

Gás Natural Sintético a partir de Dióxido de Carbono: Um “Challenge Accepted!” para os Zeólitos

> Maria C. Bacariza

Synthetic Natural Gas Production from Carbon Dioxide using Zeolites: Challenge Accepted! *The use of renewable sources for the production of electricity and their characteristic intermittency and unpredictability induces periods of overproduction. In this context, power-to-gas strategy allows using the surplus renewable energy to produce hydrogen through water electrolysis. This hydrogen could be then applied in the production of synthetic natural gas using carbon dioxide as raw material, a process with remarkable interest in the context of industrial sectors responsible for an important fraction of the global emissions of this greenhouse gas (e.g. cement industries). Thus, in this work zeolite-supported catalysts were systematically developed for application in CO₂ methanation reaction.*

O uso de fontes renováveis para a produção de eletricidade e a sua inerente intermitência e imprevisibilidade induz períodos de sobreprodução. Neste sentido, a estratégia “power-to-gas” permite utilizar o excesso pontual de eletricidade para a produção de hidrogénio através da eletrólise da água. Este hidrogénio poderá ser utilizado na produção de gás natural sintético a partir de dióxido de carbono, um processo especialmente importante no contexto de sectores industriais responsáveis por grandes emissões deste gás de efeito estufa, como as cimenteiras. Assim sendo, neste trabalho foram desenvolvidos de forma sistemática catalisadores para a metanação do CO₂ usando zeólitos como suportes.

Alterações climáticas e energias renováveis: uma oportunidade para o power-to-gas

O aumento progressivo das emissões de CO₂ tem motivado o estudo e desenvolvimento de estratégias para a sua redução e valorização, de forma a diminuir o seu impacto nas alterações climáticas [1].

Simultaneamente, o aumento da produção de energia elétrica em grande escala através de fontes renováveis, notável no caso de Portugal (Figura 1), e a sua inerente intermitência devido à imprevisibilidade das condições atmosféricas, tem motivado a procura de sistemas eficientes para o seu armazenamento [2].

Neste contexto, o *power-to-gas*, que tem vindo a ganhar relevância nos últimos anos [3], inclui a utilização da sobreprodução pontual de energia elétrica

de origem renovável na síntese do hidrogénio através da eletrólise da água. Este H₂ renovável poderá ser utilizado para a produção de metano, usando CO₂ como matéria-prima. Esta estratégia não só contribui para a redução global das emissões de CO₂, como também produz o principal componente do gás natural. Assim, o CH₄ produzido (gás natural sintético) poderá ser injetado na rede de distribuição de gás natural, reduzindo os custos de transporte e armazenamento, além de poder ser consumido nos próprios pontos de produção (e.g. cimenteiras). De facto, a hidrogenação do CO₂ a CH₄ tem sido, nos últimos anos, assunto de um grande número de publicações, existindo na atualidade algumas instalações piloto na Europa (e.g. *Jupiter 1000, Pegasus*) [4,5].

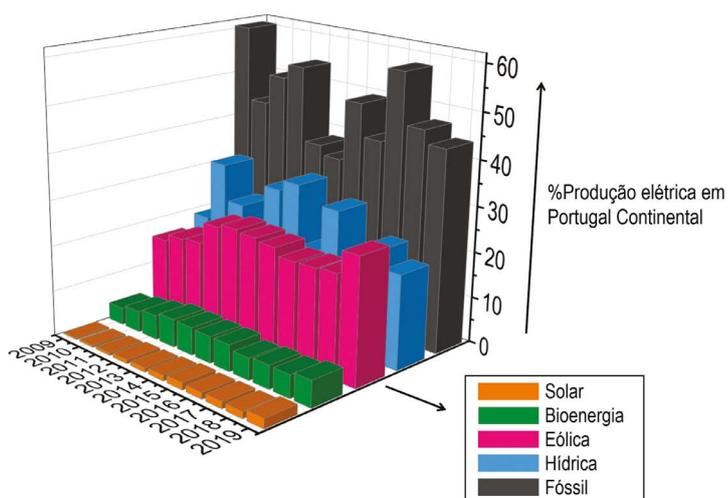
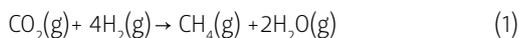


Figura 1 - Evolução da produção de energia por fonte em Portugal Continental (Fonte: REN).

