



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

VICTOR VITAL LEÃO BEZERRA

**BENEFICIAMENTO DO CO₂ ATRAVÉS DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA COM
COBRE PROMOVIDO POR MOLIBDÊNIO SUPORTADOS EM ZEÓLITAS
(Cu-MO/HZSM-5 OU Cu-MO/HZSM-22) PARA OBTENÇÃO DE METANOL**

Recife
2021

VICTOR VITAL LEÃO BEZERRA

**BENEFICIAMENTO DO CO₂ ATRAVÉS DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA COM
COBRE PROMOVIDO POR MOLIBDÊNIO SUPORTADOS EM ZEÓLITAS
(Cu-MO/HZSM-5 OU Cu-MO/HZSM-22) PARA OBTENÇÃO DE METANOL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.

Coorientadora: Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros.

Recife

2021

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

B574b Bezerra, Victor Vital Leão.

Beneficiamento do CO₂ através da hidrogenação catalítica com cobre promovido por Molibdênio suportados em Zeólitas (Cu-Mo/HZSM-5 OU Cu-Mo/HZSM-22) para obtenção de metanol / Victor Vital Leão Bezerra. – 2021. 124 f.: il., fig., tab.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.

Coorientador: Profa. Dra. Eliane Bezerra de Moraes Medeiros.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife, 2021. Inclui referências.

1. Engenharia química. 2. Dióxido de Carbono. 3. Zeólitas. 4. Molibdênio. 5. Cobre. 6. Metanol. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de (Orientador). II. Medeiros, Eliane Bezerra de Moraes (Coorientadora). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2023-111

VICTOR VITAL LEÃO BEZERRA

**BENEFICIAMENTO DO CO₂ ATRAVÉS DA HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA COM
COBRE PROMOVIDO POR MOLIBDÊNIO SUPORTADOS EM ZEÓLITAS
(Cu-MO/HZSM-5 OU Cu-MO/HZSM-22) PARA OBTENÇÃO DE METANOL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 05/03/2021.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Mohand Benachour (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Deivson Cesar Silva Sales (Examinador Externo)
Universidade de Pernambuco

Prof. Dr. Antônio Osimar Sousa da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Alagoas

Profa. Dra. Camila Pacelly Brandão de Araújo (Examinadora Externa)
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Aos meus pais, Edson Leão Bezerra e Sydia Maria Vital, que através da abnegação dos seus sonhos, permitiram o meu intento...

Também, a Camila Maria Teixeira de Almeida, pelo companheirismo imensurável.

AGRADECIMENTOS

A Deus, Energia, Destino... por todas as oportunidades.

A minha mãe, Sydia Maria Vital, que me ensinou a coragem e a gratidão, como as ferramentas mais importante da vida. Muito obrigado por tudo que a senhora sempre fez por mim. Mãe, amo a senhora.

Ao meu pai, Edson Leão Bezerra, que me ensinou a humildade e o esforço do trabalho. Muito obrigado pelas horas privadas de sono que o senhor passou. Pai, amo-te.

A minha esposa, Camila Maria Teixeira de Almeida, que me ensinou a dedicação e o amor. Muito obrigado por toda compreensão, carinho e incentivo. Nada disso seria possível sem você. Te Amo, minha Vida.

A Professora Suzana (Colégio Imaculada), que acreditou no meu potencial para estudar química.

A Professora Eliane Valetim Honorato, que me deu a primeira oportunidade de pesquisa e me ensinou as possibilidades da vida acadêmica.

Ao Professor Alexandre Ricardo Pereira Schuler, que me ensinou a ética de trabalho, a paixão pela profissão e a vontade de ser professor um dia.

A Professor Celmy M^a. B. de M. Barbosa, que me ensinou a coragem e confiança para querer ser um pesquisador.

Ao professor Luciano Costa Almeida, que me ensinou o trabalho em um laboratório de pesquisa e como me tornar um pesquisador.

Ao Professor José Geraldo de Andrade, que me ensinou sobre comprometimento. Obrigada pelo suporte, incentivo e disponibilidade de seu laboratório.

Ao Professor Mohamed Benachour, que me ensinou a escutar. Obrigada pela confiança em mim depositada, além do suporte, incentivo e disposição de equipamentos.

Ao professor Antônio Osimar Sousa da Silva (UFAL) e ao amigo Lenivaldo Valério de Sousa Júnior (UFAL) por toda ajuda e colaboração neste trabalho.

Aos meus Orientadores Nelson Medeiros de Lima Filho e Eliane Bezerra de Moraes Medeiros, que me deram Esperança. Que acreditaram no meu potencial, transferindo seus conhecimentos e estimulando minha perspicácia enquanto pesquisador. Sempre me trataram com compaixão e carinho, de forma que os

considero como meus pais acadêmicos. Gostaria de registrar em palavras toda a Gratidão que sinto por vocês, mas nada que eu escreva poderá mensurar o tamanho da minha dívida com vocês! Muito obrigado...sem vocês dois eu não teria conseguido!

A todos os meus amigos que fizeram ou fazem parte da minha vida, que sempre me ajudaram e me ensinaram meus subterfúgios: ao conjunto Ignez Andreazza (INOCOOP), ao Colégio da Imaculada Conceição (CIC), ao Departamento de Engenharia Química (DEQ), a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), ao Centro regional de Ciências Nucleares (CRCN-NE) e ao Laboratório de Processos Catalíticos (LPC).

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPEQ) e a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bola de estudo de doutorado.

“Audaces fortuna iuvat” – A sorte favorece o audaz (PETER BLOOD, 1922, p. 24).

RESUMO

A demanda de energia tem crescido de forma exponencial ao longo dos anos, delegando aos combustíveis poderes fundamentais e indispensáveis para o desenvolvimento socioeconômico dos países. O principal produto da combustão dos combustíveis fósseis é o dióxido de carbono (CO_2), que pode ser reutilizado como fonte de carbono para a produção de insumos químicos de alto valor agregado. Neste trabalho, foram realizadas reações de hidrogenação do CO_2 com catalisadores de cobre (Cu) promovidos por óxido de molibdênio (MoO_3), suportados em zeólitas (HZSM-5 e HZSM-22): 30%Cu-5%Mo/HZSM-5; 30%Cu-10%Mo/HZSM-5; 30%Cu-5%Mo/HZSM-22; 30%Cu-10%Mo/HZSM-22. Os catalisadores foram sintetizados utilizando-se a técnica de co-impregnação a umidade incipiente. Os catalisadores produzidos foram caracterizados através das técnicas de: difração de raios-X (DRX); análise textural (BET, BJH, *t-plot*); redução a temperatura programada (RTP); análise termogravimétrica (TGA) e dessorção à temperatura programada de amônia (TPD- NH_3). Os catalisadores apresentaram elevada estabilidade térmica (perda de massa <5%, via TGA), além de uma aceitável estabilidade catalítica (cerca de 24 h), com alcance de um estado pseudo-estacionário após 3 h de reação. Também se constatou que a faixa de temperatura ideal para a ativação do catalisador é entre 300°C e 400°C. Além disso, os resultados de DTP- NH_3 ilustraram a formação de sítios ácidos fortes com a presença dos óxidos metálicos, principalmente o MoO_3 . Os difratogramas indicaram a presença dos picos cristalográficos referentes ao CuO e ao MoO_3 , e a ausência de alteração visível na estrutura cristalina das zeólitas (HZSM-5 e HZSM-22). Os dados de análise textural confirmam a presença do Cu e do MoO_3 nos poros das zeólitas, sugerindo a ocorrência de um bloqueio parcial nos mesoporos e uma obstrução intensa nos microporos. Nas reações de hidrogenação catalítica do CO_2 , obteve-se informações sobre conversão do CO_2 (%), e seletividades a CH_4 (%), CO (%), MeOH (%), além de produtividade (%) e rendimento do MeOH ($\text{g.kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Para todos os catalisadores investigou-se a influência da temperatura (220, 240 e 260°C), e observou-se que um menor teor mássico de Mo e a HZSM-22, favoreciam a formação de MeOH, logo obteve-se um melhor desempenho com o catalisador 30%Cu-5%Mo/HZSM-22. Utilizando deste catalisador, buscou-se uma melhoria na atividade catalítica através da variação de parâmetros operacionais, como: pressão (20, 25 e 30 Bar) e velocidade espacial (0,3; 0,4 e 0,5 h^{-1}). Obteve-se, resultados

médios no estado pseudo-estacionário, de: conversão de CO₂ (%) entre 9,7 e 17,4; seletividades a CH₄ (%) entre 5,3 e 31,7 e CO (%) entre 24,2 e 48,1; produtividade (%) entre 4,0 e 7,5 e rendimento de MeOH (g.kg_{cat}⁻¹.h⁻¹) entre 5,8 e 18,7. Além de uma E_a entre 20,6 e 46,0 kJ.mol⁻¹, para todos os catalisadores estudados e todas as condições operacionais aplicadas.

Palavras-chave: dióxido de carbono; zeólitas; molibdênio; cobre; metanol.

ABSTRACT

The demand for energy has grown exponentially over the years, delegating to rights fundamental and indispensable powers for the socioeconomic development of countries around the globe. The main product of combustion of fossil fuels is carbon dioxide (CO_2), which can be reused as a carbon source for the production of high value-added chemical inputs. In this work, CO_2 hydrogenation reactions were carried out from copper (Cu) catalysts promoted by molybdenum oxide (MoO_3), supported on zeolites (HZSM-5 and HZSM-22): 30%Cu-5%Mo/HZSM-5; 30%Cu-10%Mo/HZSM-5; 30%Cu-5%Mo/HZSM-22; 30%Cu-10%Mo/HZSM-22. The catalysts were synthesized using the incipient moisture co-impregnation technique. The catalysts produced were characterized by the techniques of: X-ray diffraction (XRD); textural analysis (BET, BJH, t-plot); reduction in programmed temperature (RTP); thermogravimetric analysis (TGA) and desorption at the programmed ammonia temperature (TPD- NH_3). The catalysts showed high thermal stability (mass loss <5%, via TGA), in addition to an acceptable catalytic stability (about 24 h). Reaching a pseudo-stationary state after 3 h of reaction. It was also found that the ideal temperature range for activating the catalyst is between 300 and 400°C. In addition, the results of DTP- NH_3 illustrated the formation of strong acidic sites with the presence of metal oxides, mainly MoO_3 . The diffractograms indicated the presence of the crystallographic peaks referring to CuO and MoO_3 , and the absence of visible change in the crystalline structure of the zeolites (HZSM-5 and HZSM-22). The textural analysis data confirm the presence of Cu and MoO_3 in the pores of the zeolites, suggesting the occurrence of a partial blockage in the mesopores and an intense obstruction in the micropores. In the catalytic hydrogenation reactions of CO_2 , information was obtained on CO_2 conversion (%), and selectivities to CH_4 (%), CO (%), MeOH (%), in addition to productivity (%) and MeOH yield ($\text{g.kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$). For all catalysts, the influence of temperature (220, 240 and 260°C) was investigated, and it was observed that a lower mass content of Mo (5%) and HZSM-22, favored the formation of MeOH, soon a better result was obtained, performance with the catalyst 30%Cu-5%Mo/HZSM-22. Using this catalyst, an improvement in catalytic activity was sought through the variation of operational parameters, such as: pressure (20, 25 and 30 Bar) and space velocity (0.3; 0.4 and 0.5 h^{-1}). Average results in the pseudo-stationary state were obtained from: CO_2 conversion (%) between 9.7 and 17.4; selectivities at CH_4 (%) between 5.3 and 31.7

and CO (%) between 24.2 and 48.1; productivity (%) between 4.0 and 7.5 and MeOH yield ($\text{g.kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) between 5.8 and 18.7. In addition to an E_a between 20.6 and 46.0 kJ.mol^{-1} , for all studied catalysts and all operational conditions applied.

Keywords: carbon dioxide; zeolite; molybdenum; copper; methanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Emissão global de CO ₂ por setor	25
Figura 2 –	Produtos obtidos a partir da utilização do CO ₂ como matéria-prima	28
Figura 3 –	Produção química primária no cenário de desenvolvimento sustentável entre os anos de 2000-2030	30
Figura 4 –	Evolução da capacidade de produção de metanol instalada no mundo	31
Figura 5 –	Aplicações do metanol no cenário mundial	32
Figura 6 –	Principais materiais dos catalisadores utilizados na síntese do metanol	34
Figura 7 –	Representação da estrutura dos canais e poros da zeólita ZSM-5	38
Figura 8 –	Equilíbrio de conversão para os processos de produção de metanol a partir de mistura H ₂ /CO (2:1)	43
Figura 9 –	Conversões de equilíbrio de CO ₂ (X _{CO2}), seletividades e rendimentos a metanol e CO a diferentes temperaturas e pressões (H ₂ /CO ₂ = 3)	44
Figura 10 –	Mecanismo para a síntese do metanol na hidrogenação do CO/CO ₂	45
Figura 11 –	Fluxograma da impregnação dos metais (Cu e Mo) nos suportes (HZSM-5 e HZSM-22)	50
Figura 12 –	Difração de raios-X ilustrando a Lei de Bragg	51
Figura 13 –	Unidade PID MICROACTIVITY-effi, conectada ao cromatógrafo	56
Figura 14 –	Detalhes da unidade MICROACTIVITY-effi da Eng&Tech	56
Figura 15 –	Esquema de válvulas e colunas do cromatógrafo a gás	57
Figura 16 –	Curvas termogravimétricas dos suportes e catalisadores, obtidas sob taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de nitrogênio	61
Figura 17 –	Perfis de RTP-H ₂ dos suportes e catalisadores utilizados neste trabalho	63

Figura 18 – Perfis de DTP-NH ₃ dos suportes e catalisadores utilizados neste trabalho	65
Figura 19 – Difrátogramas de raios-X do suporte e dos catalisadores calcinados	68
Figura 20 – Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂ dos suportes e dos catalisadores calcinados	69
Figura 21 – Investigação do tempo de campanha: catalisadores Cu5Mo-HZ5 e Cu10MoHZ5. Os resultados de (%CO ₂); seletividades: (%CH ₄), (%CO), (%produtos) e (% produtividade) em função do tempo, na reação de hidrogenação do CO ₂	73
Figura 22 – Investigação do tempo de campanha: catalisadores Cu5Mo HZ22, Cu10MoHZ22. Os resultados de (%CO ₂); seletividades: (%CH ₄), (%CO), (%produtos) e (% produtividade) em função do tempo, na reação de hidrogenação do CO ₂	74
Figura 23 – Investigação do tempo de campanha do catalisador comercial. Os resultados de (%CO ₂); seletividades: (%CH ₄), (%CO), (%produtos) e (% produtividade) em função do tempo, na reação de hidrogenação do CO ₂	75
Figura 24 – Influência da temperatura (220, 240 e 260°C) na reação de hidrogenação do CO ₂ com o catalisador Comercial	77
Figura 25 – Influência da temperatura (220, 240 e 260°C) na reação de hidrogenação do CO ₂ com o catalisador Cu5Mo-HZ5	79
Figura 26 – Influência da temperatura (220, 240 e 260°C) na reação de hidrogenação do CO ₂ com o catalisador Cu10Mo-HZ5	80
Figura 27 – Influência da temperatura (220, 240 e 260°C) na reação de hidrogenação do CO ₂ com o catalisador Cu5Mo-HZ22	82
Figura 28 – Influência da temperatura (220, 240 e 260°C) na reação de hidrogenação do CO ₂ com o catalisador Cu10Mo-HZ22	84
Figura 29 – Relação da conversão de CO ₂ (%) com: CH ₄ (%); CO (%); produtividade (%) e rendimento (g _{MeOH} .kg _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹). Com todos os catalisadores investigados: Comercial; Cu5Mo-HZ5; Cu10Mo-HZ5; Cu5Mo-HZ22 e Cu10Mo-HZ22. Nas condições operacionais de 30 bar, 0,4h ⁻¹ e (220, 240 e 260°C)	86

Figura 30 – O efeito do tipo de zeólita e o teor mássico de Mo adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, 0,4h ⁻¹ e (220, 240 e 260°C), sobre a conversão de CO ₂	88
Figura 31 – O efeito do tipo de zeólita e o teor mássico de molibdênio adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, 0,4h ⁻¹ e (220, 240 e 260°C), sobre a seletividade a CH ₄	89
Figura 32 – O efeito do tipo de zeólita utilizada e o teor mássico de molibdênio adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, 0,4h ⁻¹ e (220, 240 e 260°C), sobre a seletividade a CO	90
Figura 33 – O efeito do tipo de zeólita utilizada e o teor mássico de molibdênio adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, 0,4h ⁻¹ e (220, 240 e 260°C), sobre a seletividade a MeOH	91
Figura 34 – O efeito do tipo de zeólita utilizada e o teor mássico de molibdênio adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, 0,4h ⁻¹ e (220, 240 e 260°C), sobre a seletividade a DME	92
Figura 35 – O efeito do tipo de zeólita utilizada e o teor mássico de molibdênio adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, 0,4h ⁻¹ e (220, 240 e 260°C), sobre a seletividade a NI	92
Figura 36 – O efeito do tipo de zeólita utilizada e o teor mássico de molibdênio adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, 0,4h ⁻¹ e (220, 240 e 260°C), sobre a Produtividade	93
Figura 37 – O efeito do tipo de zeólita utilizada e o teor mássico de molibdênio adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, 0,4h ⁻¹ e (220, 240 e 260°C), sobre o rendimento de MeOH (g.kg _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)	94
Figura 38 – Influência da pressão (20, 25 e 30 bar) na reação de hidrogenação catalítica do CO ₂ com o catalisador Cu ₅ Mo-HZ22, na temperatura de 220°C, sobre a conversão do CO ₂ e	

	seletividades a: CH ₄ , CO, MeOH, DME, NI e produtos, além da produtividade e do rendimento	97
Figura 39 –	Influência da pressão (20, 25 e 30 bar) na reação de hidrogenação catalítica do CO ₂ com o catalisador Cu5Mo-HZ22, na temperatura de 240°C, sobre a conversão do CO ₂ e seletividades: a CH ₄ , CO, a MeOH, DME, NI e produtos, além da produtividade e do rendimento	99
Figura 40 –	Influência da pressão (20, 25 e 30 bar) na reação de hidrogenação catalítica do CO ₂ com o catalisador Cu5Mo-HZ22, na temperatura de 260°C, sobre a conversão do CO ₂ e seletividades: a CH ₄ , CO, a MeOH, DME, NI e produtos, além da produtividade e do rendimento	100
Figura 41 –	Influência da velocidade espacial, V_e - (0,3; 0,4 e 0,5 h ⁻¹) na reação de hidrogenação catalítica do CO ₂ com o catalisador Cu5Mo-HZ22, na temperatura de 220°C, sobre a conversão do CO ₂ e seletividades a: CH ₄ , CO, MeOH, DME, NI e produtos, além da produtividade e do rendimento	102
Figura 42 –	Influência da velocidade espacial, V_e - (0,3; 0,4 e 0,5 h ⁻¹) na reação de hidrogenação catalítica do CO ₂ com o catalisador Cu5Mo-HZ22, na temperatura de 240°C, sobre a conversão do CO ₂ e seletividades a: CH ₄ , CO, MeOH, DME, NI e produtos, além da produtividade e do rendimento	103
Figura 43 –	Influência da velocidade espacial, V_e - (0,3; 0,4 e 0,5 h ⁻¹) na reação de hidrogenação catalítica do CO ₂ com o catalisador Cu5Mo-HZ22, na temperatura de 240°C, sobre a conversão do CO ₂ e seletividades a: CH ₄ , CO, MeOH, DME, NI e produtos, além da produtividade e do rendimento	105
Figura 44 –	Gráficos de Arrhenius para a reação de hidrogenação catalítica do CO ₂ para os cálculos da energia de ativação aparente (E_a). Temperaturas utilizadas de 220, 240 e 260°C	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Empresas e catalisadores envolvidos na síntese de metanol	33
Tabela 2 –	Catalisadores, parâmetros operacionais e performance na síntese de metanol	35
Tabela 3 –	Variação de entalpia e energia livre de Gibbs para reações envolvendo o CO ₂	42
Tabela 4 –	Especificações da zeólita comercial ZSM-5	48
Tabela 5 –	Sistemas catalíticos que serão utilizados nas reações de hidrogenação do CO ₂	49
Tabela 6 –	Características texturais do catalisador comercial	51
Tabela 7 –	Valores dos parâmetros reacionais no processo de hidrogenação do CO ₂	59
Tabela 8 –	Parâmetros texturais dos catalisadores calcinados	70
Tabela 9 –	Valores médios dos parâmetros obtidos durante o estado pseudo-estacionário (P= 30 bar; v _e = 0,4 h ⁻¹)	76
Tabela 10 –	Valores médios dos parâmetros investigativos obtidos durante o no estado pseudo-estacionário, para o catalisador Cu5Mo-HZ22, em cada temperatura de reação, nas pressões de 20, 25 e 30 bar; e nas velocidades espaciais de 0,3; 0,4 e 0,5 h ⁻¹	96
Tabela 11 –	Energia de ativação aparente dos catalisadores em diferentes pressões e velocidades espaciais, nas temperaturas de reação de 220, 240 e 260°C	108

