGZr mostrou alta atividade de hidrogenação para o carboxilato, formiato e intermediários metoxi, indicando que a produção de metanol ocorre por meio de duas rotas paralelas (rWGS e formiato) em diferentes superfícies (liga e interface liga-suporte). As análises teóricas apoiaram as conclusões experimentais, permitindo a proposição de um mecanismo de reação para o sistema  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3/\text{ZrO}_2$ . No geral, este estudo destaca a importância da sinergia liga-suporte, para sistemas  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$  suportados, para otimizar a produção de metanol a partir de  $\text{CO}_2$ .

## Agradecimentos

FAPESP (2017/11631-2, 2017/22671-5, 2018/12021-6, 2018/21401-7, 2019/05561-7 e 2019/22260-0), RCGI (Research Centre for Gas Innovation, 2014/50279-4), EESC-USP (2015/06246-7), Shell e ANP.

## Referências

1. A. Álvarez *et al.*, *Chemical Reviews*, **2017**, 117, 14, 9804–9838.
2. S. Kattel *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138, 38, 12440–12450.
3. F. Studt *et al.*, *Nature Chemistry*, **2014**, 6, 4, 320–324.
4. W. Wang, Z. Qu, L. Song, Q. Fu, *J. Energy Chem.*, **2020**, 40, 22–30.
5. T. Witton *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **2016**, 293, 327–336.
6. B. Ouyang, W. Tan, B. Liu, *Catal. Commun.*, **2017**, 95, 36–39.
7. E. Lam *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 33, 10530–10535.
8. A.R. Puigdollers, F. Illas, G. Pacchioni, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, 120, 4392–4402.
9. M. Piumetti, S. Bensaid, D. Fino, N. Russo, *Appl. Catal. B Environ.*, **2016**, 197, 35–46.
10. C. Wu *et al.*, *Nat. Commun.*, **2020**, 11, 1, 1–10.

<sup>1</sup> Endereço atual: Instituto de Química, UNESP, Rua Prof. Francisco Degni, 55 – Quitandinha - Araraquara/SP



## 10h30 - 12h30 SESSÕES PARALELAS

### Sessão 6-1 – Síntese e Caracterização de Catalisadores e Adsorventes SALÃO MALBEC A/B

Moderadores: *Gustavo Castro– Mariele Melo*

- 10h30 - 11h10 **PRÊMIO TESE DE DOUTORADO EM CATÁLISE 2023**  
[K6-1](#) Estudos sobre os efeitos sinérgicos entre liga-suporte para catalisadores de  $\text{Ni}_5\text{Ga}_3$  suportados em óxidos na hidrogenação do  $\text{CO}_2$  a metanol  
Letícia F. Rasteiro – USP/São Carlos
- 11h10 - 11h30 Desempenho de catalisadores de óxido misto de cobre e alumínio impregnados com potássio na reação de redução do NO pelo CO  
[OR6-11](#) Suelen M. Stutz Gomes, Luz Amparo P. Santos, Fatima M. Z. Zotin - UERJ
- 11h50 - 12h10 Síntese e caracterização de catalisadores de CoMo para Hidrodessulfurização de nafta de FCC  
[OR6-12](#) Lucas Mendonça Villas, Weberton Reis do Carmo, Luz Amparo Palacio Santos, Sandra Shirley Ximeno Chiaro, Arnaldo da Costa Faro Júnior, Victor de Oliveira Rodrigues -UFRJ