A reação de Sabatier

A metanação do CO_2 (Eq. 1), descoberta por P. Sabatier em 1902, é um processo catalítico com diferentes aplicações, tendo até sido estudada pela NASA para a conversão de CO_2 de Marte a CH_4 e H_2O , com o fim de servir de combustível e como suporte para a vida dos astronautas [6].



Apesar de ser um processo termodinamicamente favorável, as consideráveis limitações cinéticas tornam necessário o uso de um catalisador que permita obter velocidades de reação aceitáveis. Assim, foram publicados numerosos estudos incluindo não só a metanação catalítica por via térmica convencional, mas também por fotocatalise, eletrocatalise ou até catalise assistida por plasma [7–11]. O principal metal ativo é o Ni, embora tenham sido estudados catalisadores à base de metais nobres, como o Rh e o Ru [7,8,12–15]. Relativamente aos suportes, o mais usado é Al_2O_3 . Contudo, outros materiais como SiO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , mesoporosos ou zeólitos têm sido também referidos como interessantes [7,8,12–15]. Entre eles, os zeólitos são candidatos promissores, principalmente devido às suas propriedades facilmente reguláveis.

Zeólitos e metanação: um par com futuro

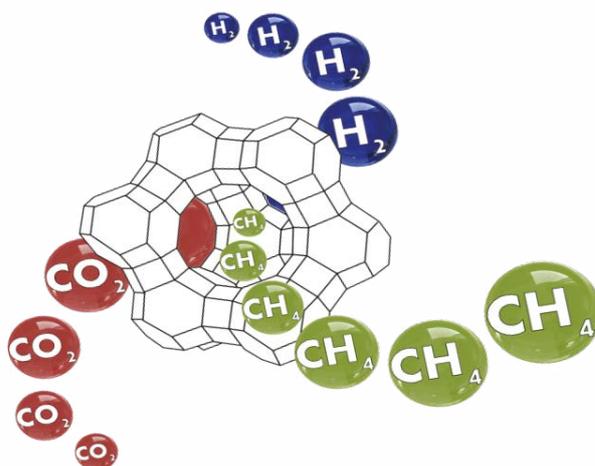
Os zeólitos, descobertos em 1756 pelo mineralogista sueco A. F. Crönstedt, são aluminossilicatos cristalinos com múltiplas aplicações. Apesar de, inicialmente, terem sido usados na sua forma natural em joalheria, anos mais tarde os primeiros zeólitos sintéticos (X, Y e A) seriam utilizados industrialmente como adsorventes

(e.g. secagem do gás natural), permutadores iónicos (e.g. detergentes em pó) ou até, de forma significativa, como catalisadores heterogêneos em refinação ou catálise ambiental [16].

Existem diferentes tipos de zeólitos, estando todos eles compilados no *Atlas of Zeolite Framework Types* realizado pela *International Zeolite Association* (IZA). Apresentam estruturas 2D/3D que resultam da composição de tetraedros TO_4 ($T = \text{Si}, \text{Al}$) interligados através dos oxigénios em ponte. Os tetraedros AlO_4^- induzem a existência de cargas negativas na estrutura, que são neutralizadas por cátions de compensação permutáveis, tais como o Na^+ ou o H^+ [16]. Para além do alto grau de cristalinidade, as diferentes morfologias das cristalites, as propriedades de adsorção ou a natureza, localização e força dos centros ativos, os zeólitos caracterizam-se pela sua seletividade de forma, o que os torna interessantes para aplicações em adsorção e catálise.

Tendo em conta a facilidade com que as propriedades destes materiais podem ser reguladas através da manipulação da razão Si/Al, da natureza dos cátions ou até pelas estruturas diferentes, eles constituem suportes com potencial para aplicação na metanação do CO_2 , podendo ser fundamentais para identificar relações estrutura-reatividade. Como ponto de partida para um estudo mais aprofundado e devido à água formada na reação poder eventualmente danificar a estrutura dos zeólitos, o USY (Figura 2) apresenta-se como um candidato oportuno pela sua resistência hidrotérmica, conseguida em resultado de um processo de desaluminação controlada por tratamento de *steaming* do zeólito Y após síntese [17]. Além disso, devido a questões de custo-eficiência, o uso do Ni como metal ativo será, para já, mais conveniente.