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1	DIÓXIDO DE CARBONO	23
2.2	IMPACTO AMBIENTAL DO DIÓXIDO DE CARBONO	23
2.3	CAPTURA E SEQUESTRO DO CARBONO (CCS) - CAPTURA E UTILIZAÇÃO DO CARBONO (CCU)	26
2.4	HIDROGENAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO	27
2.5	O METANOL E SUAS APLICAÇÕES	29
2.5.1	Catalisadores da síntese de metanol	32
2.6	DIMETIL ÉTER E SUAS APLICAÇÕES	35
2.6.1	Catalisadores usados na produção de dimetil éter proveniente do metanol	36
2.7	APLICAÇÃO DE ZEÓLITAS NA HIDROGENAÇÃO DO CO ₂	37
2.8	USO DO MOLIBDÊNIO NAS REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DO CO ₂	40
2.9	TERMODINÂMICA, MECANISMO E CINÉTICA DA HIDROGENAÇÃO DO CO ₂	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1	SUORTES CATALÍTICOS (ZEÓLITAS)	48
3.1.1	Preparação dos suportes (HZSM-5 e HZSM-22)	48
3.2	PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	49
3.2.1	Catalisador comercial	50
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	51
3.3.1	Difração de raios-X (DRX).....	51
3.3.2	Análise textural	52
3.3.3	Redução à temperatura programada	54
3.3.4	Análise Termogravimétrica	54
3.3.5	Dessorção à temperatura programada de amônia	54
3.4	AVALIAÇÃO CATALÍTICA	55
3.4.1	Equipamentos utilizados	55

3.4.2	Procedimento experimental	58
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	61
4.1.1	Determinação da estabilidade térmica via análise termogravimétrica	61
4.1.2	Redução à temperatura programada com hidrogênio	62
4.1.3	Dessorção à temperatura programada com amônia	64
4.1.4	Difratometria de raios-x	66
4.1.5	Análise textural	69
4.2	AVALIAÇÃO CATALÍTICA	71
4.2.1	Tempo de campanha	72
4.2.2	A influência da temperatura	76
4.2.3	A Influência da conversão do CO ₂	85
4.2.4	O efeito do MoO ₃ e do tipo de zeólita na reação de hidrogenação do CO ₂	87
4.2.5	Efeito da variação da pressão e da velocidade espacial	95
4.2.5.1	<i>Efeito da variação da pressão na hidrogenação catalítica do CO₂</i>	96
4.2.5.2	<i>Efeito da variação da velocidade espacial na hidrogenação catalítica do CO₂</i>	101
4.2.6	Determinação da energia de ativação aparente	106
5	CONCLUSÕES	109
6	ETAPAS FUTURAS	111
	REFERÊNCIAS.....	112

1 INTRODUÇÃO

O estilo de vida e o comportamento da humanidade estão associados a demanda energética que no momento encontra-se dependente e limitada a sua principal fonte de energia primária, os combustíveis fósseis não renováveis (JADHAV *et al.* 2014; YANG *et al.* 2021). Essa tecnologia tem como consequência emissões de poluentes da queima de combustíveis veiculares (NO_x , SO_x), partículas em suspensão e, principalmente, o dióxido de carbono (CO_2) (CHEN; ZHANG; RUAN, 2021).

Segundo dados da Agência Internacional de Energia (EIA, 2020), as emissões globais de CO_2 atingiram níveis elevados, com um máximo de 33,5 gigatoneladas (GT) em 2018. Esse fato está associado ao crescimento exponencial da população mundial e, conseqüentemente, da atividade econômica em torno do globo, que necessita urgentemente de mudanças estruturais nos sistemas de geração de energia (SONG, 2016).

Diante deste cenário, a busca por tecnologias que visem a captura, o armazenamento e a conversão do CO_2 em combustíveis e insumos para as indústrias químicas, é imprescindível (NYÁRI *et al.* 2020; KAR; GOEPPERT; PRAKASH, 2019; JADHAV *et al.* 2014; SONG, 2016). A redução nas emissões do dióxido de carbono é uma tarefa extensa, onerosa e requer um longo prazo para sua viabilização. Algumas estratégias podem ser vislumbradas, como: (1) redução significativa no despejo de CO_2 na atmosfera (2) desenvolvimento de processos de captura do CO_2 e (3) transformação do CO_2 em insumos químicos.

Segundo Nyári *et al.* (2020), o processo de Captura de Carbono (CC) baseia-se no controle e na diminuição das emissões de CO_2 liberado à atmosfera, de forma que antes que esse poluente seja emitido para o meio externo, métodos de captura conseguem reduzir sua quantidade, suavizando os danos ao meio ambiente. O dióxido de carbono capturado poderá ser: armazenado, *carbon capture e sequestration* (CCS), ou utilizado, *carbon capture utilization* (CCU).

Entretanto, os processos de captura e armazenamento de matérias-primas ricas em carbono necessitam de investimentos em pesquisas tecnológicas para o seu aprimoramento. Além disso, a transformação do CO_2 em combustíveis e matérias-

primas fornece uma perspectiva viável para a diminuição da dependência dos combustíveis de origem fósseis (KAR; GOEPPERT; PRAKASH, 2019; KOYTSOUMPA; BERGINS; KAKARAS, 2018).

Opções de produção de energia para combustíveis líquidos podem proporcionar conexões entre o setor energético e os demais. O setor de mobilidade, por exemplo, oferece oportunidades de armazenamento de combustíveis, ao passo que promove uma ampla descarbonização do sistema de energia (MICHAILOS *et al.* 2019).

De modo consolidado, a principal aplicação industrial do CO₂ é como matéria-prima renovável para a produção de uréia (NH₂CONH₂), a partir da reação com amônia (NH₃) (JADHAV *et al.* 2014). Entretanto, este cenário está em processo de transformação, em virtude do crescente interesse no desenvolvimento tecnológico da transformação do CO₂ em produtos químicos de alto valor agregado: hidrocarbonetos leves (etileno, etano), hidrocarbonetos pesados (óleo, cera), hidrocarbonetos aromáticos (benzeno, tolueno, xileno - BTX), ácido carboxílico (ácido fórmico), álcoois superiores (etanol, propanol), dimetil éter (DME) e metanol (CH₃OH) (ATSBHA *et al.* 2021; ZHANG *et al.* 2019; WANG *et al.* 2019; CATIZZONE *et al.* 2018a; DESIREDDY *et al.* 2018; ÁLVAREZ *et al.* 2017; WANG *et al.* 2011).

A hidrogenação catalítica do CO₂ pode ser vista como uma rota viável e ambientalmente amigável para a produção de combustíveis limpos, devido a utilização de uma grande quantidade de matéria-prima poluente como reagente (GANESH *et al.* 2014; LI *et al.* 2014). Além disso, a hidrogenação de CO₂, visando a produção de metanol, é uma rota mais sustentável no quesito econômico, ambiental e energético, em comparação com a rota via SYNGAS (WIESBERG, 2016).

As reações catalíticas de hidrogenação do CO₂ podem ocorrer sob a influência de diversos metais: cobre, ferro, cobalto, níquel, gálio, entre outros. Entretanto, o cobre (Cu) é o principal metal aplicado à produção de metanol (ATSBHA *et al.* 2021; ZHANG *et al.* 2019; WANG *et al.* 2019; CATIZZONE *et al.* 2018a; DESIREDDY *et al.* 2018; ÁLVAREZ *et al.* 2017; WANG *et al.* 2011).

Nesse contexto, quanto mais assertivo for o design do catalisador que será utilizado na hidrogenação do CO₂, melhor será o desempenho da reação (conversão e seletividade). Nessa linha de raciocínio, pesquisadores buscam o aprimoramento do

sistema catalítico da reação através do emprego de diferentes promotores (ZnO, ZrO₂, metais nobres, terras raras) e suportes (alumina, sílica, zeólitas).

Alguns autores utilizaram o molibdênio (Mo) para promover catalisadores na hidrogenação de CO₂ (ZHANG *et al.* 2020; WANG *et al.* 2019; OWEN *et al.* 2016). Outros pesquisadores avaliaram o uso de zeólitas (ZSM-5 e ZSM-22) com diferentes graus de acidez na desidratação do metanol, visando a formação de uma maior quantidade de dimetil éter (DME) e hidrocarbonetos (ZHANG *et al.* 2020; DOLUDA *et al.* 2018; WAN *et al.* 2018; JAMIL *et al.* 2018; CATIZZONE *et al.* 2018b).

Com base no que foi exposto, o presente trabalho tem como objetivo geral o estudo da valorização do CO₂ através da reação de hidrogenação na presença de catalisadores bifuncionais (atividade metálica – cobre e óxido de molibdênio; atividade ácida – HZSM-5 e HZSM-22).

Planejando atender o objetivo geral desse trabalho, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Preparar os sistemas catalíticos bifuncionais contendo cobre, promovido por diferentes percentuais de MoO₃, suportados em zeólitas (HZSM-5 e HZSM-22): 30%Cu-5%Mo/HZSM-5; 30%Cu-10%Mo/HZSM-5; 30%Cu-5%Mo/HZSM-22; 30%Cu-10%Mo/HZSM-22;
- Caracterizar os sistemas catalíticos a partir de diferentes técnicas: difração de raios-X (DRX); análise textural (*BET*, *BJH*, *t-plot*); redução a temperatura programada (RTP); análise termogravimétrica (TGA) e dessorção à temperatura programada de amônia (TPD-NH₃);
- Determinar a eficiência do desenho catalítico, através da avaliação da estabilidade térmica dos catalisadores bifuncionais; da formação de óxidos metálicos (CuO e MoO₃); da capacidade de redução dos óxidos pré-reação (CuO – Cu⁰); da disposição dos sítios catalíticos sobre os suportes (HZSM-5 e HZSM-22) e da presença de sítios ácidos (Brönsted e Lewis);
- Verificar a estabilidade dos sistemas catalíticos através do tempo de campanha, observando o comportamento da conversão do CO₂;
- Avaliar a influência dos catalisadores bifuncionais nas reações de hidrogenação do CO₂, observando a influência da variação do teor de promotor (MoO₃) e a mudança do tipo de suporte (HZSM-5 e HZSM-22) como indicativo em: conversão do CO₂ em

produtos, seletividade a metanol (CH_3OH), dimetil éter (DME), monóxido de carbono (CO) e metano (CH_4);

- Selecionar o catalisador bifuncional com melhor desempenho catalítico para ser utilizado na avaliação da influência dos parâmetros operacionais, temperatura (220, 240 e 260°C); pressão (20, 25 e 30 bar) e velocidade espacial (0,3; 0,4 e 0,5 h⁻¹), na conversão do CO_2 e na seletividade a metanol (CH_3OH), dimetil éter (DME), monóxido de carbono (CO) e metano (CH_4);
- Investigar o comportamento cinético dos catalisadores bifuncionais utilizados na hidrogenação do CO_2 , através da energia de ativação aparente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Abaixo, será exibida uma breve revisão da literatura acadêmica acerca de temas relacionados a hidrogenação do dióxido de carbono (CO₂).

2.1 DIÓXIDO DE CARBONO

O dióxido de carbono (CO₂) foi descoberto pelo escocês Joseph Black em 1754 (ABD *et al.* 2020). Estruturalmente o CO₂ é formado por moléculas de geometria linear e de carácter apolar (YANG *et al.* 2021). O dióxido de carbono é um gás ligeiramente tóxico, inodoro, incolor e é 1,4 vezes mais pesado que o ar, evaporando a -78°C em pressão atmosférica (ABD *et al.* 2020). É um gás essencial à vida no planeta Terra, visto que é um dos compostos químicos necessários para a realização da fotossíntese das plantas (CHEN; ZHANG; RUAN, 2021). Entretanto, o CO₂ é um dos gases mais lançados na atmosfera pelo homem, influenciando negativamente no efeito estufa (YANG *et al.* 2021).

Termodinamicamente, o CO₂ é um gás bastante estável, com alto estado de oxidação, tornando-se praticamente um inerte (YANG *et al.* 2021). Uma grande parcela do CO₂ é gerada por atividades antropogênicas, sendo emitida para a atmosfera por falta de tecnologia competitiva capaz de capturar e transformar o CO₂ em matéria-prima (CHEN; ZHANG; RUAN, 2021). Devido a isso, o dióxido de carbono ainda é pouco utilizado como fonte de carbono na indústria química (ARESTA, 2010).

2.2 IMPACTO AMBIENTAL DO DIÓXIDO DE CARBONO

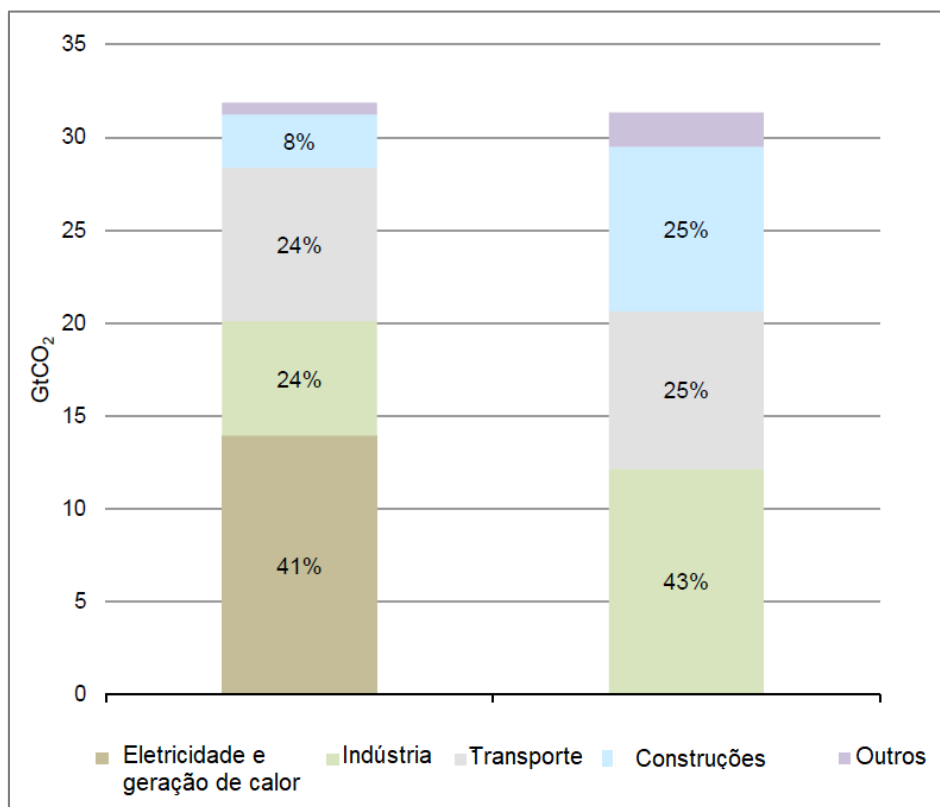
O estilo de vida e o comportamento da humanidade estão associados a demanda energética, que está atrelada ao avanço industrial atingido no âmbito contemporâneo, que no momento está dependente e limitado a sua principal fonte de energia primária, os combustíveis fósseis e não renováveis (JADHAV *et al.* 2014; YANG *et al.* 2021).

Com o avanço da tecnologia, herdaram-se os problemas ambientais provenientes das emissões de poluentes da combustão de combustíveis veiculares e

emissões de poluentes geradores de energia das indústrias (NO_x , SO_x), partículas em suspensão e principalmente o CO_2 (CHEN; ZHANG; RUAN, 2021).

Segundo dados da Agência Internacional de Energia (EIA, 2020), as emissões globais de carbono estão em níveis elevados. Mudanças estruturais no sistema de energia são imprescindíveis para alcançar o declínio rápido e constante das emissões de CO_2 , de forma a atingir o nível exigido pelas metas climáticas compartilhadas pelo mundo. As emissões globais de CO_2 atingiram um máximo histórico de 33,5 gigatoneladas (Gt) em 2018, impulsionado por um crescimento robusto da população e da sua atividade econômica.

O setor de geração de energia, em conjunto com transportes, foram responsáveis por mais de dois terços ($2/3$) das emissões totais de CO_2 em 2018, enquanto que a outra parcela ($1/3$) foi associada ao setores de indústria e construção, conforme Figura 1. Constata-se que após a separação das emissões dos setores de eletricidade e geração de calor, a indústria apresentou-se como maior setor emissor, respondendo por cerca de 40% das emissões globais de CO_2 (EIA, 2020).

Figura 1 - Emissão global de CO₂ por setor.

Fonte: Adaptado de EIA (2020).

Esforços em desenvolver e implantar tecnologias de energia limpa em todo o mundo são urgentes e necessários, a fim de reduzir as emissões de CO₂ nos setores: energia, transporte, edifícios e indústria. A agência Internacional de Energia (EIA, 2020) constatou que a transição no setor de energia, para energias renováveis, conduziria a sociedade em apenas um terço (1/3) do caminho necessário para emissões líquidas zero.

O acúmulo excessivo de CO₂ na atmosfera agravou as mudanças atmosféricas para um fenômeno denominado efeito estufa, que implica em alterações do clima, causando o aumento da taxa de aquecimento do planeta (ABD *et al.* 2020). Segundo Aresta *et al.* (2016), 1 giga tonelada de CO₂/ano pode não ser emitido à atmosfera, até 2030, caso uma quantidade de 332 mega tonelada de CO₂/ano seja utilizada como matéria-prima em processos catalíticos.

De acordo com relatório publicado pela Agência Internacional de Energia Renovável (IRENA, 2017), aumentando-se a eficiência energética e a produção de energia renovável em todo o mundo, pode-se atingir as emissões exigidas para

manter a variação da temperatura global abaixo de 2 °C, mitigando os efeitos mais severos das mudanças climáticas. O relatório também argumenta que as emissões de CO₂ devem ser reduzidas continuamente para 9,5 Gt até 2050. Para atingir este objetivo, a agência documenta que 90% desta redução pode ser alcançada através de melhorias na eficiência energética e aumento da energia renovável (SAIDI; OMRI, 2020; KOYTSOUMPA; BERGINS; KAKARAS, 2018).

Diante deste cenário, é primordial a busca por tecnologias que visem a captura e o armazenamento do CO₂ e a sua posterior conversão em combustíveis e matérias-primas das indústrias químicas (SONG *et al.* 2006; JADHAV *et al.* 2014). Além disso, a conversão do dióxido de carbono é uma estratégia viável para mitigar os problemas ambientais provenientes do aumento da emissão de gases poluentes e progressão para a busca de uma matriz energética mais amigável ao meio ambiente (OLAH, 2009; WANG *et al.* 2015).

2.3 CAPTURA E SEQUESTRO DO CARBONO (CCS) - CAPTURA E UTILIZAÇÃO DO CARBONO (CCU)

Cenários estão sendo discutidos por pesquisadores de como atingir os objetivos lançados no Acordo de Paris, limitando o aumento da temperatura média global abaixo de 1,5°C acima dos níveis pré-industriais. Entre as possibilidades, está o processo de Captura de Carbono (CC), que consiste em aprisionar o CO₂ que seria emitido à atmosfera (Nyári *et al.* 2020). O dióxido de carbono capturado pode ser armazenado (*carbon capture and sequestration* - CCS) ou utilizado (*carbon capture and utilization* – CCU).

Embora os processos apresentem semelhanças em sua finalidade, seus impactos são significativamente diferentes. No processo CCS ocorre a utilização de fendas geológicas para o confinamento do CO₂, que é posteriormente comprimido e armazenado em formações rochosas subterrâneas. Por outro lado, o CO₂ obtido através do processo CCU é armazenado como matéria-prima a ser utilizada à produção de combustíveis limpos e/ou insumos químicos de valor agregado: metanol (CH₃OH), monóxido de carbono (CO), dimetil éter (DME) e olefinas leves (KAR *et al.* 2019; COLLODI *et al.* 2017)

Portanto, os processos CCS e CCU podem ser avaliados como métodos complementares, ao invés de competitivos (KAR *et al.* 2019). Nesse sentido, a pesquisa do uso associado entre os processos CCS e CCU pode ser vista como uma excelente oportunidade para mitigar a taxa dos impactos ambientais ao redor do mundo (NYÁRI *et al.* 2020). Entretanto, são necessários avanços nas etapas de captura e armazenamento da matéria-prima rica em carbono, de modo que a transformação do CO₂ ofereça perspectivas viáveis à redução da dependência dos combustíveis fósseis (KOYTSOUMPA; BERGINS; KAKARAS, 2018).