Figura 2 - Representação dum zeólito USY para a reação de Sabatier.



Os primeiros passos: otimizar as condições de preparação

Identificar as condições ótimas de preparação de catalisadores Ni/Zeólito constitui uma fase inicial fundamental para a realização de um estudo sistemático neste tópico.

Por conseguinte, foram preparados dois catalisadores 2%Ni/USY com o Ni incorporado por permuta iónica e impregnação a seco, tendo-se verificado que a impregnação favorece a presença de NiO enquanto que a permuta, como expectável, conduz à incorporação de Ni²⁺. Este efeito reflete-se numa maior facilidade de redução do NiO a Ni⁰ (fase ativa) durante o pré-tratamento de redução que antecede os testes catalíticos (1 h a 470 °C sob fluxo de H₂), efetuados à temperatura de 250-450 °C, sob fluxo de H₂/CO₂/N₂ = 4:1:1 e com GHSV (do inglês *Gas Hourly Space Velocity*) constante. A impregnação conduz então à formação de um número muito superior de centros ativos disponíveis para a reação e, portanto, a um rendimento superior em CH₄ (Figura 3) [18].

No que diz respeito ao teor de Ni, verificou-se que 15% será o mais apropriado (Figura 3), o que se pode

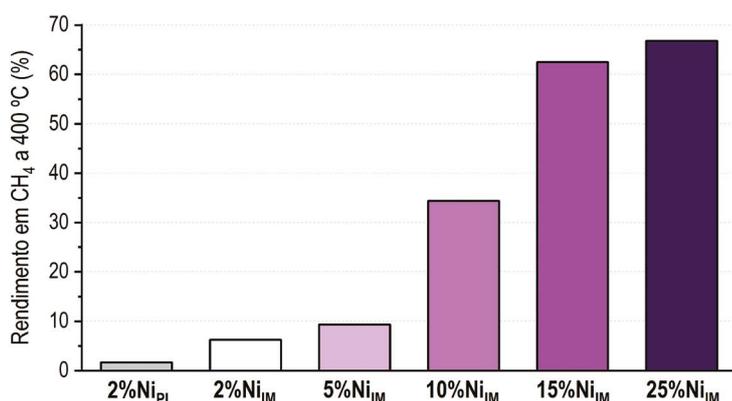


Figura 3 - Rendimentos em CH₄ (%) a 400 °C para catalisadores Ni/USY com % de Ni de 2-25%, preparados por permuta iónica (PI) e impregnação a seco (IM).

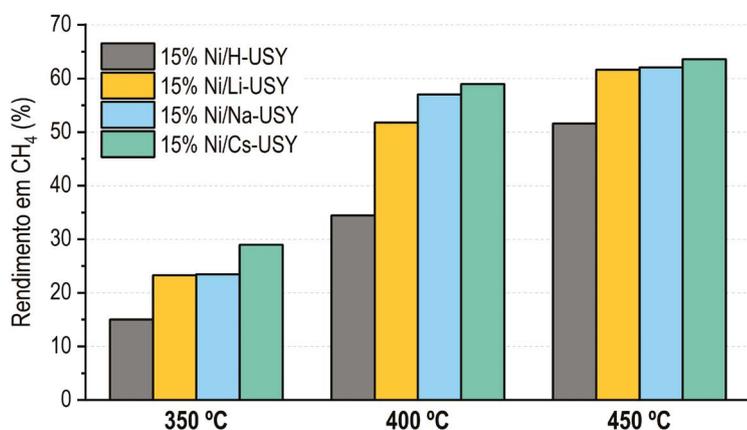


Figura 4 - Rendimentos em CH₄ (%) a 350-450 °C para catalisadores 15%Ni/USY com diferentes catiões de compensação.

explicar pelo diâmetro médio das partículas de Ni⁰ não ter sido afetado substancialmente na gama de teores de 5-15% (≈ 20 nm) [18]. No caso da preparação com 25% de Ni, devido à ocorrência de processos de sinterização, formam-se partículas de maiores dimensões (≈ 30 nm), atenuando o efeito do aumento da quantidade total de Ni. Por último, as variações nas temperaturas de calcinação e pré-redução não conduziram a alterações substanciais no desempenho catalítico [19].

Aprofundamento da compreensão: o efeito da composição da estrutura e do tipo de zeólito

Considerando os efeitos da modificação do catião de compensação, da razão Si/Al ou do tipo de estrutura nas propriedades dos zeólitos [16], torna-se fundamental compreender qual o impacto destes fatores na atividade de catalisadores Ni/Zeólito, sintetizados usando as condições previamente otimizadas, para a metanação do CO₂.

Catiões de compensação. Verificou-se que catiões de maior dimensão promovem a redutibilidade do NiO, favorecem sistematicamente a basicidade da estrutura do zeólito, melhorando a interação com o CO₂ e a sua ativação, e aumentam a hidrofobicidade. De facto, a água tem um efeito inibitório na reação de Sabatier devido à reversibilidade da mesma e, mais significativamente, pela sua adsorção nos mesmos centros ativos onde o CO₂ adsorve. Assim, catalisadores cuja interação com a H₂O seja mais fraca deverão apresentar um efeito inibitório menos pronunciado na catálise. De facto, observou-se que as amostras contendo catiões como o Na⁺ ou o Cs⁺ apresentaram propriedades mais interessantes em termos catalíticos do que a forma ácida (Figura 4), sendo a ordem do rendimento em CH₄ seguida pelos catalisadores coincidente com a variação da hidrofobicidade, da redutibilidade e da basicidade (Cs⁺ > Na⁺ > Li⁺ >> H⁺) [20].

Razão Si/Al. Complementarmente, o aumento da razão Si/Al leva a uma maior hidrofobicidade e à formação de cavidades mesoporosas, devido ao processo de preparação seguido para estes suportes comerciais, onde algumas partículas de NiO/Ni⁰ estarão localizadas com interações metal-suporte mais fortes. Contudo, um parâmetro tipicamente assinalado quer na literatura quer neste trabalho como favorável para esta reação, a basicidade, variou inversamente com a razão Si/Al. Em termos catalíticos, o aumento da razão Si/Al induz, independentemente do catião, melhorias significativas (Figura 5). Isto será devido à variação da afinidade das estruturas pela água e à consequente redução do efeito inibitório da mesma na reação, tendo esta propriedade um impacto mais significativo na atividade do que a basicidade intrínseca dos zeólitos [21].

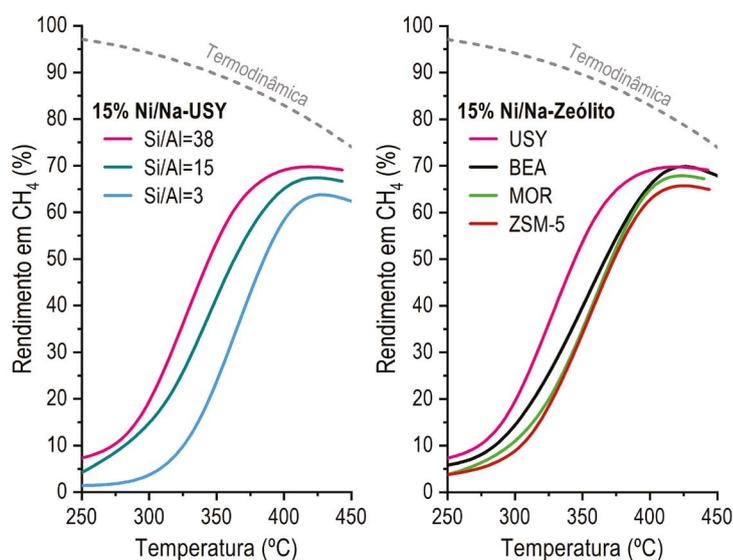


Figura 5 - Rendimentos em CH₄ (%) para catalisadores 15%Ni/Zeólito com Si/Al variáveis (esquerda) e estruturas diferentes (direita).