Dentre essas perspectivas, destaca-se a produção sustentável de combustível renovável e insumos químicos: metanol (MeOH) e dimetil éter (DME) (MICHAILOS *et al.* 2019). É necessário que haja um aprimoramento na utilização do CO₂ como matéria-prima para a planta industrial de metanol, identificando quais seriam os desafios de integrar os processos de CCU com CCS (NYÁRI *et al.* 2020). É de conhecimento geral que o metanol pode ser produzido a partir da reação de hidrogenação do CO e/ou do CO₂. Nessa direção, a comunidade científica tem apreciado o uso do CO₂, como uma fonte potencial e abundante de carbono, ao invés de resíduo oneroso (NYÁRI *et al.* 2020; MICHAILOS *et al.* 2019; KOYTSOUMPA; BERGINS; KAKARAS, 2018).

2.4 HIDROGENAÇÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO

Atualmente, a principal aplicação industrial do CO₂ é como matéria-prima renovável para a produção de uréia (NH₂CONH₂), a partir da reação com amônia (NH₃) (JADHAV *et al.* 2014). Nesse processo, o CO₂ proveniente da combustão é capturado para impulsionar a produção da uréia. Entretanto, a maior parte do CO₂ utilizado no processo é fornecida pela reforma do gás natural, na etapa de produção do hidrogênio, que reage com N₂ produzindo amônia (STRAIT; NAGVEKAR, 2010). Outros processos que também utilizam o CO₂ como matéria-prima é a produção de ácido salicílico e de policarbonatos (JADHAV *et al.* 2014).

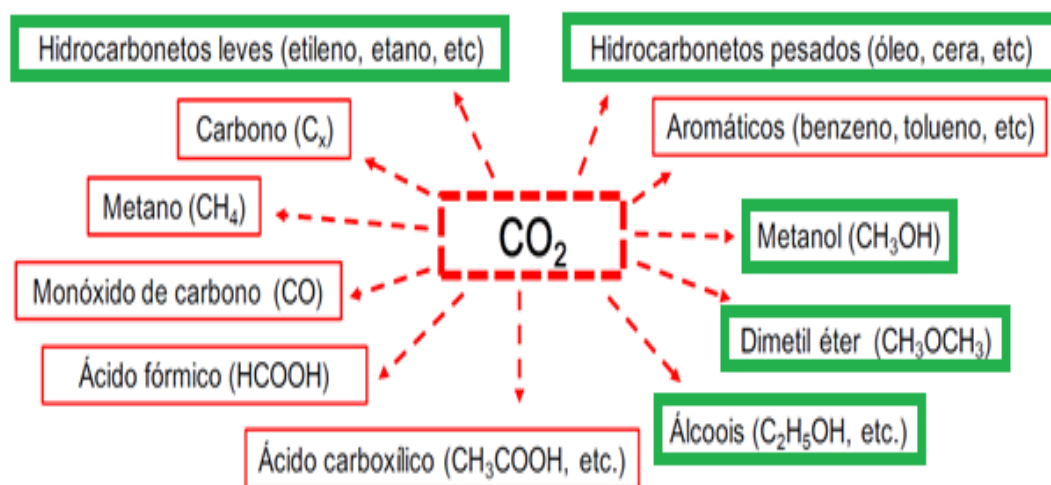
No contexto da termodinâmica, a molécula de CO₂ é extremamente estável, necessitando de materiais de elevada capacidade energética para a sua ativação (ALI *et al.* 2015). Neste sentido, a molécula de H₂ é um excelente ativo, em virtude de sua

grande capacidade energética, podendo ser utilizada como um reagente na ativação do CO₂ (SAEIDI *et al.* 2014).

Nesse sentido, grandes quantidades de dióxido de carbono poderiam ser recicladas por meio da sua hidrogenação catalítica. Os principais desafios desse processo em escala industrial são a busca por fontes de hidrogênio (H₂) sustentáveis e viáveis e a baixa seletividade a hidrocarbonetos específicos (em particular, a reação de Fischer-Tropsch que é usada para produzir combustíveis líquidos). A hidrogenação catalítica do CO₂ pode ser classificada através de três categorias de produtos formados, de acordo com a via de reação: monóxido de carbono (CO), metanol (CH₃OH) e hidrocarbonetos (HC) (ATSBHA *et al.* 2021).

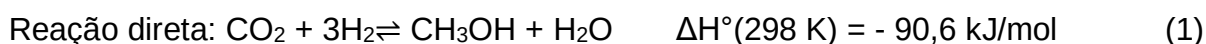
Algumas revisões foram realizadas, sob diferentes perspectivas, a respeito da hidrogenação catalítica do CO₂: ATSBHA *et al.* (2021); ZHANG *et al.* (2019); CATIZZONE *et al.* (2018); DASIREDDY *et al.* (2018); ÁLVAREZ *et al.* (2017); WANG *et al.* (2017); WANG *et al.* (2011). A Figura 2 ilustra os diferentes tipos de produtos que podem ser obtidos a partir da utilização do CO₂.

Figura 2 - Produtos obtidos a partir da utilização do CO₂ como matéria-prima.



Fonte: Arakawa (1998).

Segundo Atsbha *et al.* (2021), Álvarez *et al.* (2017), Wang *et al.* (2011), Lloyd, (2013), as três principais reações da hidrogenação do CO₂ são:





Estas reações são as mesmas que governam a conversão do gás de síntese em metanol (VANDEN; FROMENT, 1996), processo já consolidado. Catalisadores convencionais desse processo ($\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$) podem ser utilizados na hidrogenação direta do CO_2 (WANG, 2011), apesar da baixa atividade catalítica observada em temperaturas inferiores a 250°C (JADHAV *et al.* 2014).

A diferença entre a hidrogenação do CO e do CO_2 está na composição dos reagentes, que faz com que as reações ocorram com diferentes taxas. Além disso, o catalisador utilizado deve apresentar baixa desativação em presença de água, que é o principal subproduto dessa rota (MOTA *et al.* 2014; STUDDT *et al.* 2014; KUNKES; BEHRENS, 2013).

Como ocorre no processo via SYNGAS, baixas temperaturas e altas pressões devem ser utilizadas com o intuito de deslocar o equilíbrio da reação (Princípio de Le Chatelier), para a formação de metanol (WANG *et al.* 2011). Segundo Ahouari *et al.* (2013), o reator de hidrogenação pode operar em uma faixa de temperaturas entre 200 e 350°C e pressões que variam de 30 a 50 bar.

A hidrogenação de CO_2 à metanol pode ser vista como uma rota viável e, ambientalmente amigável, possibilitando a utilização de uma grande quantidade de matéria-prima (CO_2) para a formação de produtos de elevado valor agregado, como hidrocarbonetos, álcoois e dimetil éter (GANESH *et al.* 2014; LI *et al.* 2014). E, segundo (WIESBERG, 2016), a hidrogenação do CO_2 , visando a produção de metanol, é uma rota mais sustentável no quesito econômico, ambiental e energético, em comparação com a rota via gás de síntese.

2.5 O METANOL E SUAS APLICAÇÕES

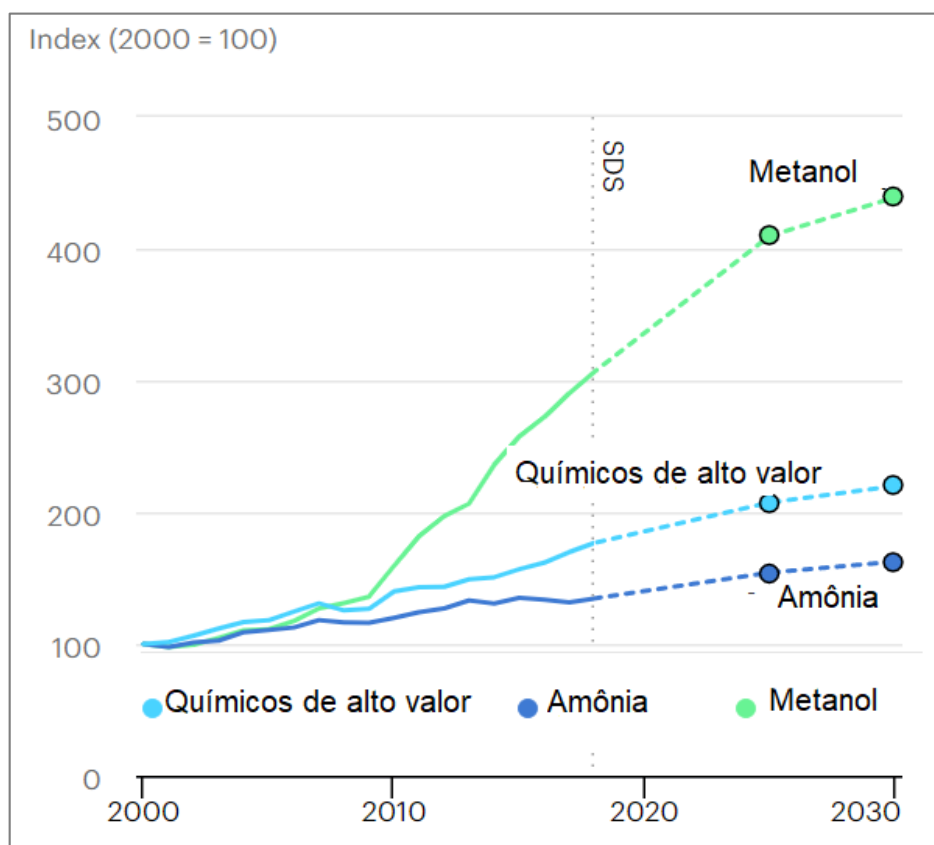
O metanol é um produto químico industrial de grande relevância, utilizado em larga escala na indústria de plásticos e como solvente, na extração de diversos produtos. Ele também é útil em sínteses orgânicas de diversos intermediários

químicos, como formaldeído, cloreto de metila, ácido acético, metilaminas, metacrilatos de metila, entre outros (JADHAV *et al.* 2014; OFFERMANN *et al.* 2014).

A produção do metanol vem recebendo destaque e aparece como expoente em um cenário de produtos químicos primários com desenvolvimento sustentável (IEA, 2019), juntamente com a amônia e químicos de alto valor agregado, conforme podemos constatar na Figura 3.

A produção mundial de metanol foi de cerca de 80 milhões de toneladas por ano, com o mundo possuindo uma capacidade instalada total de aproximadamente 128 milhões de toneladas, em 2018. Os principais responsáveis pelo aumento dos investimentos têm se concentrado no nordeste asiático, sendo a China responsável por 76% das novas adições de capacidade no tempo entre 2010 e 2018 (EPE, 2019; REFINITIV, 2019).

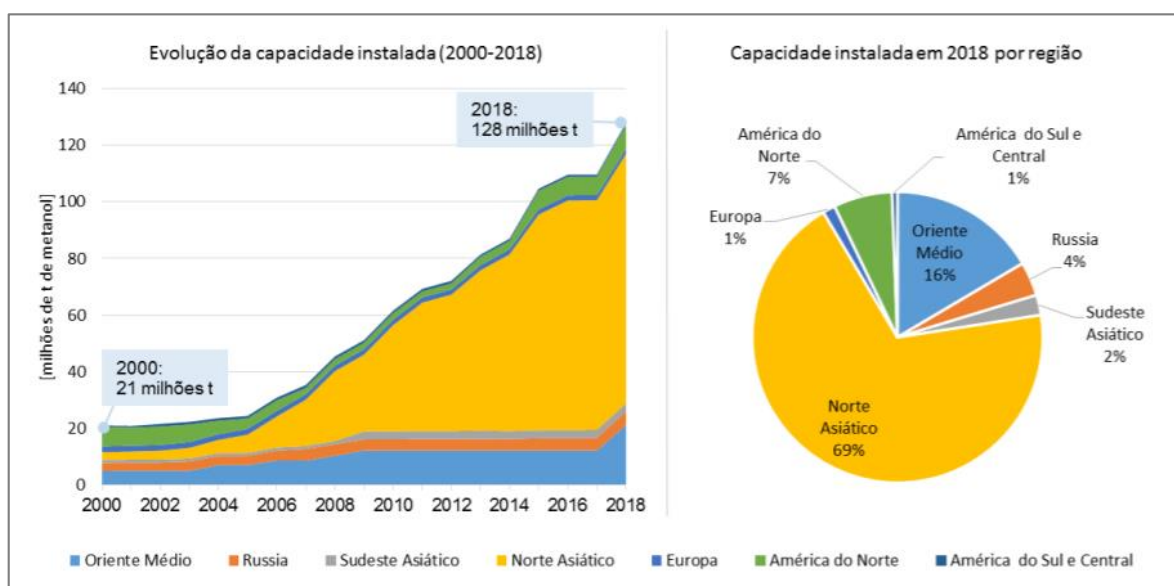
Figura 3 - Produção química primária no cenário de desenvolvimento sustentável entre os anos de 2000-2030.



Fonte: EIA (2020).

A Figura 4 ilustra a evolução da capacidade instalada para a produção de metanol, no mundo. O crescimento exponencial da demanda por metanol nos últimos anos apresenta taxas elevadas, com produção aproximada de até 4 milhões de toneladas de metanol por ano. A demanda chinesa fez os fluxos comerciais no mundo mudarem. As importações começaram em 1,5 milhão de toneladas em 2005, e foram para 7,5 milhões de toneladas em 2018, e esse crescimento continua à medida que o resto do mundo expande capacidade e produção (ARGUS, 2019). Isso é relacionado pela China ser responsável por quase a totalidade da capacidade instalada do Norte Asiático (REFINITIV, 2019) e do crescimento da demanda mundial por metanol.

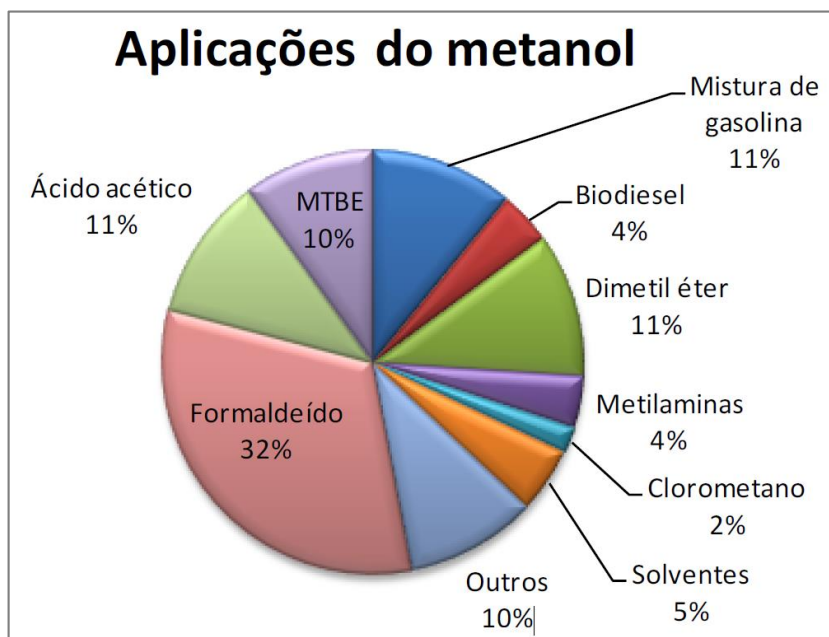
Figura 4 - Evolução da capacidade de produção de metanol instalada no mundo.



Fonte: EPE (2019).

Na Figura 5 é possível observar as principais aplicações do metanol no cenário mundial. Constata-se que grande parte da síntese do metanol é voltada para a produção de formaldeído e energia, tais como: biodiesel, aditivo para gasolina (éter metil terc-butílico - MTBE), mistura em gasolina e dimetil éter (DME) (IGP Energy, 2016).

Figura 5 - Aplicações do metanol no cenário mundial.



Fonte: IGP Energy (2016).

Com o crescimento avançado em novas capacidades de instalação na produção de metanol, sua demanda exponencial e sua variedade de aplicações, é primordial o desenvolvimento desta tecnologia. Atualmente, as plantas industriais que produzem grande parte do metanol utilizado no mundo operam com catalisadores a base de cobre e zinco, em pressão máxima de 100 bar e faixa de temperatura de 220 a 300°C (HARTADI *et al.* 2014; JADHAV *et al.* 2014).

Os catalisadores de cobre (Cu) funcionam como centros ativos onde ocorre a síntese de metanol, enquanto o zinco (Zn) atua na dispersão e estabilização do CuO, favorecendo a seletividade (LIU *et al.* 2003; MOTA *et al.* 2014; STUDDT *et al.* 2014). O monóxido de carbono atua como intermediário de reação na conversão do gás de síntese para metanol, sendo responsável por 67% de todo o metanol produzido a partir do gás de síntese (OFFERMANN *et al.* 2014).

2.5.1 Catalisadores para a síntese de metanol

Durante o processo catalítico de hidrogenação do CO₂, ocorre a formação de H₂O através da reação do hidrogênio e do oxigênio adsorvidos nos sítios metálicos ou provenientes da estrutura do catalisador. A água formada por meio da reação de

deslocamento gás-água (WGS) leva à formação de CO_2 e H_2 . Logo, o CO_2 formado é hidrogenado para metanol (MOTA *et al.* 2014; STUDDT *et al.* 2014).

Estudos afirmam que a síntese do metanol está diretamente relacionada com a área metálica dos catalisadores de cobre (BRIDGEWATER *et al.* 1986; DENISE *et al.* 1987). Gao *et al.* (2013) propuseram que a atividade do catalisador à base de cobre seja diretamente proporcional à presença de Cu^0 e Cu^+ . Assim, diversos fatores podem afetar a atividade destes sítios, como o tamanho de partícula, dispersão, efeitos eletrônicos e sinérgicos. Segundo Liu *et al.* (2003), esses fatores estão diretamente ligados a natureza do metal, promotor e/ou suporte.

A Tabela 1, que foi retirada do *Handbook of Industrial Catalysts* (LLOYD, 2013), ilustra os catalisadores industriais que fizeram parte do cenário do metanol e os seus fornecedores.

Tabela 1 - Empresas e catalisadores envolvidos na síntese de metanol.

Empresa	Catalisador Comercial	Referência
ICI	$\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	DOS 2302658 London (1973)
Lurgi	$\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	German Pat 1300917 (1969)
CCI	$\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	DOS 1956007 Louisville (1969)
Mitsubishi	$\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	DOS 2165378 Tokyo (1971)
Topsøe	$\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	
	$\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	DOS 2056612 Frankfurt (1970)
BASF	$\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	DOS 1930003 (1969)
	$\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	DOS 2026165 (1970)
	$\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	DOS 2026182 (1970)

Fonte: Lloyd (2013).

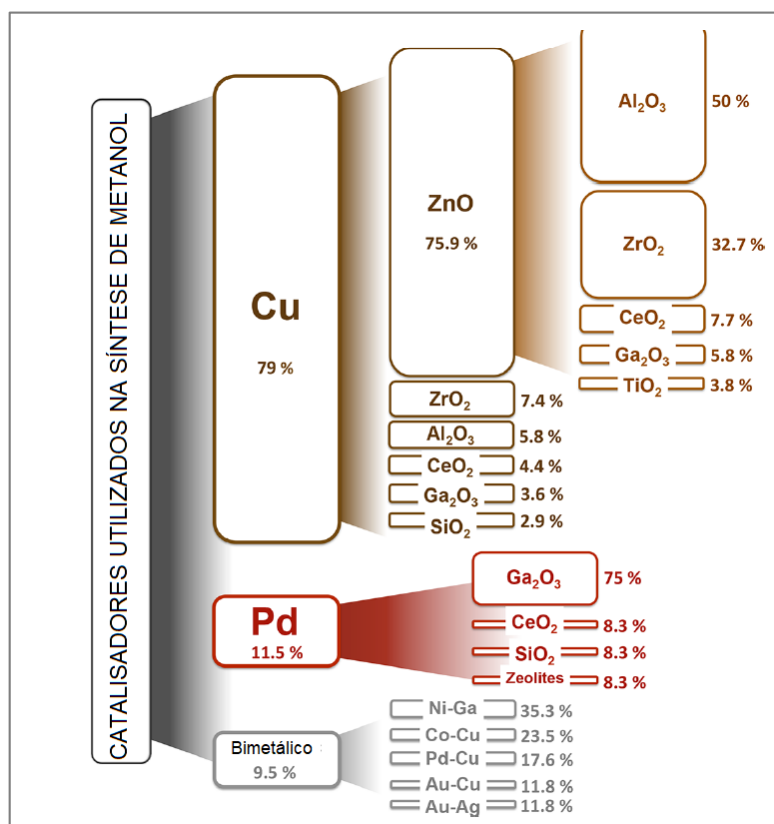
Além da natureza do sítio metálico e do suporte, diversas variáveis relativas às condições operacionais (temperatura, pressão e velocidade espacial) na reação de hidrogenação devem ser controladas para obtenção de maiores rendimentos do produto desejado (LIU *et al.* 2003).