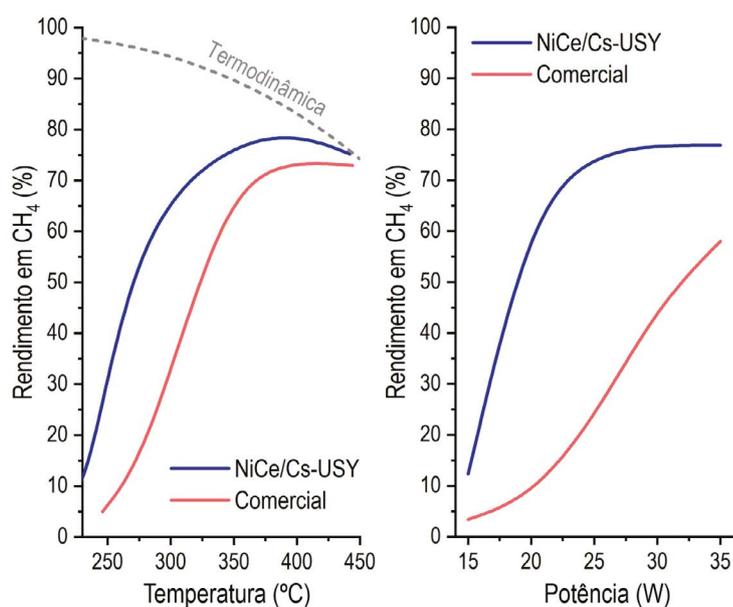


Figura 6 - Rendimentos em CH₄ (%) para o catalisador 15%Ni-20%Ce/Cs-USY(38) e para o comercial Ni/ γ -Al₂O₃, ambos testados sobre as mesmas condições em catálise térmica (esquerda) e assistida por plasma DBD (direita).

Tipo de estrutura. Como observado com a razão Si/Al, o efeito das estruturas foi consistente independentemente do tipo de catião. Neste sentido, verificou-se que o maior caráter hidrofóbico do USY está na origem do seu rendimento superior (Figura 5). Além disso, a melhoria na dispersão do Ni⁰ e a presença de cavidades atuando como mesoporos no BEA, justifica os resultados ligeiramente inferiores aos do USY. Relativamente ao ZSM-5 e MOR, ambos apresentaram espécies NiO/Ni⁰ com interações metal-suporte fracas e resultados catalíticos semelhantes entre si, mas inferiores aos do USY e BEA [22].

Resumo dos efeitos observados. Destes estudos conclui-se que a hidrofobicidade/hidroflicidade dos zeólitos, consideravelmente regulável, é uma propriedade com efeitos notáveis na reação de Sabatier, atingindo um impacto superior ao da basicidade dos suportes. Por outro lado, foi sugerido que o uso de zeólitos com cavidades mesoporosas melhora a interação metal-suporte e poderá também ser relevante para efeitos de confinamento de partículas, podendo estar na origem de alguns resultados catalíticos interessantes. Contudo, o catalisador com 15% de Ni sobre o zeólito Cs-USY(38) foi o mais promissor [23].

Impulsionar o rendimento dos Ni/Zeólitos: incorporação de promotores

Tendo sido claramente referido na literatura que a incorporação de óxidos não estequiométricos ou básicos pode induzir um incremento na atividade de catalisadores de Ni suportados para a metanação do CO₂, foram realizados estudos de otimização para a incorporação de Ce e Mg em catalisadores Ni/USY [18,24]. Verificou-se que o Ce, especialmente quando co-impregnado com o Ni, consegue melhorar substancialmente a redutibilidade do NiO, a ativação do CO₂ e ainda a dispersão do Ni⁰.

Portanto, com o objetivo de impulsionar o rendimento em CH₄, preparou-se um catalisador com 15% de Ni e 20% de Ce usando o Cs-USY(38) como suporte. Este catalisador apresentou partículas de Ni⁰ com diâmetros inferiores a 3 nm e rendimentos em CH₄ muito superiores aos obtidos, sob as mesmas condições de catálise térmica ou assistida por plasma DBD (do inglês *Dielectric Barrier Discharge*), para um catalisador comercial de Ni/ γ -Al₂O₃ (Figura 6) [25,26].

E agora? O futuro dos zeólitos na metanação do CO₂

Como demonstrado, os zeólitos têm-se revelado vantajosos na identificação de relações estrutura-reatividade difíceis de avaliar através do uso de outros materiais cujas propriedades não podem ser reguladas de um modo tão sistemático, permitindo também a preparação de catalisadores Ni/Zeólito com propriedades interessantes na metanação [23].

De facto, a sua estabilidade hidrotérmica e a facilidade para regular a afinidade pelo CO₂ e a H₂O, assim como a dispersão metálica foram identificadas como propriedades cruciais para a obtenção de rendimentos em CH₄ elevados na metanação catalítica do CO₂ por via térmica e assistida por plasma (Figura 7) [23].

Contudo, a aplicação destes materiais em condições tais como a conversão dos gases provenientes de efluentes de cimenteiras ou o *upgrading* do biogás, encerra ainda um desafio com várias barreiras a ultrapassar. A presença de O₂ ou vapor de água nestes efluentes é alegadamente responsável por importantes perdas de atividade em

catalisadores à base de Ni. Neste sentido, o futuro dos zeólitos na metanação do CO₂ deverá passar pela avaliação e otimização da utilização de outros metais ativos com elevada resistência à reoxidação e à sinterização.

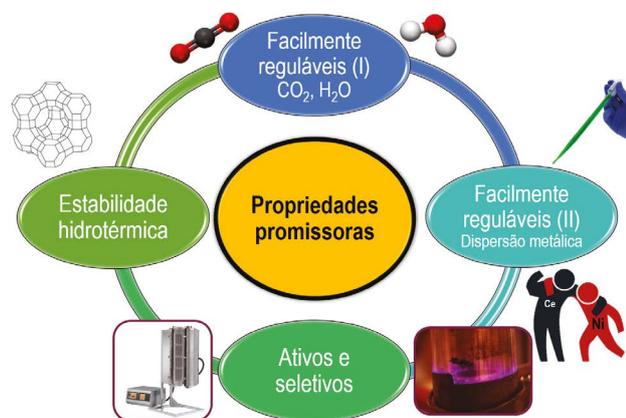


Figura 7 - Principais vantagens do uso de zeólitos na metanação do CO₂.

Conclusões

Este trabalho constitui um importante avanço na utilização de catalisadores zeolíticos no processo do *power-to-gas* para a produção de gás natural sintético a partir de CO₂, tendo sido identificadas, através dum estudo rigoroso e sistemático, as condições mais interessantes para a incorporação de Ni e promotores assim como as características da composição da estrutura capazes de melhorar os rendimentos na reação de metanação do CO₂. Contudo, serão necessários outros estudos, relativos à incorporação de metais resistentes à reoxidação nos zeólitos, para aplicação destes catalisadores em algumas condições reais específicas.

Agradecimentos

Aos meus orientadores de doutoramento, Prof. José Madeira Lopes e Prof. Carlos Henriques, à Dr.^a Inês Graça e a todos os que contribuíram para este trabalho. À FCT pela bolsa de doutoramento (SFRK/BD/52369/2013) e ao CEOPS-FP7.