Álvarez e colaboradores fizeram um levantamento dos tipos de materiais utilizados em catalisadores na reação de hidrogenação de CO_2 à metanol, como pode

ser visualizado na Figura 6. Os percentuais foram calculados com base em cerca 200 artigos selecionados da SCOPUS, entre os anos de 2006 a 2016 (ÁLVAREZ *et al.* 2017).

Segundo Álvarez *et al.* (2017), o sistema Cu-ZnO preparado por co-precipitação ainda é o mais investigado, por apresentar altos valores de atividade e seletividade, além das vantagens econômicas (custo-benefício). Os catalisadores comerciais usados na síntese de metanol ($\text{Cu-ZnO-Al}_2\text{O}_3$) são preparados por co-precipitação e, geralmente, apresentam em sua composição (molar): 50 a 70% de CuO, 20 a 50% de ZnO e 5 a 20% de Al_2O_3 . Normalmente esses catalisadores são calcinados e reduzidos antes da reação.

Figura 6 - Principais componentes dos catalisadores utilizados na síntese do metanol.



Fonte: Adaptado de Alvarez *et al.* (2017).

Na Tabela 2, podemos encontrar informações relatadas em alguns trabalhos importantes, Jiang *et al.* (2018), Phongamwong *et al.* (2017), Ren *et al.* (2019); Li *et al.* (2015), Frei *et al.* (2014), a respeito das condições de reação dos catalisadores de

síntese de metanol com conversão, seletividade e dados de rendimento (*space time yield - STY*).

Tabela 2 - Catalisadores, parâmetros operacionais e performance na síntese de metanol.

Catalisador	T (°C)	P (bar)	$\frac{H_2}{CO_2}$	V_e (WHSV ou GHSV)	X_{CO_2} (%)	Rend. MeOH ($g_{MeOH} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$)	P_{MeOH} (%)
CuZnO/SiO ₂	~220	30	3	2000 mL. $g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$	14,1	0,06	~8,0
Cu-ZnO-ZrO ₂	240	20	3	3900 mL. $g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$	5,0	0,25	~3,5
Cu/Zn/Al (66/30/11)	220	28	3	1525 mL. $g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$	20,3	NF*	~13,0
Cu/Zn/Zr/O 34/13/28/22	240	30	3	3600 h ⁻¹	12,1	NF*	~6,5
Cu-ZnO-ZrO ₂	230	30	3	3000 mL. $g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$	15,2	0,29	~5,0

Fonte: Jiang *et al.* (2018), Phongamwong *et al.* (2017), Ren *et al.* (2019); Li *et al.* (2015), Frei *et al.* (2014).

*NF = Não informado. P_{MeOH} = Produtividade de metanol (Produto da X_{CO_2} e seletividade de MeOH)

2.6 DIMETIL ÉTER E SUAS APLICAÇÕES

O dimetil éter (DME) tem atraído à atenção mundial devido ao seu potencial como uma alternativa ao diesel e obtenção através da hidrogenação catalítica do CO₂ (KORNAS *et al.* 2020; FAROOQUI *et al.* 2019; CATIZZONE *et al.* 2018; BONURA *et al.* 2018; CAI *et al.* 2015). Os motores a diesel podem queimar DME com algumas modificações, alcançando mais baixas emissões de particulados, NO_x e ausência de enxofre (SUN *et al.* 2003; XIE *et al.* 2015).

Através dos seus benefícios em relação à poluição ambiental, tem sido chamado de combustível do século XXI (WANG *et al.* 2011). Usualmente, ele é obtido a partir do processo de desidratação do metanol (REN *et al.* 2019; SEMELSBERGER *et al.* 2006). O DME também pode ser obtido a partir do gás natural, via gás de síntese, o que propicia custos de produção independentes das oscilações do preço do petróleo, além de possuir grande disponibilidade da matéria-prima (CATIZZONE *et al.* 2018; FRUSTERI *et al.* 2017; XIE *et al.* 2015; TAKEGUCHI *et al.* 2000).

Segundo Xie *et al.* (2015), a produção do DME pode ocorrer através de duas rotas: (I) emprega-se a síntese tradicional do metanol na presença de catalisadores metálicos de Cu/ZnO seguida da desidratação do metanol sobre um catalisador com sítios ácidos; (II) propõe-se a síntese direta (*one-step DME synthesis* ou *Syngas to DME – STD* (padrão), com a formação e desidratação do metanol em um único reator,

a partir de um catalisador bifuncional. A rota (II) tem recebido maior atenção dos pesquisadores em virtude do menor custo no processo industrial (GARCÍA-TRENCO; MARTÍNEZ, 2012; HAYER *et al.* 2011; LI *et al.* 2010).

Os catalisadores ácidos comumente usados na desidratação do metanol são zeólitas, principalmente ZSM-5, e alumina. As zeólitas apresentam uma elevada acidez devido à presença dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, enquanto que a alumina apresenta apenas sítios de Lewis (XU *et al.* 1997).

Entretanto, a elevada acidez da zeólita ocasiona baixa seletividade para o DME, gerando subprodutos, como hidrocarbonetos. Além disso, também pode ocorrer a desativação da ZSM-5 devido a formação de coque no interior de seus microporos (FU *et al.* 2005). Esse fenômeno é menos propício de ocorrer com a alumina e por essa razão ela é industrialmente mais utilizada na síntese de DME a partir de metanol (ROSTAMI *et al.* 2016).

Segundo Jamshidi *et al.* (2013), existem dois mecanismos propostos para a formação do dimetil éter (DME) a partir do metanol (MeOH):

1º Mecanismo: as moléculas de metanol são adsorvidas em dois diferentes sítios: sítios ácidos de Lewis e sítios básicos de Brønsted. Inicialmente, ocorre a adsorção do H_2 formando a espécie H^+ na superfície do catalisador. As espécies adsorvidas na superfície do catalisador produzem o DME e H_2O através da reação de condensação (BANDIEIRA *et al.* 1991).

2º Mecanismo: uma molécula de metanol é adsorvida sobre a superfície do catalisador em um sítio ácido H^+ . Após a desidratação do metanol, o grupo metóxi permanece na superfície reagindo, posteriormente, com outra molécula de metanol. Além do DME, também pode ocorrer à formação de subprodutos, tais como hidrocarbonetos, através de reações paralelas (KUBELKOVÁ *et al.* 1990).

2.6.1 Catalisadores usados na produção de dimetil éter proveniente do metanol

Os catalisadores Cu/ZnO suportados em Al_2O_3 e/ou zeólita são os catalisadores bifuncionais mais utilizados para a conversão direta do gás de síntese em metanol, DME/hidrocarbonetos, de modo que os sítios ácidos são provenientes da Al_2O_3 /zeólita e os sítios metálicos são procedentes do cobre (Cu) (WANG *et al.* 2010).

Sun *et al.* (2003) estudaram sistemas catalíticos bifuncionais (Cu-ZnO-ZrO₂/HZSM-5). Os autores observaram através das técnicas de DRX e XPS que a adição de Zr gerou uma estabilização das espécies Cu⁺, o que foi fundamental para uma alta seletividade a DME e conversão do CO.

Segundo Wang *et al.* (2011), o catalisador Cu-Fe apresentou melhor atividade catalítica quando comparado com o catalisador de Cu puro, devido a elevada área superficial. Além disso, a sinterização (em altas temperaturas) do cobre pode ser evitada através da adição de pequenas quantidades de ferro no catalisador, que atuam como promotores estruturais.

Śliwa *et al.* (2014) estudaram catalisadores híbridos de Cu/ZnO suportados em montmorilonita (K10) e montmorilonitas modificadas com H₃PW₁₂O₄₀.23,5H₂O (TPA). A modificação da argila com TPA proporcionou melhorias na acidez, o que favoreceu uma melhor seletividade para o DME em ambos os casos.

Silva *et al.* (2016) utilizaram catalisadores de Cu-Zn suportados Nb₂O₅ preparados pelos métodos de impregnação e co-precipitação voltados para a hidrogenação do CO₂ em DME. Os autores observaram que a 50 bar e 270°C os catalisadores mostraram seletividade para a síntese de DME.

2.7 APLICAÇÃO DE ZEÓLITAS NA HIDROGENAÇÃO DO CO₂

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos hidratados que apresentam estrutura tridimensional (KUBŮ; MILLINI; ŽILKOVÁ, 2019). Sua estrutura é composta por tetraedros de SiO₂ e Al₂O₃, onde os átomos de oxigênio estão ligados aos tetraedros adjacentes da estrutura cristalina (FERRAZ *et al.* 2014; RAHMAN; LIU; CAI, 2018).

Uma característica importante das zeólitas são seus sítios ácidos de Brønsted (doador de prótons) e de Lewis (receptor de pares de elétrons), que se devem principalmente à presença de alumínio na estrutura zeolítica (SANDOVAL-DÍAZ; GONZÁLEZ-AMAYA; TRUJILLO, 2015; ELFADLY *et al.* 2017).

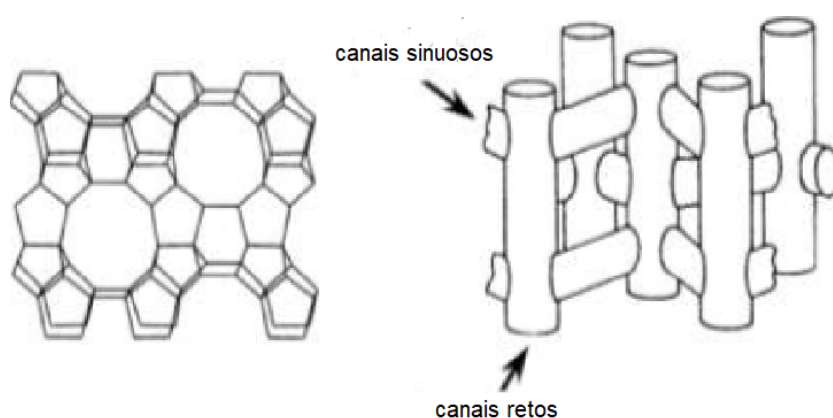
Os sítios ácidos de Brønsted são associados à presença de cargas negativas dos tetraedros de alumínio, que são compensadas por cátions (PAYRA; DUTTA, 2003; KUBŮ; MILLINI; ŽILKOVÁ, 2019). Em zeólitas ácidas, as cargas negativas são

neutralizadas por prótons (H^+), resultando na formação de grupos OH em ponte $[Al(OH)Si]$, estando o próton ligado ao átomo de O da rede e este, aos átomos Si e Al (CEJKA *et al.* 2012; RAHMAN; LIU; CAI, 2018).

A acidez de Lewis está relacionada à capacidade da zeólita de receber pares de elétrons, formando ligações coordenadas através de seus orbitais d incompletos com moléculas adsorvidas (CEJKA *et al.* 2012; ELFADLY *et al.* 2017). Normalmente, os sítios de Lewis estão associados com a formação de espécies de alumínio extra rede, oriundas de processos de desaluminação, além da presença de átomos de alumínio coordenados de forma trigonal em defeitos estruturais da rede da zeólita (SANDOVAL-DÍAZ; GONZÁLEZ-AMAYA; TRUJILLO, 2015; LIU *et al.* 2020a).

A zeólita ZSM-5, *Zeolite Socony Mobil*, onde 5 é referente a abertura dos poros em angström, apresenta-se em um sistema ortorrômbico, com poros formados por anéis de 10 membros divididos em dois sistemas de canais que se cruzam, sendo um retilíneo ($5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$) e outro sinusoidal ($5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$) (KUBŮ; MILLINI; ŽILKOVÁ, 2019), como pode ser visto na Figura 7.

Figura 7 - Representação da estrutura dos canais e poros da zeólita ZSM-5.



Fonte: Adaptado de Ren *et al.* (2011).

A zeólita ZSM-22 ainda é pouco estudada quando comparada a outras zeólitas como ZSM-5 ou ZSM-12. após intensas pesquisas por novos materiais com alta razão Si/Al e estruturas com aberturas de canais maiores que as zeólitas com anéis de 8 membros, induziram a formação da estrutura topológica *Theta-one* (TON).

A zeólita ZSM-22, rica em silício, é constituída unicamente de canais de 5, 6 e 10 anéis. Ela apresenta um sistema de canais unidimensionais, não comunicantes com diâmetros máximo e mínimo livres de 0,57 e 0,46 nm, respectivamente. Os canais formados pelos anéis de 10 membros são menores do que aqueles encontrados nas zeólitas ZSM-5, ZSM-11 e ZSM-35 (SOUSA JÚNIOR, 2019).

Sriakkarin *et al.* (2018) realizaram um estudo em um reator de leito-fixo para aumentar a produção seletiva do metanol por hidrogenação do CO₂ sobre um catalisador a base de Cu e Fe suportados na zeólita microporosa ZSM-5. Observaram o efeito da temperatura de reação (180 a 260°C) e razões molares de CO₂/H₂ (1:1 a 1:4). Notaram uma maior conversão de CO₂ sobre o catalisador 10Cu-10Fe/ZSM-5 com relação molar CO₂/H₂ de 1:3 sob um campo magnético externo. Além disso, a produção de álcool foi favorecida por uma reação a menor temperatura. Sob essa condição, o rendimento de CH₃OH aumentou cerca de 3,9 vezes em comparação com a condição sem um campo magnético.

Sánchez-Contador *et al.* (2018) investigaram o comportamento cinético na desidratação do metanol a DME com várias zeólitas SAPO's (11 e 18) e HZSM-5 (com diferente acidez e vários tratamentos de modificação da acidez). A zeólita SAPO-11 mostrou um bom desempenho para desidratação de metanol, com rendimento de DME acima de 80% e formação insignificante de parafina. Além disso, foi realizada uma avaliação de um catalisador bifuncional na síntese de DME em etapa única (com CuO–ZnO–ZrO₂/SAPO-11, relação massa metálica:ácido de 1:2) e o catalisador bifuncional mostrou um comportamento cinético estável com alta seletividade para DME (acima de 80%).

Bonura *et al.* (2018), analisaram o comportamento catalítico de um catalisador híbrido Cu-Zn-Zr/FER na reação de hidrogenação direta de CO₂ para DME, considerando os efeitos das propriedades estruturais e superficiais induzidas no sistema pela ferrierita. Utilizaram uma atividade inicial comparável sob as condições experimentais (T= 220 - 260°C; P = 3 MPa; GHSV = 8800 NL/kg_{cat}/h). As amostras de catalisador exibiram um comportamento diferente em termos de estabilidade, com um decaimento progressivo iniciado no híbrido contendo ferrierita em maior acidez. Amostras “frescas” e “usadas” evidenciaram uma sinterização significativa de metais durante a reação, proporcional à relação Si/Al. A perda de área superficial metálica foi principalmente relacionada com formação de água.

Catizzzone *et al.* (2018) avaliaram a conversão de metanol em DME e hidrocarbonetos com várias zeólitas de diferentes estruturas porosas (ZSM-12, ZSM-22 e EU-1). Observaram a conversão e as seletividades dos produtos em relação ao efeito da temperatura de reação, o tempo de contato e o tempo de campanha. Constataram que a ZSM-22 exibe os melhores desempenhos durante a conversão de metanol em DME (180 - 240°C) como consequência da seletividade de forma particular que inibe a formação e desativação do coque. Quando a formação de hidrocarbonetos é desejada (temperatura até 320°C), ZSM-12 mostra a mais alta atividade em termos de rendimento de olefinas leves com a maior razão C_3/C_2 . Dang *et al.* (2018) apresentaram uma série de catalisadores bifuncionais contendo compostos óxidos de índio-zircônio com diferentes razões atômicas In:Zr, e a zeólita SAPO-34, alcançando uma seletividade para $C_2=$ - $C_4=$ elevada (65 – 80% e para C_2 – C_4 de 96%), com apenas cerca de 2,5% de metano entre os HC produzidos em uma conversão de CO_2 entre 15-27%. Já a seletividade a CO através da reação reversa de deslocamento gás-água foi inferior a 70%.

2.8 USO DO MOLIBIDÊNIO NAS REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO DO CO_2

Chen *et al.* (2016) investigaram uma série de catalisadores M/Mo₂C (M= Cu, Pd, Co e Fe) que foram sintetizados e avaliados quanto à hidrogenação de CO_2 entre 135 - 200°C, em solvente líquido de 1,4-dioxano. O Mo₂C serviu como suporte e co-catalisador de hidrogenação do CO_2 . O metanol foi o principal produto a 135°C, enquanto que hidrocarbonetos foram produzidos a 200°C. Também constataram que a adição de Cu e Pd na alta área de superfície do Mo₂C aumentou a produção de CH₃OH, enquanto que Co e Fe aumentaram a produção de hidrocarbonetos C_{2+} . E sugeriram que o CO_2 era a principal fonte de CH₃OH enquanto o CO era o intermediário a hidrocarbonetos durante a hidrogenação de CO_2 .

Owen *et al.* (2016) avaliaram um catalisador tri-metálico (Co-Na-Mo) na hidrogenação direta de CO_2 em hidrocarbonetos (HC), demonstrando que a área superficial do suporte e a interação metal-suporte teve um papel chave na determinação do tamanho do cristalito de cobalto e, consequentemente, na atividade do sistema. Os autores também verificaram que aumentando o tamanho das partículas de cobalto para aproximadamente 15 nm (suportadas em SiO₂ e ZSM-5) a

conversão de CO_2 cresceu, assim como, obtiveram elevadas seletividades a HC. Entretanto, o aumento do tamanho de partícula de cobalto entre 25-30 nm, teve um efeito prejudicial na conversão global de CO_2 com razão molar de HC:CO inferiores a 1, no entanto, alcançaram uma menor seletividade a metano e maior formação de HC insaturados.

Liu *et al.* (2017) avaliaram uma série de catalisadores de sulfeto (Mo-Co-K) preparados por co-precipitação, e seus desempenhos catalíticos na hidrogenação de CO_2 para álcoois C_2+ e outros produtos. Os catalisadores com relação molar de K/Mo entre 0,3 - 1,2 e razão molar de Co/Mo de 1,0 apresentaram conversões de CO_2 relativamente altas e seletividades elevadas para álcoois totais e álcoois C_2+ sob condições reacionais (320°C , 12 MPa e $30 \text{ mL.g}^{-1}\text{h}^{-1}$). Obtiveram uma conversão total de CO_2 e uma conversão livre de CO (28,8% e 12,6%), respectivamente, sobre ($\text{Mo}_{1,0}\text{Co}_{1,0}\text{K}_{0,8}$ sulfeto), e as seletividades correspondentes a álcoois e álcoois C_2+ (livres de CO) de 81,8% e 10,9%, respectivamente.

Han *et al.* (2019) estudaram uma série de suportes Mo_2C revestida por carbono e enxofre ($\text{Mo}_2\text{C}@\text{NSC}$) que foram preparados por carbonização à temperatura programada do líquido iônico numa atmosfera N_2/H_2 . O carboneto de molibdênio foi altamente disperso em NSC e seu tamanho médio foi de 3,1 nm quando o precursor foi carbonizado a 800°C . Quando utilizando o $\text{Mo}_2\text{C}@\text{NSC}-800$ como catalisador na hidrogenação de CO_2 , obtiveram cerca de 90 % de seletividade a metanol e 0,405 g de $\text{MeOH/g}_{\text{cat/h}}$. A conversão de CO_2 foi de mais de 16% foi em condições ótimas de reação. Também verificaram uma elevada resistência a desativação catalítica, com o catalisador ficando mais de 100 horas na corrente do reator de leito fixo.

2.9 TERMODINÂMICA, MECANISMO E CINÉTICA DA HIDROGENAÇÃO DO CO_2

Diante da evolução tecnológica, a reação de hidrogenação do CO_2 permite obter uma variedade de produtos com finalidades energéticas. A Tabela 3 apresenta

os cálculos termodinâmicos de uma série de reações envolvendo o CO₂ (XIAODING; MOULIJN, 1996).

Muitas das reações investigadas resultaram como exotérmicas, tornando-se interessantes devido a estabilidade do CO₂, entretanto, poucas possuem $\Delta G < 0$. Ao analisar estes resultados, observa-se que a maioria são reações de hidrogenação, com produtos que apresentam ligações C-O. A formação de água também contribui para ΔG favoráveis.

Segundo Liu *et al.* (2003), o rendimento de metanol aumenta para temperaturas acima de 220°C e diminui em temperaturas acima de 300°C. Em relação à pressão, atualmente a síntese ocorre em altas pressões (50 a 100 bar - patente da BASF) e diversos estudos estão sendo desenvolvidos para diminuir a pressão de operação, devido ao alto custo operacional.

Tabela 3 - Variação de entalpia e energia livre de Gibbs para reações envolvendo o CO₂.

Reações	ΔH° (KJ/mol)	ΔG° (KJ/mol)
CO ₂ (g) + H ₂ (g) → HCOOH(l)	-31	+34,3
CO ₂ (g) + 2H ₂ (g) → HCHO(g) + H ₂ O(l)	-11,7	+46,6
CO ₂ (g) + 3H ₂ (g) → CH ₃ OH(l) + H ₂ O(l)	-137,8	-10,7
CO ₂ (g) + 4H ₂ (g) → CH ₄ (g) + 2H ₂ O(l)	-259,9	-132,4
2CO ₂ (g) + H ₂ (g) → (COOH) ₂ (l)	-39,3	+85,3
2CO ₂ (g) + 6H ₂ (g) → CH ₃ OCH ₃ (g) + 3H ₂ O(l)	-264,9	-38,0
CO ₂ (g) + H ₂ (g) + CH ₃ OH(l) → HCOOCH ₃ (l) + H ₂ O(l)	-31,8	+25,8
CO ₂ (g) + H ₂ (g) + CH ₃ OH(l) → CH ₃ COOH(l) + H ₂ O(l)	-135,4	-63,6
CO ₂ (g) + 3H ₂ (g) + CH ₃ OH(l) → C ₂ H ₅ OH(l) + 2H ₂ O(l)	-221,6	-88,9
CO ₂ (g) + H ₂ (g) + NH ₃ (g) → HCONH ₂ (l) + H ₂ O(l)	-103,0	+7,2
CO ₂ (g) + CH ₄ (g) → CH ₃ COOH(l)	-13,3	+58,1
CO ₂ (g) + CH ₄ (g) + H ₂ (g) → CH ₃ CHO(l) + H ₂ O(l)	-14,6	+74,4
CO ₂ (g) + CH ₄ (g) + 2H ₂ (g) → (CH ₃) ₂ CO(l) + H ₂ O(l)	-70,5	+51,2
CO ₂ (g) + C ₂ H ₂ (g) + H ₂ (g) → CH ₂ =CHCOOH(l)	-223,6	-115,0
CO ₂ (g) + C ₂ H ₄ (g) → CH ₂ +CHCOOH(l)	-49,1	+26,2
CO ₂ (g) + C ₂ H ₄ (g) + H ₂ (g) → C ₂ H ₅ COOH(l)	-166,6	-56,6
CO ₂ (g) + C ₂ H ₄ (g) + 2H ₂ (g) → C ₂ H ₅ COOH(l) + H ₂ O(l)	-171,1	-44,4
CO ₂ (g) + C ₆ H ₆ (l) → C ₆ H ₅ COOH(l)	-21,6	+30,5
CO ₂ (g) + C ₆ H ₅ OH(l) → m-C ₆ H ₄ (OH)COOH(l)	-6,6	+46,9
CO ₂ (g) + CH ₂ =CH ₂ (g) → CH ₂ CH ₂ O(l) + CO(g)	+152,9	+177,3
CO ₂ (g) + C(s) → 2CO(g)	+172,6	+119,9
3CO ₂ (g) + CH ₄ (g) → 4CO(g) + 2H ₂ O(l)	+235,1	+209,2

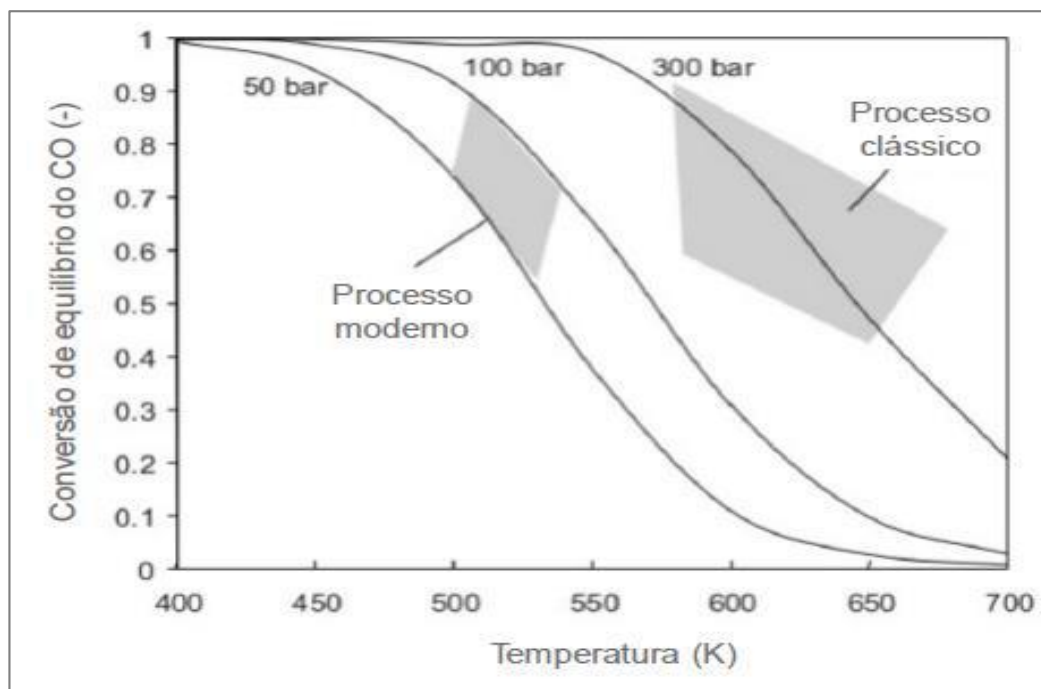
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	+247,5	+170,8
$\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+58,8	+88,0
$2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+189,7	+208,3

Fonte: Xiadong; Moulijn (1996).

Alguns estudos já foram relatados em pressões mais baixas (20 bar) (CHEN *et al.* 1999; JINGFA *et al.* 1996; KILO, 1997; LIU *et al.* 2003), porém ainda não foi encontrada uma elevada seletividade para o metanol. A velocidade espacial é outra variável importante. O seu aumento provoca uma diminuição na taxa de conversão dos reagentes, aumentando o rendimento de metanol (LIU *et al.* 2003).

A Figura 8 ilustra o equilíbrio de conversão para os processos de produção de metanol a partir de mistura H_2/CO (2:1).

Figura 8 - Equilíbrio de conversão para os processos de produção de metanol a partir de mistura H_2/CO (2:1).



Fonte: Mello (2017).

Mello, (2017) realizou uma simulação termodinâmica, utilizando o software CHEMCAD 6.0 (Chemstations Inc), considerando as principais reações envolvidas na hidrogenação de CO_2 a metanol. O autor obteve valores de equilíbrio das frações molares para CO_2 , CH_3OH , CO , H_2 e H_2O , para uma reação com razão molar de 3:1 entre H_2/CO_2 do gás reagente. A partir das composições molares de equilíbrio,

calculou as conversões de CO₂ e as seletividades e rendimentos de metanol e CO (% em base de carbono). Os valores são exibidos na Figura 9.

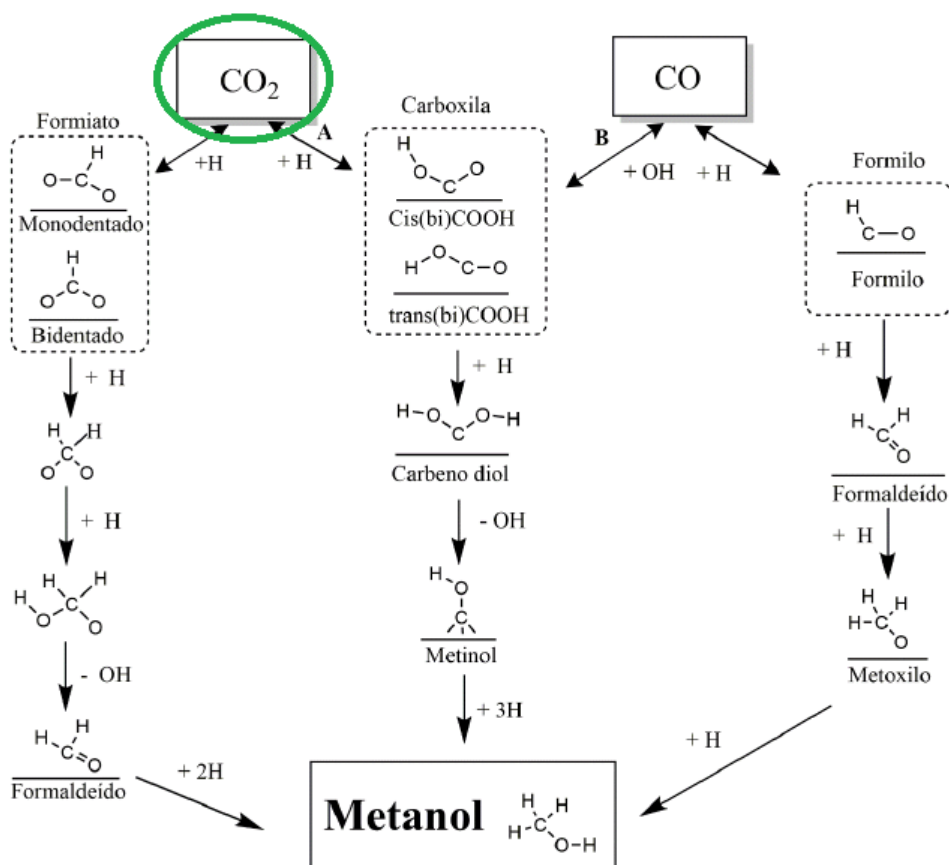
Em relação ao mecanismo para a síntese do metanol, a Figura 10 apresenta os possíveis intermediários das hidrogenações do CO/CO₂ para a síntese do metanol sobre catalisadores de cobre. O lado esquerdo do diagrama apresenta os principais passos para a hidrogenação do CO₂ via formiato e do lado direito, a hidrogenação CO via formilo. Uma terceira opção para a síntese do metanol ocorre através da reação de deslocamento da água (reversa). As reações são mostradas nos passos A e B via carboxila (YANG *et al.* 2013).

Figura 9 – Conversões de equilíbrio de CO₂ (X_{CO_2}), seletividades e rendimentos a metanol e CO a diferentes temperaturas e pressões ($H_2/CO_2 = 3$).

T (°C)	P (MPa)	X_{CO_2} (equilíbrio) (%)	Distribuição de Produtos (%C)		Rendimento (%C)	
			CH ₃ OH	CO	CH ₃ OH	CO
220	3,0	22,61	76,60	23,40	17,32	5,29
220	4,0	26,37	84,56	15,44	22,30	4,07
220	5,0	29,72	88,99	11,01	26,45	3,27
240	3,0	20,96	57,40	42,60	12,03	8,93
240	4,0	23,78	69,57	30,43	16,54	7,24
240	5,0	26,47	77,34	22,66	20,48	6,00
260	3,0	20,84	36,73	63,27	7,65	13,18
260	4,0	22,74	49,96	50,04	11,36	11,38
260	5,0	24,70	60,12	39,88	14,85	9,85
280	3,0	21,92	20,69	79,31	4,54	17,38
280	4,0	23,07	31,23	68,77	7,21	15,87
280	5,0	24,36	40,93	59,07	9,97	14,39

Fonte: Mello (2017)

Figura 10 - Mecanismo para a síntese do metanol na hidrogenação do CO/CO₂.



Fonte: Apadptado de Yang *et al.* (2013).

A cinética de uma reação é um fator importante para entender a velocidade que o reagente é consumido e a rapidez com que os produtos são formados. O estudo da cinética é um trabalho complexo, que pode ser simplificado através da obtenção da energia de ativação aparente. Esta, pode ser calculada através da equação Arrhenius. A plotagem da equação de Arrhenius segue o relatado por: Yang *et al.* (2020); Mutschler *et al.* (2018); Hu *et al.* (2018) e Alharbi *et al.* (2015).

Muitos estudos utilizam dessa ferramenta, que consiste em obter o *slope* (coeficiente angular) obtido da plotagem do logaritmo neperiano ($\ln$) da atividade versus o inverso de temperatura ($1/T$), em Kelvin (YANG *et al.* 2020; MUTSCHLER *et al.* 2018; HU *et al.* 2018). O *slope*, quando multiplicado com a constante universal dos gases (R), resulta na energia de ativação aparente (E_{ap}). Esse resultado ajuda no entendimento de como uma reação se comporta, principalmente quando há mecanismos que possuem reações paralelas e sequencias em competição, como o ocorre na hidrogenação catalítica do CO₂ para produção do metanol.

Na literatura encontramos alguns valores de energia de ativação aparente. Alharbi *et al.* (2015) encontraram valores para a desidratação do metanol com HZSM-5 (0,20 g de catalisador, 3,83 kPa de pressão parcial de metanol, fluxo volumétrico do gás de N₂ de 20 mL.min⁻¹, faixa de temperatura entre 110 e 140°C. E_{ap}= 95 kJ.mol⁻¹).

Yang *et al.* (2020) buscaram uma compreensão melhor da função do molibdênio (Mo) no catalisador Cu/SiO₂ para hidrogenação de carbonato de etileno em metanol, empregando gráficos de Arrhenius para analisar as barreiras de energia de ativação aparente (E_a) de Cu/SiO₂ e 0,5Mo-Cu/SiO₂. Os autores obtiveram uma E_a de 153,7 kJ.mol⁻¹ para o catalisador de Cu/SiO₂, enquanto que para o catalisador 0,5Mo-Cu/SiO₂ a E_{ap} foi de 115,8 kJ.mol⁻¹, sugerindo que uma dopagem de metal (Mo) pode reduzir consideravelmente a E_{ap} e aumentar a eficiência catalítica.

Outro trabalho encontrado na literatura, que determina a energia de ativação aparente na hidrogenação de CO₂ é relatado por Mutschler *et al.* (2018). Eles verificaram que as energias de ativação observadas em Co, Ni e Ru/Al₂O₃ foram de 77 kJ.mol⁻¹ para o cobalto (Co), 74 kJ.mol⁻¹ para o níquel (Ni) e 73 kJ.mol⁻¹ para o rutênio (Ru), suportados em alumina (Al₂O₃). Com 50 kJ.mol⁻¹ para o catalisador a base de ferro (Fe), apresentando a energia de ativação aparente mais baixa. E citam que a literatura não apresenta dados suficientes para comparações.

Li *et al.* (2019) obtiveram energias de ativação aparente através da plotagem de Arrhenius para a formação de metanol e monóxido de carbono. Eles relataram que as energias de ativação aparentes para a formação do metanol foram de 54,8; 40,5 e 51,6 kJ.mol⁻¹ para Cu/Al₂O₃, Cu/AlCeO e Cu/CeO₂, respectivamente. Para a formação de monóxido (CO), a energia de ativação aparente foi de 82,0; 78,0 e 114,0 kJ.mol⁻¹ para Cu/Al₂O₃, Cu/AlCeO e Cu/CeO₂, respectivamente.

Bonura *et al.* (2017) investigaram catalisadores comerciais a base de Cu, promovidos por Zn, híbridos com ferrierita e suportados por vários óxidos. Com os catalisadores obtendo várias reatividades. Em particular, nas amostras CZ-ZrO₂-FER, CZ- Al₂O₃-FER e CZ-Ga₂O₃-FER valores de energia de ativação próximos a 40 kJ.mol⁻¹ foram observados, enquanto nos sistemas catalíticos CZ-CeO₂-FER e CZ-La₂O₃-FER os valores de energia de ativação foram próximos a 50 kJ.mol⁻¹.

Hu *et al.* (2017) relataram que estudos cinéticos levaram ao resultado de a energia de ativação requerida para a síntese de metanol foi reduzida com a adição de

uma pequena quantidade de Pd. Reduziram de 59 kJ.mol^{-1} com um catalisador de Cu-ZnO, para 31 kJ.mol^{-1} com um catalisador de Pd(1%)-Cu-ZnO.

Wang *et al.* (2020) estudaram o efeito da temperatura de calcinação para em um catalisador cobre-cério-zircônio. Obtiveram uma variação de energia de ativação entre 28,5 e 42,3 kJ.mol^{-1} . Com a menor energia sendo para o catalisador calcinado a 450°C.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas as informações específicas dos materiais utilizados, assim como, a metodologia experimental utilizada na síntese e caracterização dos catalisadores. Também estão as informações sobre os procedimentos experimentais realizados na avaliação catalítica, ou seja, os equipamentos e condições operacionais utilizadas nas reações de hidrogenação catalítica do CO₂.

3.1 SUPORTES CATALÍTICOS (ZEÓLITAS)

Foram utilizadas duas zeólitas diferentes como suporte catalítico (HZSM-5 e HZSM-22). A zeólita comercial ZSM-5 (SAR= 24) foi adquirida da Sentex Industrial Ltda e suas especificações encontram-se dispostas na Tabela 4. A zeólita ZSM-22 (SAR= 90) foi fornecida pelo Laboratório de Síntese de Catalisadores (UFAL), cuja síntese foi realizada segundo a metodologia de Sousa Júnior *et al.* (2017).

Tabela 4 – Especificações da zeólita comercial ZSM-5.

Especificações	ZSM-5
SAR	23,81
Al ₂ O ₃	6,60
SiO ₂	92,60
Na ₂ O	0,05
Cristalinidade	100%

Fonte: O Autor (2021).

3.1.1 Preparação dos suportes (HZSM-5 e HZSM-22)

Para a obtenção da HZSM-5 (SAR= 24), a zeólita amoniaca (NH₄-ZSM-5) foi seca em estufa a 110°C por 12 horas e, em seguida, submetida a aquecimento em uma mufla, na presença de ar, a 550°C por 6 horas, sob taxa de aquecimento de 5°C.min⁻¹.

Para obtenção da ZSM-22 em sua forma ácida (HZSM-22), fez-se o procedimento de troca iônica, seguido de tratamento térmico. A troca iônica sucedeu-se através da substituição de cátions de sódio (Na^+) por cátions de amônio (NH_4^+), utilizando nitrato de amônio (NH_4NO_3 , Sigma-Aldrich, 99%).

Para tal procedimento, a cada 1g de material (ZSM-22) adicionou-se 100 mL de solução de NH_4NO_3 ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) e mantidos em contato sob agitação de 200 rpm por 2 horas à temperatura de 80°C e filtração, com repetição por 3 vezes usando solução nova. Após a troca-iônica, os sólidos foram centrifugados e lavados com água deionizada para remoção dos íons de Na^+ trocados e os íons de NO_3^- , e secos em estufa a 120°C por 12 h. Posteriormente, o sólido foi tratado termicamente utilizando-se uma rampa de aquecimento de 5°C.min^{-1} até 550°C , nessa temperatura sendo mantido por 6 horas, eliminando a amônia e obtendo-se assim a HZSM-22.

3.2 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Foram preparados um total de quatro (4) catalisadores a partir dos suportes zeolíticos: 30%Cu-5%Mo/HZSM-5; 30%Cu-10%Mo/HZSM-5; 30%Cu-5%Mo/HZSM-22 e 30%Cu-10%Mo/HZSM-22, conforme Tabela 5.

Tabela 5 – Sistemas catalíticos que serão utilizados nas reações de hidrogenação do CO_2 .

Catalisadores	Relação mássica Cu/Mo	Relação molar Cu/Mo	SAR	Codificação
30%Cu-5%Mo/HZSM-5	6,0	9,0	24	Cu5Mo-HZ5
30%Cu-10%Mo/HZSM-5	3,0	4,5	24	Cu10Mo-HZ5
30%Cu-5%Mo/HZSM-22	6,0	9,0	90	Cu5Mo-HZ22
30%Cu-10%Mo/HZSM-22	3,0	4,5	90	Cu10Mo-HZ22

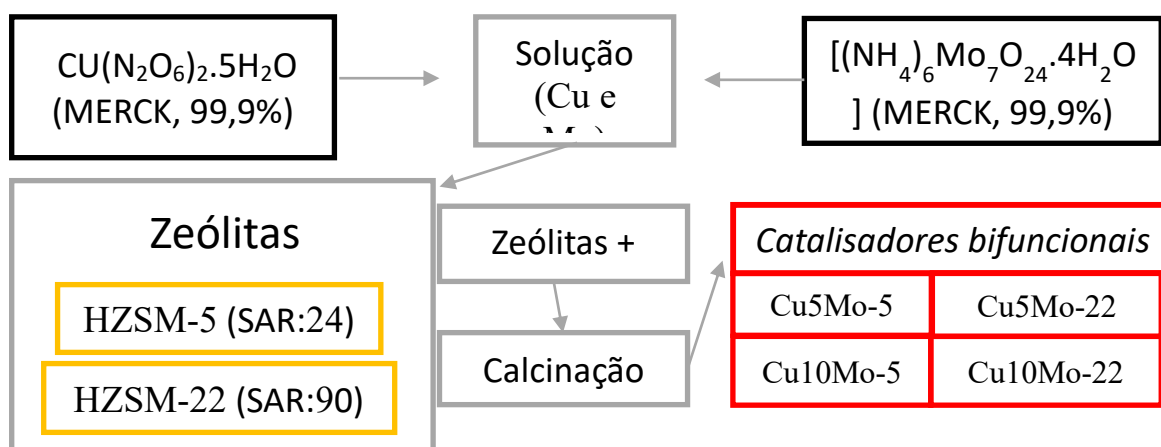
Fonte: O Autor (2021).