Referências

- [1] A. Rafiee, K. R. Khalilpour, D. Milani, M. Panahi, *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, 6, 5771–5794. DOI: 10.1016/j.jece.2018.08.065.
- [2] T. Weitzel, C. H. Glock, *Eur. J. Oper. Res.* **2018**, 264, 582–606. DOI: 10.1016/j.ejor.2017.06.052.
- [3] M. Thema, F. Bauer, M. Sterner, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2019**, 112, 775–787. DOI: 10.1016/j.rser.2019.06.030.
- [4] C. Wulf, J. Linßen, P. Zapp, *Energy Procedia* **2018**, 155, 367–378. DOI: 10.1016/j.egypro.2018.11.041.
- [5] C. V. Miguel, A. Mendes, L. M. Madeira, *Energies* **2018**, 11, 3259. DOI: 10.3390/en1123259.
- [6] W. Wei, G. Jinlong, *Front. Chem. Sci. Eng.* **2010**, 5, 2–10. DOI: 10.1007/s11705-010-0528-3.
- [7] W. Jin Lee, C. Li, H. Prajitno, J. Yoo, J. Patel, Y. Yang, S. Lim, *Catal. Today* **2020**, 368, 2–19. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.02.017.
- [8] J. Ashok, S. Pati, P. Hongmanorom, Z. Tianxi, C. Junmei, S. Kawi, *Catal. Today* **2020**, 356, 471–489. DOI: 10.1016/j.cattod.2020.07.023.
- [9] R. Dębek, F. Azzolina-Jury, A. Travert, F. Maugé, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2019**, 116, 109427. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109427.
- [10] C. V. Miguel, M. A. Soria, A. Mendes, L. M. Madeira, *Chem. Eng. J.* **2017**, 322, 590–602. DOI: 10.1016/j.cej.2017.04.024.
- [11] A. C. Faria, C. V. Miguel, A. E. Rodrigues, L. M. Madeira, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, 59, 16170–16184. DOI: 10.1021/acs.iecr.0c02860.
- [12] C. V. Miguel, A. Mendes, L. M. Madeira, *J. CO₂ Util.* **2018**, 25, 128–136. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.03.011.
- [13] A. C. Faria, C. V. Miguel, L. M. Madeira, *J. CO₂ Util.* **2018**, 26, 271–280. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.05.005.
- [14] S. Das, J. Pérez-Ramírez, J. Gong, N. Dewangan, K. Hidajat, B. C. Gates, S. Kawi, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, 49, 2937–3004. DOI: 10.1039/C9CS00713J.
- [15] J. A. Martins, A. C. Faria, M. A. Soria, C. V. Miguel, A. E. Rodrigues, L. M. Madeira, *Catalysts* **2019**, 9, 1008. DOI: 10.3390/catal9121008.
- [16] M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, "Zeólitos. Um nanomundo ao serviço da catálise", Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **2014**.
- [17] G. Busca, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2017**, 254, 3–16. DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.04.007.
- [18] I. Graça, L. V. González, M. C. Bacariza, A. Fernandes, C. Henriques, J. M. Lopes, M. F. Ribeiro, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, 147, 101–110. DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.08.010.
- [19] M. C. Bacariza, I. Graça, A. Westermann, M. F. Ribeiro, J. M. Lopes, C. Henriques, *Top. Catal.* **2015**, 59, 314–325. DOI: 10.1007/s11244-015-0435-4.
- [20] M. C. Bacariza, R. Bértolo, I. Graça, J. M. Lopes, C. Henriques, *J. CO₂ Util.* **2017**, 21, 280–291. DOI: 10.1016/j.jcou.2017.07.020.
- [21] M. C. Bacariza, I. Graça, J. M. Lopes, C. Henriques, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2018**, 267, 9–19. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.03.010.
- [22] M. C. Bacariza, M. Maleval, I. Graça, J. M. Lopes, C. Henriques, *Micropor. Mesopor. Mat.* **2019**, 274, 102–112. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.07.037.
- [23] M. C. Bacariza, I. Graça, J. M. Lopes, C. Henriques, *ChemCatChem* **2019**, 11, 2388–2400. DOI: 10.1002/cctc.201900229.
- [24] M. C. Bacariza, I. Graça, S. S. Bebiano, J. M. Lopes, C. Henriques, *Energy Fuels* **2017**, 31, 9776–9789. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b01553.
- [25] M. C. Bacariza, I. Graça, J. M. Lopes, C. Henriques, *ChemCatChem* **2018**, 10, 2773–2781. DOI: 10.1002/cctc.201800204.
- [26] M. C. Bacariza, M. Biset-Peiró, I. Graça, J. Guilera, J. Morante, J. M. Lopes, T. Andreu, C. Henriques, *J. CO₂ Util.* **2018**, 26, 202–211. DOI: 10.1016/j.jcou.2018.05.013.

>

Maria C. Bacariza

C5Lab - Sustainable Construction Materials Association.

Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa. Doutorada em Engenharia Química pela Universidade de Lisboa (2018), é atualmente investigadora do C⁵Lab (Sustainable Construction Materials Association) e

pertence ao Centro de Química Estrutural (Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa). Com elevada motivação para a catálise ambiental, desenvolve o seu trabalho de investigação na área da valorização do CO₂ para a produção de metano. maria.rey@tecnico.ulisboa.pt
ORCID.org/0000-0003-4236-6724