Os metais foram co-impregnados nas zeólitas através da técnica de umidade incipiente. Os sais precursores formaram uma solução aquosa de nitrato de cobre pentahidratado $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ (MERCK, 99,9%) e heptamolibdato de amônio tetra hidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (MERCK, 99,9%). Os sais foram solubilizados com água deionizada cujo volume total utilizado para impregnação foi determinado

pelo produto da massa com o volume de poro considerado ($0,9 \text{ mL.g}^{-1}$) de cada suporte a ser utilizado.

As quantidades de cada sal precursor, referente a porcentagem final do cobre e molibdênio metálicos no catalisador, foram obtidas através de cálculos gravimétricos. Preparou-se cerca de 3g de cada catalisador, resultado nas quantidades dos sais utilizados: 3,63g (30%) de nitrato cobre pentahidratado $[\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$; 0,37g (5%) e 0,74g (10%) de heptamolibdato de amônio tetra hidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. A calcinação ($550 \text{ }^\circ\text{C}$; 12 h). A metodologia de co-impregnação a umidade incipiente seguiu o esquema da Figura 11.

Figura 11 – Fluxograma da impregnação dos metais (Cu e Mo) nos suportes.



Fonte: O Autor (2021).

3.2.1 Catalisador comercial

Utilizou-se um catalisador comercial nas mesmas condições operacionais investigadas, buscando uma comparação mais realista possível entre os materiais. Na análise, espectrofotometria de absorção atômica, conduzidas em um *Atomic Absorption Spectrophotometer* (Shimadzu AA-6300), foram determinados apenas os teores de cobre e zinco, resultando na porcentagem em massa de 47,2% e 10,2%, respectivamente. As informações técnicas encontram-se listadas na Tabela 6 (SALES, 2013).

Tabela 6 – Características texturais do catalisador comercial.

KATALCOJM 51-8	Especificação
A_p (m ² /g)	215,11
V_{poro} (cm ³ /g)	0,38
$V_{\mu\text{poro}}$ (cm ³ /g)	0,17
d_{poro} (Å)	72,11

Fonte: Sales (2013).

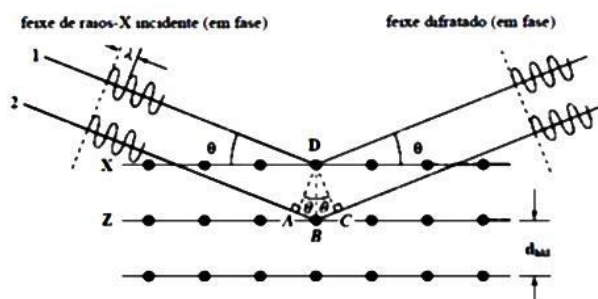
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesse trabalho, os catalisadores sintetizados foram caracterizados através das técnicas: difração de raios-X (DRX), análise textural (*BET*, *BJH* e *t-plot*), temperatura programada de redução (TPR), dessorção à temperatura programada de amônia (DTP-NH₃) e análise termogravimétrica (TGA).

3.3.1 Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X é uma técnica que investiga as fases cristalinas dos sólidos. A mesma consiste na incidência de um feixe de raios-X através da amostra a ser investigada, difratando-a em várias direções em função da simetria do agrupamento de átomos. Utilizando-se a Lei de Bragg, através do padrão de intensidade, pode-se interpretar a localização dos átomos no cristal (Figura 12).

Figura 12 - Difração de raios-X ilustrando a Lei de Bragg.



Fonte: Burton *et al.* (2009).

A difração de raios-X representa uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de zeólitas cristalinas (LI *et al*, 2006). Essa técnica se baseia nos resultados das interferências construtivas e destrutivas dos raios-X espalhados ao longo de sólido cristalino, cujo intuito é a obtenção de informações a respeito da estrutura cristalina do material de interesse (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009).

O tamanho dos cristalitos de um sólido pode ser determinado através da expressão de *Scherrer* (Equação 1), que relaciona o alargamento das linhas de difração com a espessura da partícula (BURTON *et al*. 2009). Nessa equação, L representa a dimensão média dos cristalitos, $\beta_{1/2}$ a largura a meia altura do pico, λ o comprimento de onda do raio-X e K a constante que apresenta dependência com a forma dos cristalitos.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad (1)$$

Os catalisadores desse trabalho foram submetidos a técnica de difração de raios-X em um equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advanced. Foram utilizados nas análises: método de pó, radiações de Cu-K α ($\lambda=1,5406$ Å), filtro de níquel, voltagem de 30 kV e corrente do tubo de 30 mA. Os ensaios foram realizados com uma varredura angular 2θ de 5° a 50°, passo angular de 0,02° e tempo de passo igual a 1 s.

A identificação dos picos contidos nos difratogramas foi realizada de modo qualitativo por comparação dos espectros de difração de raios-X dos suportes com padrões do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

3.3.2 Análise textural

O fenômeno de adsorção é a base da medição das propriedades superficiais de materiais, como área superficial, volume e distribuição de poros (TEIXEIRA, COUTINHO; GOMES, 2001). Em um catalisador, a área de sua superfície determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos. Assim, quanto maior a superfície catalítica disponível para os reagentes, maior a quantidade de sítios ativos e, conseqüentemente, maior será a conversão dos produtos, caso fenômenos difusivos não estejam envolvidos (SONWANE; LUDOVICE, 2005).

Segundo Silva, Rodrigues e Nono (2008), isotermas de adsorção apresentam uma relação entre a quantidade molar de gás (n) adsorvido ou dessorvido por um sólido, a temperatura constante, em função da pressão do gás. A quantidade de gás adsorvido é dada em função de seu volume (V_a) em condições padrões (T: 0°C e P: 760 torr), enquanto que a pressão é expressa em termos de pressão relativa (P/P_0).

A expressão de Brunauer, Emmett e Teller (Equação 2) é utilizada para adsorção de gases em multicamadas na superfície de sólidos (SKANLNY; BODOR; BRUNAUER, 1971).

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{CV_m} + \left[\frac{(C-1)}{CV_m} \right] \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2)$$

onde: V é volume de gás adsorvido (normalmente N_2) à pressão parcial P/P_0 ; V_m é volume de N_2 para cobrir o adsorvato com uma monocamada; P_0 é a pressão de saturação do N_2 líquido e C é uma constante na qual haja a energia de condensação.

Os catalisadores foram submetidos à análise de adsorção e dessorção de N_2 para medição das seguintes propriedades superficiais: área específica, volume de microporos e mesoporos e distribuição do diâmetro de poros.

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram obtidas em um equipamento Quantachrome modelo NOVA-2000. Os catalisadores foram pré-tratados a 300°C, sob vácuo por 3 horas, com o intuito de remover impurezas presentes nos poros. As isotermas a 77 K foram obtidas na faixa de pressão parcial (P/P_0) de 0,01 a 0,99.

A área específica dos catalisadores foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmet e Teller). O volume e a área de micro e mesoporos foram calculados pelo método *t-plot* e *as-plot*, respectivamente. A distribuição do diâmetro de poros foi determinada a partir das isotermas de adsorção e dessorção de N_2 , pelo método BJH.

3.3.3 Redução à temperatura programada

A técnica de redução à temperatura programada (RTP) foi proposta por Robertson *et al.* (1975). Ela consiste na redução das espécies redutíveis de uma amostra, passando-se uma corrente de gás que contém uma pequena quantidade conhecida de hidrogênio gasoso. A temperatura do meio é aumentada progressivamente à velocidade constante. Na saída do sistema, encontra-se um detector de condutividade térmica (TCD), que mede o consumo de hidrogênio durante o experimento, registrando uma diminuição da quantidade de hidrogênio na saída, registrando um pico através do sinal obtido.

As análises de RTP foram utilizadas para se determinar as melhores condições experimentais para redução dos catalisadores em pó produzidos, verificando o efeito da adição do promotor (MoO_3). A mistura gasosa utilizada foi ar contendo 1,55% de H_2 , partindo-se da temperatura ambiente até 800°C com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$. As amostras foram analisadas no equipamento de medida de TPR/TPD e quimissorção por pulso modelo SAMP3 da Termolab Equipamentos Ltda. localizado na Universidade Federal de Alagoas.

3.3.4 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TGA) baseia-se no estudo da variação da massa de uma amostra em função do tempo e/ou da temperatura, com o objetivo de obter informações relevantes sobre a sua estabilidade térmica, a partir de ensaios que são realizados com o auxílio de uma termobalança, em atmosfera inerte ou oxidante (JESKE; SCHIRP; CORNELIUS, 2012).

3.3.5 Dessorção à temperatura programada de amônia

A fim de verificar a força dos sítios ácidos nos catalisadores, utilizou-se a técnica de dessorção à temperatura programada de amônia (DTP- NH_3), que permite a obtenção de resultados satisfatórios através de análises simples e reproduzíveis.

Na caracterização por DTP-NH₃, 200 mg de catalisador foi submetido a uma redução a temperatura programada, através do procedimento descrito na subseção (3.3.3), com temperatura máxima de 500°C. Após a redução do metal presente no catalisador, inicia-se o procedimento para a adsorção de NH₃. No equipamento também estão disponíveis duas fontes de gás, sendo uma de gás inerte, o N₂, e a outra de adsorvato (a amônia), diluído em gás nitrogênio (5% NH₃/N₂).

O catalisador na forma ativa (reduzida) foi analisado por DTP-NH₃. Para isso foi iniciado um fluxo de gás nitrogênio de 80 mL/min e a amostra foi aquecida até 100°C com taxa de aquecimento de 10°C/min, novamente com o objetivo de limpar este material. Posteriormente, a amostra foi colocada em contato com gás amônia diluída, com uma vazão igual a 80 mL/min, durante 30 minutos, em temperatura de 100°C. Em seguida o material foi submetido a um fluxo de N₂, ainda em 100°C, durante 1 hora, e o material que não foi adsorvido ou fissorvido fosse retirado da amostra. Realizou-se um novo aquecimento até 700°C, com uma velocidade de 10°C/min, onde foi registrado o DTP-NH₃.

3.4 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Nas próximas subseções é apresentada uma breve descrição dos equipamentos utilizados para a realização da avaliação catalítica do CO₂.

3.4.1 Equipamentos utilizados

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade reativa automatizada PID (*Process Integral Development*) MICROACTIVITY-effi da Eng&Tech, conectada a um cromatógrafo 7890^a da Agilent, com detectores FID (*Flame Ionization Detector*) e TCD (*Thermal Conductivity Detector*), conforme Figuras 13 e 14.

Figura 13 - Unidade PID MICROACTIVITY-effi, conectada ao cromatógrafo.



Fonte: O Autor (2021).

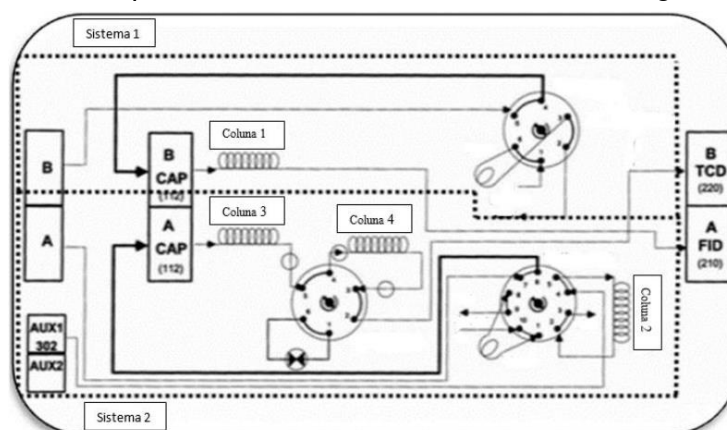
Figura 14 - Detalhes da unidade MICROACTIVITY-effi da Eng&Tech.



Fonte: O Autor (2021).

Para análise da conversão do dióxido de carbono e dos produtos formados na reação de hidrogenação catalítica, realizada na unidade MICROACTIVITY-effi da Eng&Tech, utilizou-se um cromatógrafo a gás. O mesmo é composto por um conjunto de válvulas e colunas, representadas no esquema da Figura 15.

Figura 15 - Esquema de válvulas e colunas do cromatógrafo a gás.



Fonte: O Autor (2021).

O cromatógrafo é composto por colunas (Figura 15) que possuem as seguintes designações:

Coluna 1 – HP-PLOT/Q (comprimento: 15m; diâmetro: 0,53 mm; filmes: 40 µm; limite de temperatura: 60 - 270°C). Esta coluna está ligada diretamente ao FID (*Flame detector Ionization* – detector de ionização de chamas). Esta coluna é responsável por separar o metanol e o dimetil-éter.

Coluna 2 – Não utilizada (*By pass*).

Coluna 3 – HP-PLOT/Q (comprimento: 15m; diâmetro: 0,53 mm; filmes: 40 µm; limite de temperatura: 60 - 270°C). Esta coluna está ligada a uma válvula de 6 vias que pode fazer o *Bypass* enviando diretamente ao TCD (*Thermal Conductivity Detector* – detector de condutividade térmica), ou a passagem do eluente pela coluna 4. Esta coluna é responsável pela separação dos gases permanentes (N₂, O₂, H₂, CH₄, CO, CO₂).

Coluna 4 – HP-MOLESIEVE (comprimento: 30m; diâmetro: 0,53 mm; filmes: 25 µm; limite de temperatura: 60 - 300°C). - É uma coluna do tipo Peneira Molecular que tem como objetivo a separação de CO, CO₂, H₂, N₂ e hidrocarbonetos leves. Esta coluna está ligada diretamente ao TCD (*Thermal Conductivity Detector* – detector de condutividade térmica).

As corridas cromatográficas ocorreram nas seguintes condições: o forno foi mantido a 40°C durante 10 min e aquecido até 240°C, com taxa de 20°C/min. O tempo total de análise foi de 25 min. Foi utilizado He como gás de arraste, injeção com razão

de *split* de 20:1 e pressão constante na coluna, controlada em 2,54 psi. O injetor e a válvula foram mantidos a 200°C, e os detectores aquecidos a 250°C. Para obtenção dos dados, as corridas ocorreram a cada 30 min (5 min de resfriamento).

O FID funciona na detecção de íons formados durante a combustão de compostos orgânicos através de uma chama de hidrogênio. O resultado da combustão apresenta sinal que é proporcional à concentração das espécies orgânicas na corrente gasosa. Detectores do tipo FID não são capazes de detectar compostos inorgânicos não combustíveis, além de alguns compostos altamente oxigenados ou funcionalizados, pois produzem sinal mais fraco que seu hidrocarboneto equivalente. A chama do FID não consegue quebrar a ligação C-O. Por isso, CO e CO₂ não são detectados por este método, a não ser por um equipamento denominado metanizador. Neste trabalho, o FID foi utilizado para identificar o metanol e DME produzidos.

O TCD funciona através da propriedade de condutividade térmica. Ele faz relação com um gás de referência, no caso deste trabalho foi o He, e com a identificação de mudanças na condutividade da corrente gasosa é capaz de quantificar CO, CO₂, N₂ e, com menos intensidade, metanol, DME e outros componentes. Essa variação gera um sinal que é proporcional à concentração das espécies presentes na corrente gasosa.

3.4.2 Procedimento experimental

O teste catalítico da hidrogenação do CO₂ foi realizado em reator tubular de aço inoxidável SS316 (leito-fixo). O diâmetro interno do reator foi de 9,1 mm e um comprimento total de 304,8 mm. Para a montagem do leito catalítico, primeiro foi adicionada uma camada de lã de quartzo, buscando evitar a passagem do catalisador pela tela interna do reator e, conseqüentemente, evitando o entupimento do sistema. Depois, uma mistura de carvão de silício (SiC) e catalisador (2:1) foi adicionada, e uma nova camada de lã de quartzo foi sobreposta ao leito, evitando a sua compactação.

O SiC atua tanto na dispersão do calor produzido na etapa de redução “*in situ*” e na reação (exotérmica), quanto na distribuição de massa do fluxo gasoso, evitando caminhos preferenciais.

Em cada reação foram utilizados aproximadamente 500 mg de catalisador. A mistura reacional tinha relação molar de 3:1 ($\text{H}_2:\text{CO}_2$). Utilizou-se N_2 como padrão para cálculos de conversão e seletividades, através da metodologia apresentada por Han *et al.* (2019). As reações de hidrogenação de CO_2 foram realizadas variando-se as condições operacionais: temperatura, pressão e velocidade espacial (*weight-hourly-space-velocity* - WHSV), conforme Tabela 7.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros reacionais no processo de hidrogenação do CO_2 .

Catalisador	Temperaturas ($^{\circ}\text{C}$)	Pressão (Bar)	WGHS (h^{-1})
Cu5Mo-HZ5	220; 240; 260	30	0,4
Cu10Mo-HZ5	220; 240; 260	30	0,4
Cu5Mo-HZ22	220; 240; 260	30; 25; 20	0,3; 0,4; 0,5
Cu10Mo-HZ22	220; 240; 260	30	0,4
Comercial	220; 240; 260	30	0,4

Fonte: O Autor (2021).

Os catalisadores foram reduzidos “*in situ*” utilizando uma mistura de H_2/N_2 a 50% com uma vazão volumétrica $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A redução iniciou a 30°C e com aquecimento a $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 350°C , permanecendo nesta temperatura durante 5 h. A redução ou ativação do catalisador deve ser cuidadosamente controlada para preservar o tamanho dos agregados de Cu. Os benefícios de uma redução apropriada estão relacionados a uma menor produção de subprodutos, maior atividade (próximo ao equilíbrio termodinâmico) e maior vida útil do catalisador (CHENG; KUNG, 1994).

Após a etapa de redução (pré-reação) o reator foi resfriado para 200°C e pressurizado até a pressão de operação (20, 25 ou 30 bar), com auxílio de argônio (Ar). As reações de hidrogenação do CO_2 foram iniciadas com a alimentação da unidade com a velocidade espacial investigada ($0,3$, $0,4$ ou $0,5 \text{ h}^{-1}$) e aquecimento até a primeira temperatura de reação (220°C). Em cada reação ocorreu a variação da temperatura, mantendo-se a pressão e velocidade espacial constantes. Seguiu-se o caminho da variação de temperatura de: $220^{\circ}\text{C} \rightarrow 240^{\circ}\text{C} \rightarrow 260^{\circ}\text{C} \rightarrow 220^{\circ}\text{C}$. Cada conjunto de condição operacional (T, P, Ve) permaneceu por aproximadamente 6h, tempo suficiente para atingir o estado estacionário. Cada combinação de condições operacionais (P e Ve = constantes; T= variável) durou cerca de 24h.

A desativação do catalisador foi verificada através da comparação dos resultados obtidos no início da reação a 220 °C e no final da reação, nos mesmos 220°C. Como os resultados foram semelhantes, constata-se que a desativação, durante toda a reação, foi irrelevante.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nesse trabalho.

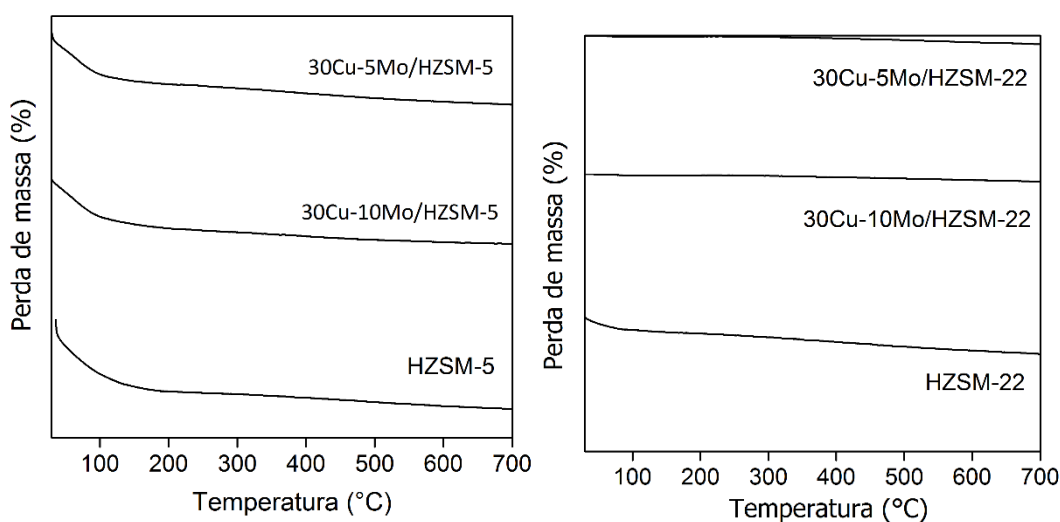
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Nesta subseção serão apresentados os resultados das caracterizações dos catalisadores utilizados nesse trabalho.

4.1.1 Determinação da estabilidade térmica via análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada com intuito de estudar a estabilidade térmica dos catalisadores durante o processo de calcinação da estrutura catalítica e da reação de hidrogenação de dióxido de carbono (CO_2). As curvas termogravimétricas de perda de massa (TG) dos compostos catalisadores, obtidas utilizando taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de nitrogênio, estão ilustradas na Figura 16.

Figura 16 - Curvas termogravimétricas dos suportes e catalisadores, obtidas sob taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ em atmosfera de nitrogênio.



Fonte: O Autor (2021).

Como pode ser observado na Figura 16, a análise termogravimétrica foi realizada até 700°C , temperatura superior a utilizada durante o processo de

calcinação dos precursores catalíticos (650°C) e da reação de hidrogenação do CO₂ (300°C).

Constata-se que houve uma perda de massa máxima de 5%, nos catalisadores suportados em HZSM-5 e uma perda de massa máxima de 3% nos catalisadores suportados em HZSM-22, numa faixa de temperatura menor que 150°C. Esta perda de massa é referente a evaporação de água na superfície e nos retículos cristalinos da estrutura (FRÉTY *et al.* 2014). Diante disto, considerou-se uma diferença entre os catalisadores, independente do suporte utilizado, desprezível. Assim, confirmando uma elevada estabilidade térmica dos catalisadores utilizados para este trabalho.

4.1.2 Redução à temperatura programada com hidrogênio

Esta seção apresenta os perfis obtidos experimentalmente da redução à temperatura programada (RTP) dos suportes e catalisadores calcinados utilizados neste estudo. Os suportes (HZSM-5 e HZSM-22) e os catalisadores: 30Cu-5Mo/HZSM-5; 30Cu-10Mo/HZSM-5; 30Cu-5Mo/HZSM-22 e 30Cu-10Mo/HZSM-22.

Esta técnica consiste em indicar as temperaturas em que ocorrem a redução das espécies, em forma de óxidos, contidas nos catalisadores. Portanto, o conhecimento da RTP indica a temperatura com a maior formação de espécies metálicas de cobre (Cu), no caso deste trabalho, tornando-se fundamental para a distribuição dos produtos e atividade da hidrogenação do CO₂.

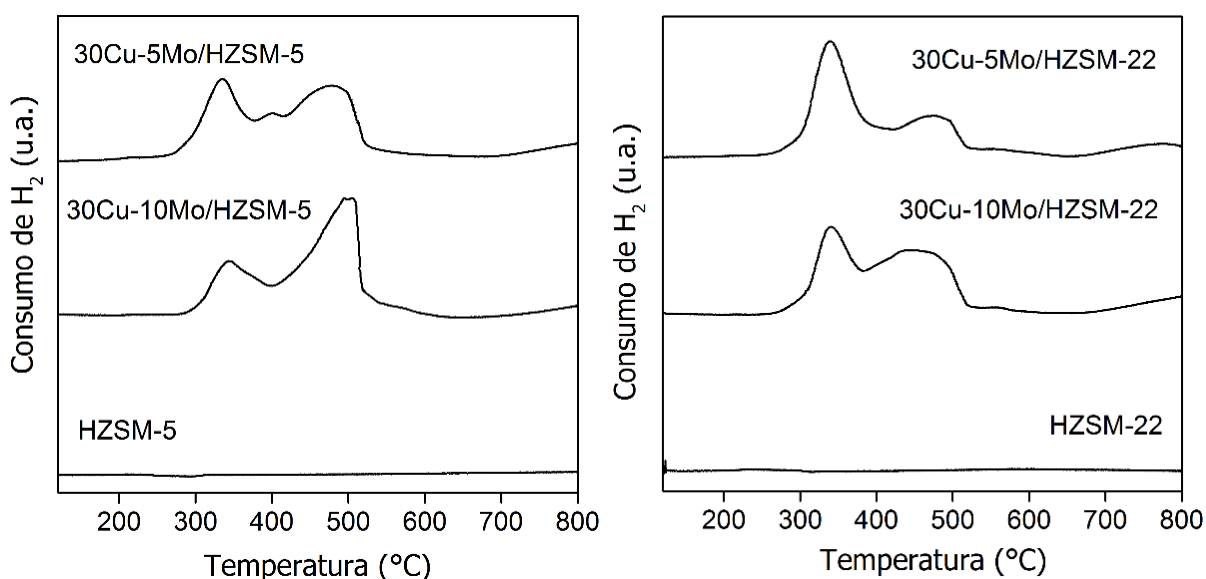
Os perfis foram obtidos através do consumo de gás hidrogênio (H₂), iniciando à temperatura ambiente até 800°C, com o aumento da temperatura a uma taxa constante de 10°C.min⁻¹, quantificado por um detector de condutividade térmica (TCD), conforme Figura 17. Os perfis de RTP-H₂ separados pelo tipo de zeólita utilizada como suporte.

Os perfis de RTP-H₂ dos suportes (HZSM-5 e HZSM-22) não apresentaram nenhum pico, portanto não há consumo de hidrogênio, consequentemente não ocorre redução das zeólitas na faixa de temperatura experimentada (100 a 800°C).

Já os perfis de RTP-H₂ dos catalisadores, apresentaram 3 picos de consumo de H₂ muito próximos, que em alguns casos se encontram sobrepostos, caracterizando redução dos óxidos metálicos. O primeiro encontra-se na faixa de

temperatura entre 300 e 400°C, o segundo encontra-se na faixa de 350 a 450°C e o terceiro encontra-se na faixa de 400 a 520°C.

Figura 17 - Perfis de RTP-H₂ dos suportes e catalisadores utilizados neste trabalho.



Fonte: O Autor (2021).

Segundo Dos Santos (2016) e Renuka (2014), o ombro observado próximo a temperatura de 300 °C é atribuído a redução das espécies isoladas de Cu^{2+} a Cu^{1+} e para Cu^0 . O segundo ombro que aparece em alguns perfis pode ser atribuído a decomposição de um pico sobreposto, formando assim dois picos, com o primeiro de baixa temperatura e o segundo de alta temperatura, que pode ser atribuídos a redução da fase de CuO com diferentes tamanhos (WANG *et al.* 2019; SHEN *et al.* 2014). Pois, quanto maior é a dispersão, menores são as partículas de cobre e mais facilmente acontece a redução. Assim, temperaturas de redução mais elevadas serão encontradas para partículas de CuO maiores (GUO *et al.* 2011; ZHANG *et al.* 2006).

Segundo Dos Santos (2016) e Kumar *et al.* (2004), o óxido de molibdênio com diferentes estados de oxidação intermediários apresenta duas etapas de redução, com a primeira abaixo de 600°C e a segunda com temperaturas acima de 900°C. Para a análise feita nesse estudo, somente a primeira região é considerada, apresentando dois picos, o primeiro em torno de 480°C e o segundo em torno de 550°C.

Como observado na Figura 17, os perfis que contém óxidos de molibdênio em sua composição apresentam ombros com um pico entre 400 e 520°C. Esse ombro

pode ser atribuído a espécies de Mo^{6+} e Mo^{4+} , na redução de multicamada de óxido de Mo amorfos. O deslocamento na temperatura do pico de redução pode ter sido catalisado pela redução prévia do CuO presente, diminuindo a temperatura de redução do Mo^{6+} , devido a uma interação entre o íon Cu^{2+} e os oxigênios das espécies de Mo (DOS SANTOS, 2016; SHEN *et al.* 2014; YU *et al.* 2011 e KUMAR *et al.* 2004).

Diante das curvas ilustradas na Figura 17, confirma-se a necessidade da etapa de redução anterior a reação de hidrogenação de CO_2 , ser feita em uma temperatura acima de 300°C e abaixo de 400°C . Assim, garantindo a redução do CuO apenas. Com isso pode-se constatar também que os catalisadores se encontrarão em sua forma ativa durante toda a reação nas condições experimentais utilizadas (220 , 240 e 260°C).

4.1.3 Dessorção à temperatura programada com amônia

Esta seção apresenta os perfis obtidos experimentalmente da dessorção à temperatura programada com amônia (DTP- NH_3) dos suportes e catalisadores calcinados utilizados neste estudo. Os suportes (HZSM-5 e HZSM-22) e os catalisadores: 30Cu-5Mo/HZSM-5; 30Cu-10Mo/HZSM-5; 30Cu-5Mo/HZSM-22 e 30Cu-10Mo/HZSM-22.

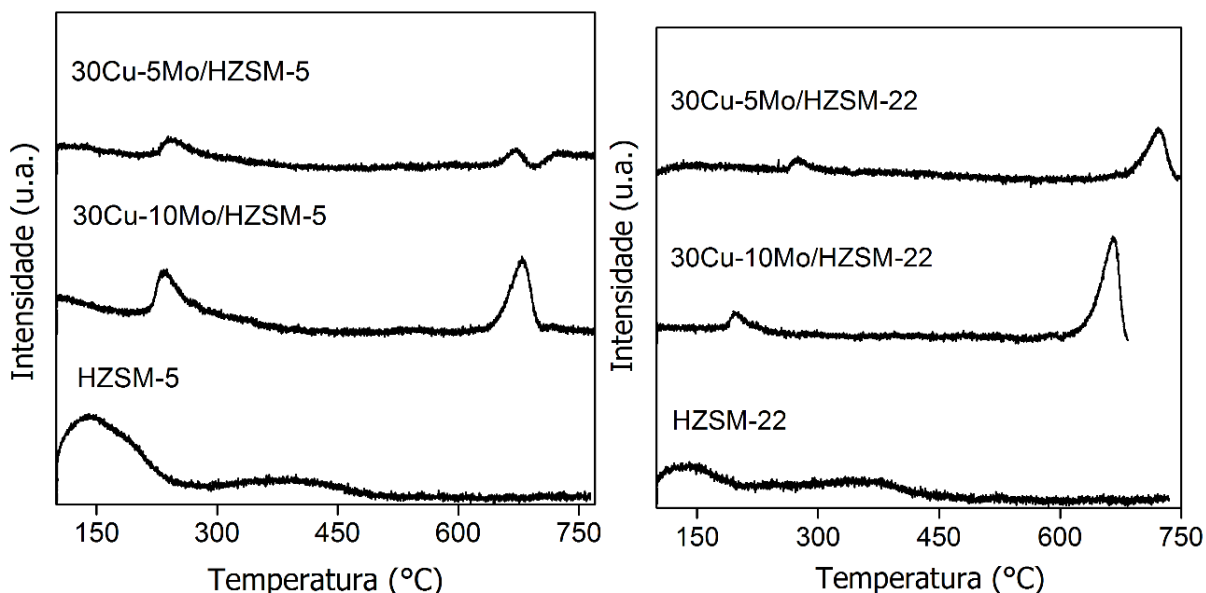
Esta técnica consiste em indicar as temperaturas em que ocorrem a dessorção de amônia, previamente adsorvida, contida nas amostras. Através dessa técnica é possível obter informações sobre a força da acidez e distribuição de sítios ácidos ativo dos suportes e dos catalisadores. A amônia foi utilizada no estudo da acidez por ser uma molécula pequena, favorecendo o acesso aos microporos e reagir com sítios ácidos de Brönsted e Lewis sem se decompor (MORENO; RAJAGOPAL, 2009; DA SILVA, 2017).

Segundo Kebin *et al.* (2013), os perfis de DTP- NH_3 podem ser divididos em duas regiões: a primeira entre 100 e 350°C , região associada a dessorção de amônia proveniente de sítios ácidos fracos. Já a segunda região: temperatura entre 350 e 600°C , responsável pela indicação de sítios ácidos fortes.

Como pode ser observado na Figura 18, os perfis que representam as zeólitas sem adição dos metais, apresentaram um pico entre 100 e 300°C , constatando sítios

de acidez fraca e outro pico entre 300 e 500°C, revelando sítios ácidos moderados (CATIZZONE *et al.* 2017). Possuindo características semelhantes, com intensidade maior para a HZSM-5.

Figura 18 - Perfis de DTP-NH₃ dos suportes e catalisadores utilizados neste trabalho.



Fonte: O Autor (2021).

Quando se observam os catalisadores, percebe-se uma diminuição no pico que se encontra em temperaturas abaixo de 300°C, indicando uma menor densidade de sítios ácidos fracos. Isso pode ter ocorrido por adição dos óxidos inibirem parte dos sítios ácidos presentes no suporte (MARCOS *et al.* 2017; MARCOS *et al.* 2018). Também se percebe um aumento na temperatura de dessorção da amônia, isso sempre ocorre em sistemas híbridos independente da força da acidez, ocorrendo devido ao aumento na energia de quimissorção existente entre os vários óxidos metálicos e amônia (BONURA *et al.* 2017).

Entretanto, evidencia-se o surgimento de um pico acima de 600°C, indicando o aparecimento de sítios ácidos fortes. Constata-se também que o aumento do teor de molibdênio influenciou em um aumento na intensidade do pico (AYODELE *et al.* 2017; MARCOS *et al.* 2017; MARCOS *et al.* 2018; BONURA *et al.* 2017).

4.1.4 Difractometria de raios-x

Esta seção apresenta os difratogramas obtidos experimentalmente através da técnica de difração de raios-X (DRX) dos suportes (HZSM-5 e HZSM-22) e dos catalisadores calcinados: 30Cu-5Mo/HZSM-5; 30Cu-10Mo/HZSM-5; 30Cu-5Mo/HZSM-22 e 30Cu-10Mo/HZSM-22. A difração de raios-X é utilizada para o estudo das fases cristalinas de diversos sólidos, constatando a existência de fases segregadas de óxidos em vários planos cristalográficos.

Os difratogramas foram obtidos na faixa de 2θ , com varredura de 3 a 50° . Os difratogramas obtidos encontram-se a seguir, na Figura 4.4. A zeólita HZSM-5 possui dados cristalográficos largamente estudados e bem descritos no banco de dados da IZA (*International Zeolite Association*). É possível observar que mesmo após serem submetidas a alguns tratamentos térmicos as zeólitas mantêm suas estruturas cristalinas características, indicando que são materiais bastante resistentes termicamente.

As zeólitas HZSM-5 apresentaram estruturas cristalinas do tipo MFI (*Mordenite Framework Inverted*), com a presença de cinco picos característicos: Um duplete ($2\theta = 7,8$ e $8,8^\circ$) e um triplete ($2\theta = 23$; $23,8$ e $24,5^\circ$) (LI *et al.* 2006), conforme pode ser constatar-se na Figura 19.

Segundo Treacy e Higgins (2007), as zeólitas HZSM-22 padrão possuem os principais picos centrados em valores de 2θ iguais a $8,2$; $10,2$; $12,8$; $20,3$; $20,4$; $24,2$; $24,6$ e $25,6^\circ$ (tripleto), coincidentes com os picos obtidos no difratograma do suporte percussor (Figura 19).

Ainda na Figura 19, observa-se também os difratogramas de raios-X do trióxido de molibdênio (MoO_3). Os picos de difração específicos para valores de 2θ iguais a: $12,8$; $23,3$; $25,6$; $27,2$; $33,6$; $38,9$ e $49,2^\circ$ (JCPDS-ICDD nº 84-1360).

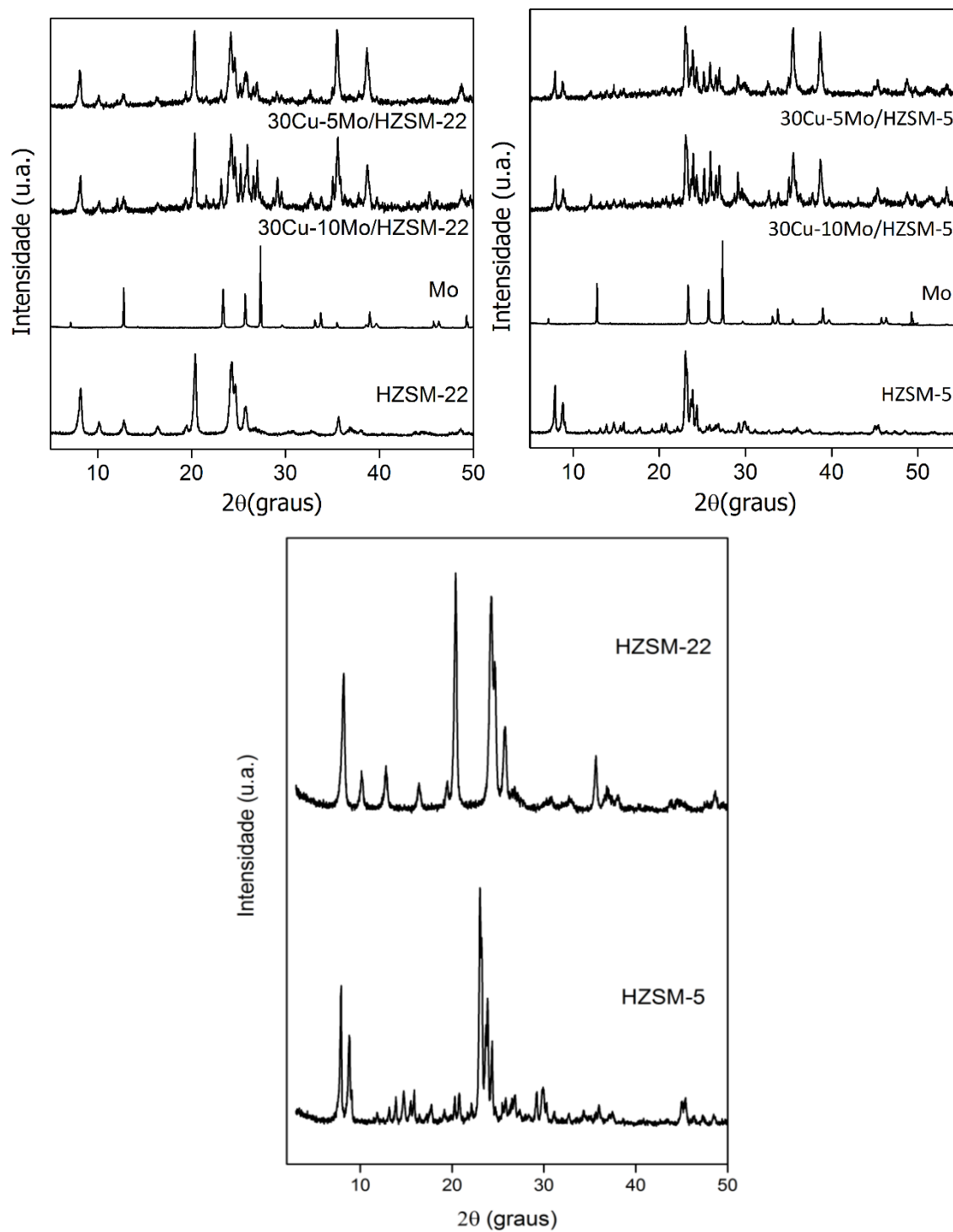
Segundo NATESAKHAWAT *et al.* (2012), o padrão de difração do CuO apresenta picos característicos nos ângulos em torno de $35,4$; $38,8$ e $48,8^\circ$, referentes à estrutura monoclinica do CuO (JCPDS 89-2530) (HUANG *et al.* 2013).

Observando os difratogramas (Figura 19), constata-se que mesmo após a impregnação dos metais e calcinação do precursor, os picos característicos das zeólitas em cada catalisador continuam presentes. Também, verifica-se que em todos

os difratogramas dos catalisadores calcinados encontram-se os picos característicos do MoO_3 , mesmo estando próximos aos tripletes das zeólitas HZSM-5 e HZSM-22. Assim como, destaca-se os picos característicos do CuO ($35,4$ e $38,8^\circ$), que são verificados em todos os catalisadores calcinados, evidenciando o aumento dos picos quando ocorre uma maior carga do óxido impregnado.

Os difratogramas dos catalisadores calcinados apresentados (Figura 19) ilustram a presença dos picos referentes aos óxidos de molibdênio (MoO_3) e cobre (CuO). Além disso, constata-se que as estruturas cristalinas dos suportes (HZSM-5 e HZSM-22) não sofreram modificações notáveis após a impregnação dos metais.

Figura 19 - Difratomogramas de raios-X do suporte e dos catalisadores calcinados.

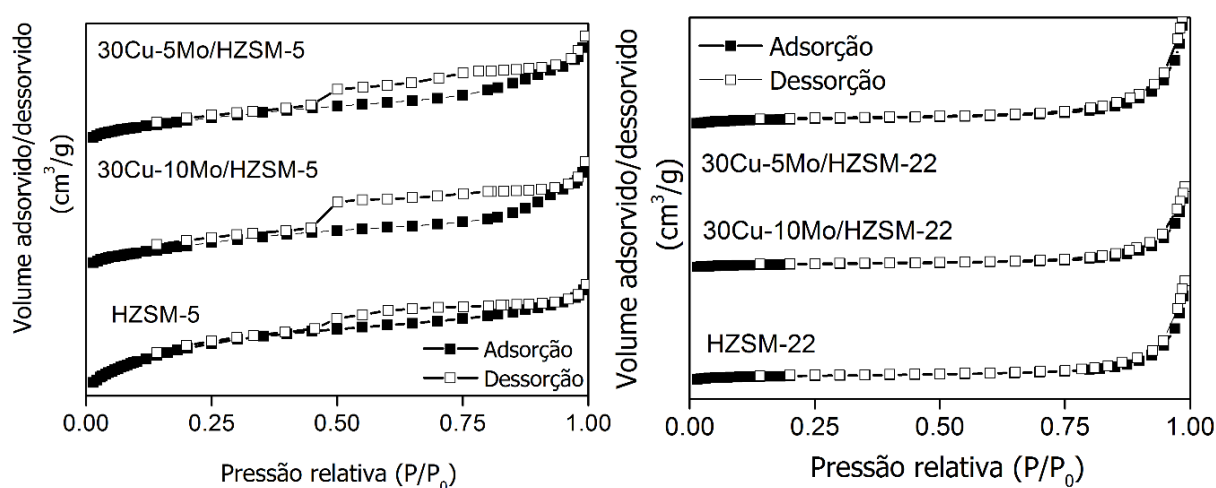


Fonte: O Autor (2021).

4.1.5 Análise textural

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, a 77 K, utilizadas para obtenção das áreas superficiais dos suportes microporosos (HZSM-22) e mesoporosos (HZSM-5), e dos catalisadores calcinados, podem ser visualizadas na Figura 20.

Figura 20 - Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ dos suportes e dos catalisadores calcinados.



Fonte: O Autor (2021).

Segundo a classificação da IUPAC (1982), as isotermas da HZSM-22 e dos catalisadores suportados sobre essa zeólita, são classificadas como do tipo I, características de materiais microporosos. Sólidos verdadeiramente microporosos não apresentam histereses (IUPAC, 1982).

As isotermas da HZSM-5 e dos catalisadores suportados nessa zeólita, são características de materiais mesoporosos do tipo IV. Nelas, é possível observar algumas características: (1) aumento do volume adsorvido, a baixa pressão, devido a adsorção na mono e multicamada das paredes internas dos poros; (2) em pressões intermediárias, ocorre um aumento bem significativo no volume adsorvido, devido a condensação nos mesoporos; (3) o acréscimo de volume em pressões mais elevadas decorre da adsorção na multicamada fora dos poros (IUPAC, 1982).

Segundo classificação da *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), as isotermas apresentaram um perfil de isoterma do tipo I, característico de

materiais microporosos, os quais adsorvem grande quantidade de nitrogênio em baixas pressões relativas próximas à zero.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros texturais dos catalisadores, calculados a partir das isotermas de adsorção e dessorção da Figura 20, como: área superficial específica (S_{esp}), volume de poros (V_{total}) e volume de mesoporos (V_{poro}) e diâmetro de poros (D_{poro}).

Tabela 8 – Parâmetros texturais dos catalisadores calcinados.

Catalisadores	$S_{\text{específica}}$ (m^2/g) ^a	V_{total} (cm^3/g) ^b	V_{poro} (cm^3/g) ^b	D_{poro} (nm) ^c	Perda real de área (%) ^d
HZSM-5	419,32	0,20	0,13	4,04	-
30Cu-5Mo/HZSM-5	201,32	0,10	0,07	6,16	18,8
30Cu-10Mo/HZSM-5	177,50	0,09	0,06	5,81	20,6
HZSM-22	298,10	0,30	0,12	58,04	
30Cu-5Mo/HZSM-22	32,18	0,08	0,01	29,45	81,7
30Cu-10Mo/HZSM-22	25,31	0,07	0,01	30,47	84,1

Fonte: O Autor (2021).

Métodos de análise: a: BET; b: *t-plot - as-plot*; c: BJH; d: porcentagem em relação a quantidade de suporte presente no catalisador.

Observa-se (Tabela 8) uma diminuição das áreas superficiais e volume de poros após a impregnação dos metais. Segundo Ren *et al.* (2019), Ren *et al.* (2018) e Li *et al.* (2014), a incorporação da solução precursora na estrutura das zeólitas influencia diretamente na diminuição dos valores de área específica, área superficial dos catalisadores preparados.

Segundo Ren *et al.* (2018), a deposição de molibdênio nos poros e canais internos da HZSM-5 pode ocorrer de forma seletiva, causando um aumento no diâmetro aparente das zeólitas impregnadas com o metal. Esse fenômeno não é percebido nos catalisadores suportados pela HZSM-22, isto pode ser devido ao tipo de canais microporosos.

Observando-se a Tabela 8, constata-se que a adição dos metais (Cu e MoO_3) resultou numa diminuição da área superficial específica. Com a observação dos volumes de poros (total e microporos), percebe-se uma diminuição um levemente maior com um aumento do teor de molibdênio. Entretanto, o diâmetro do poro apresentou um pequeno aumento com uma maior quantidade do teor de molibdênio

impregnado na HZSM-5. Associando-se essas informações, existe um grande indício de bloqueio dos microporos, principalmente na HZSM-22. Segundo Ren *et al.* (2019) e Jamil *et al.* (2018), as áreas de superfície específica (BET), volume de poros e diâmetros médios de poros diminuíram com o aumento da concentração da solução precursora

Segundo Bezerra (2015), considera-se que o suporte é o único responsável pela área específica superficial nos catalisadores. Logo, utilizando-se dessa premissa, obteve-se a área teórica final que o catalisador deveria possuir após retirada dos teores de metais de (Cu e MoO_3) da massa total avaliada. Fazendo essa diferença, obteve-se os valores de perda de área real, com os catalisadores suportados na HZSM-5 (mesoporos), com perdas entre 19 e 21% aproximadamente, e com os catalisadores suportados na HZSM-22 (microporos), perdendo aproximadamente entre 82 e 85%.

Diante dos resultados exposto, pode-se constatar que houve um grande bloqueio nos microporos e uma moderado entupimento dos mesoporos, de ambos suportes utilizados. Com a zeólita HZSM-5, sofrendo uma redução no volume de poros total e microporos de aproximadamente 50% e a zeólita HZSM-22, apresentando uma redução de volume de poros total de aproximadamente 75% e microporos maior que 90%. Assim, podendo ocorrer uma diminuição na atividade e estabilidade catalítica, pois a maioria das reações ocorrerá na superfície do catalisador.

4.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na hidrogenação do CO_2 utilizando os catalisadores Cu5Mo-HZ5, Cu10Mo-HZ5, Cu5Mo-HZ22, Cu10Mo-HZ22 e Comercial. As condições operacionais investigas foram: velocidade espacial de $0,4 \text{ h}^{-1}$; pressão de 30 bar e temperaturas de 220, 240 e 260°C .

Os desenhos catalíticos e parâmetros operacionais foram investigados utilizando os seguintes indicativos: conversão de dióxido de carbono ($\%\text{CO}_2$); seletividades a metano ($\%\text{CH}_4$), monóxido de carbono ($\%\text{CO}$), metanol ($\%\text{MeOH}$), dimetil-éter ($\%\text{DME}$), compostos orgânicos não identificados ($\%\text{NI}$), produtos

(somatório: %MeOH + %DME + %NI), produtividade ($\%CO_2 \times \%Produtos$) e rendimento ($gMeOH.kgcat^{-1}.h^{-1}$).

Os testes catalíticos foram realizados conforme o procedimento na seção 3.4 e em conjunto com as equações apresentadas em Han *et al.* (2019). Uma reação em branco, sem catalisador, foi realizada antes de cada reação com o intuito de constatar a ausência de catalisadores e produtos residuais de reações anteriores.

4.2.1 Tempo de campanha

Utilizando os catalisadores Cu5Mo-HZ5, Cu10Mo-HZ5, Cu5Mo-HZ22, Cu10Mo-HZ22 e Comercial, na reação de hidrogenação do CO_2 , obteve-se os resultados de conversão de dióxido de carbono ($\%CO_2$); seletividades: a metano ($\%CH_4$), a monóxido de carbono ($\%CO$) e a produtos (somatório: %MeOH + %DME + %NI), além da produtividade ($\%CO_2 \times \%Produtos$), em função do tempo de reação.

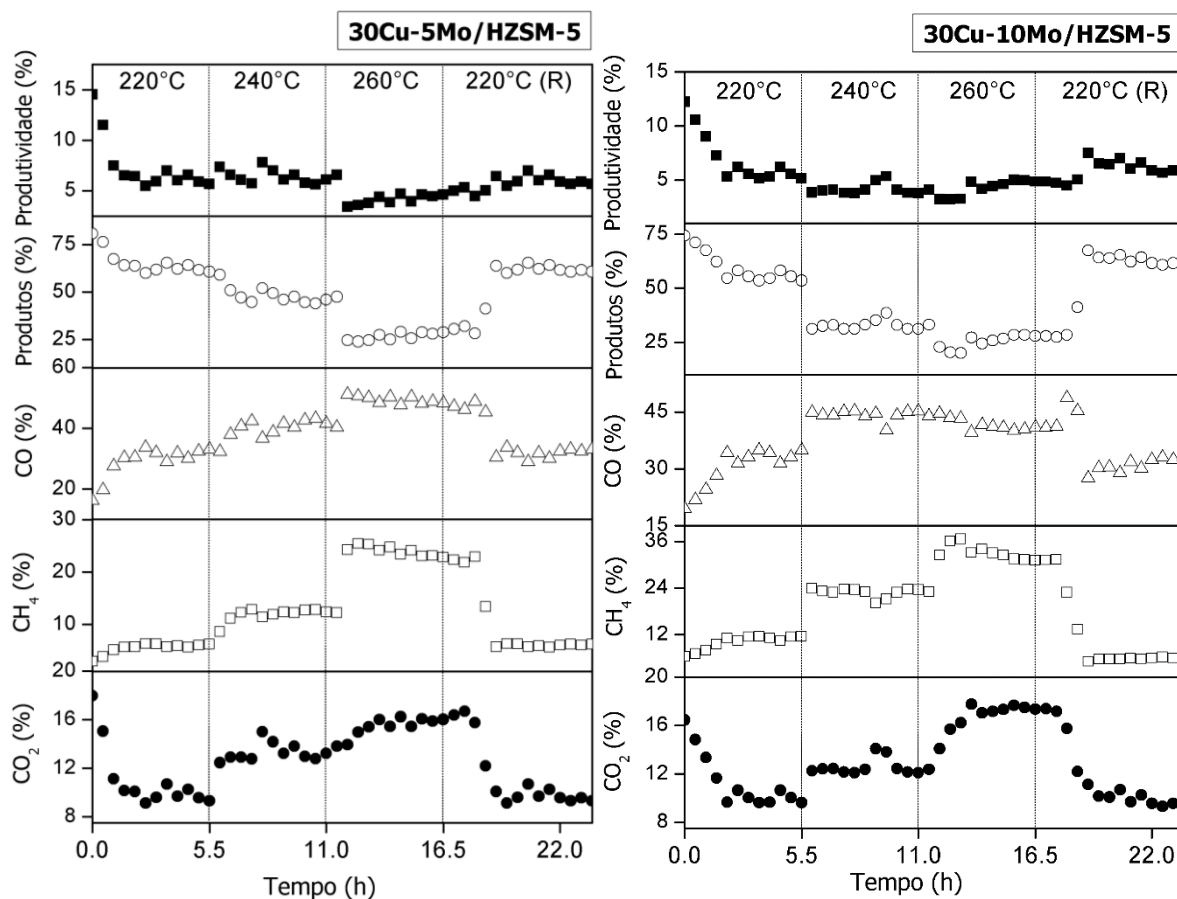
Cada reação ocorreu por aproximadamente 24 horas, formando um ciclo com cada temperatura investigada ($220^\circ C \rightarrow 240^\circ C \rightarrow 260^\circ C \rightarrow 220^\circ C$), que permaneceu por aproximadamente 6 horas. Este processo serviu para avaliar a estabilidade dos catalisadores durante a reação de hidrogenação de CO_2 , assim como o tempo necessário para atingir o estado estacionário em cada ciclo da campanha, como pode ser observado na Figura 21.

Na Figura 21, observa-se que o estado estacionário foi atingido após cerca de 3 horas em cada ciclo de temperatura para todos os parâmetros investigados. Verifica-se também que não houve desativação catalítica expressiva após cerca de 24h de campanha, pois não se verificou alteração significativa dos parâmetros quando o sistema retornou as condições iniciais ($220^\circ C$), após 17h. A resiliência do catalisador pode ser atribuída a sua melhor seletividade a reações que não produzem coque, devido a inibição da formação desse produto, como constatado por Doluda *et al.* (2018).

Yang *et al.* (2018) observaram uma maior estabilidade do catalisador, após a adição de molibdênio em sua estrutura, permanecendo com uma atividade catalítica quase constante após 140 horas de reação.

Figura 21 - Investigação do tempo de campanha: catalisadores Cu5Mo-HZ5 e Cu10Mo-HZ5.

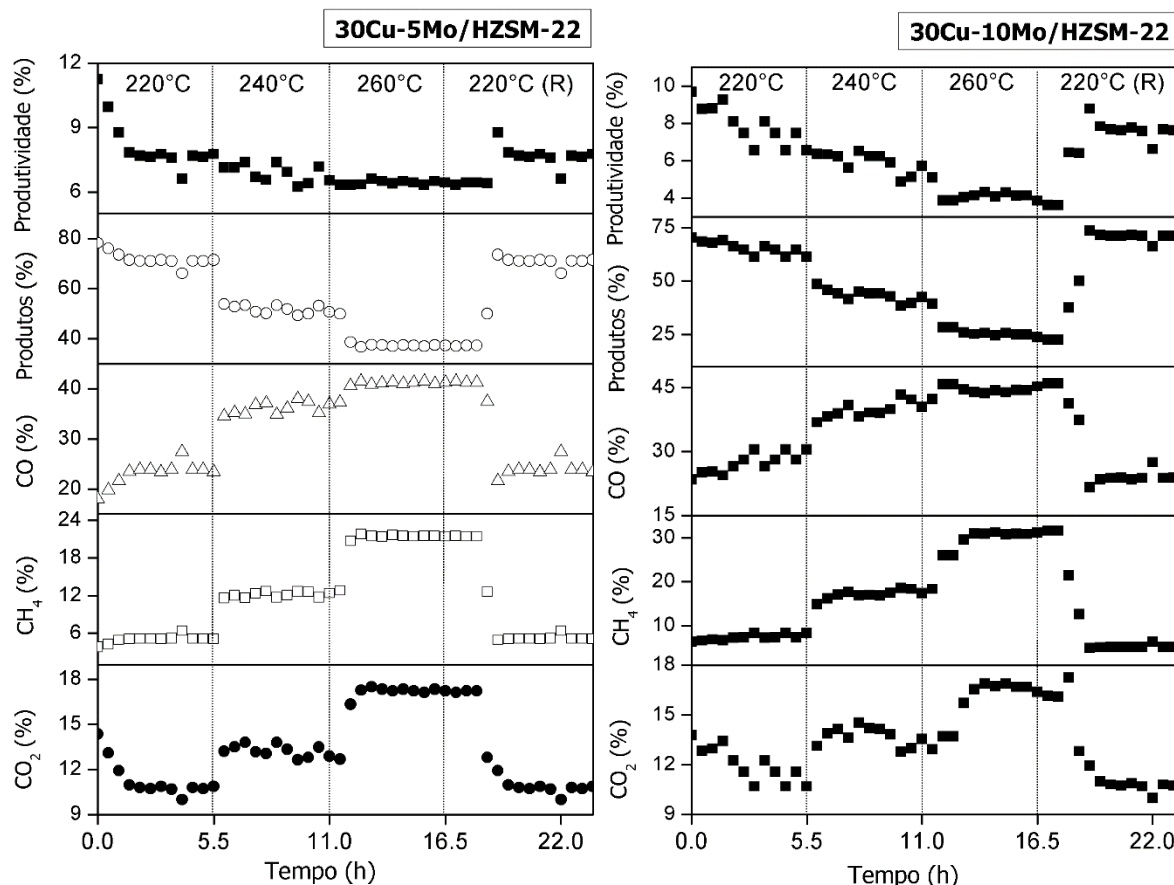
Os resultados de (%CO₂); seletividades: (%CH₄), (%CO), (%produtos) e (% produtividade) em função do tempo, na reação de hidrogenação do CO₂.



Fonte: O Autor (2021).

Na Figura 22, nota-se que o estado estacionário foi atingido após cerca de 3 horas em cada ciclo de temperatura para todos os parâmetros investigados. Verifica-se também que não houve desativação catalítica expressiva após cerca de 24h de campanha, visto que os valores dos parâmetros permaneceram similares com o retorno para a temperatura inicial (220°C), após 17h.

Figura 22 – Investigação do tempo de campanha: catalisadores Cu5Mo-HZ22, Cu10Mo-HZ22. Os resultados de (%CO₂); seletividades: (%CH₄), (%CO), (%produtos) e (% produtividade) em função do tempo, na reação de hidrogenação do CO₂.



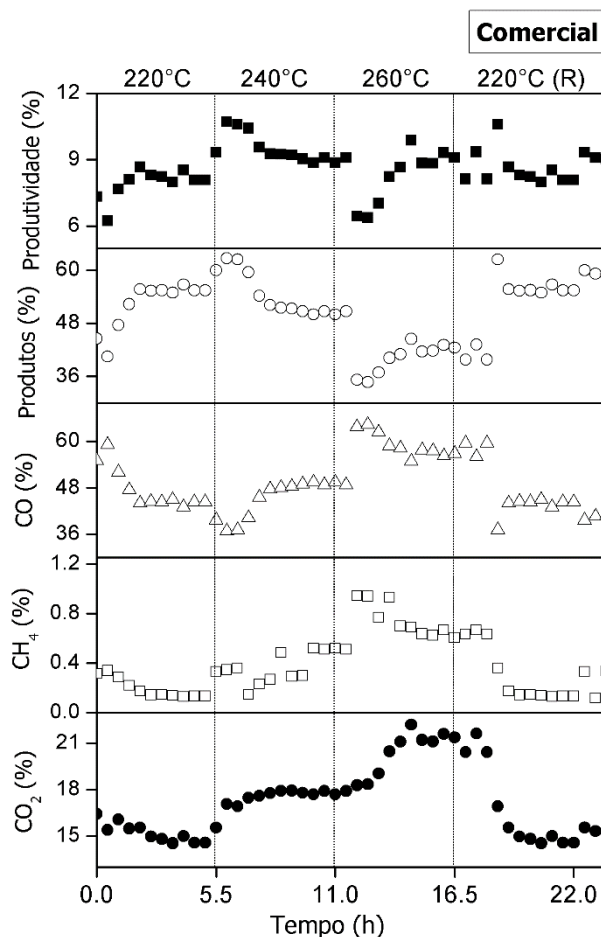
Fonte: O Autor (2021).

A resiliência do catalisador pode ser atribuída a sua melhor seletividade a reações que não produzem coque, devido a inibição da formação desse produto, conforme relatado por Catizzone *et al.* (2018), que verificaram que os catalisadores com ZSM-22 apresentaram essa característica.

Para o catalisador comercial, observa-se que o estado estacionário foi atingido após cerca de 2 horas em cada ciclo de temperatura para todos os parâmetros investigados (Figura 23). Verifica-se também que não houve nenhuma desativação catalítica expressiva após cerca de 24h de campanha, pois os parâmetros permaneceram próximos quando retornado para a temperatura inicial após 17h.

Figura 23 - Investigação do tempo de campanha do catalisador comercial.

Os resultados de (%CO₂); seletividades: (%CH₄), (%CO), (%produtos) e (% produtividade) em função do tempo, na reação de hidrogenação do CO₂.



Fonte: O Autor (2021).

A partir dos dados obtidos nos ciclos presentes nos tempos de campanha, utilizou-se os valores atingidos nos estados pseudo-estacionário para a formação da Tabela 9, que apresenta os valores médios para cada parâmetro investigado: conversão de dióxido de carbono (%CO₂); seletividades a metano (%CH₄), monóxido de carbono (%CO), metanol (%MeOH), dimetil éter (%DME), compostos orgânicos não identificados (%NI), produtos (somatório: %MeOH + %DME + %NI), produtividade (P) (%CO₂ x %Produtos) e rendimento (R) (gMeOH.kgcat⁻¹.h⁻¹). Essa tabela também servirá de base para o estudo da influência do desenho catalítico e das condições operacionais aplicadas na reação de hidrogenação catalítica do CO₂.

Tabela 9 - Valores médios dos parâmetros obtidos durante o estado pseudo-estacionário
(P= 30 bar; $v_e = 0,4 \text{ h}^{-1}$).

Catalisador	T (°C)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	Produtos (%)	MeOH (%)	DME (%)	Ni (%)	P (%)	R (MeOH)
Cu5Mo-HZ5	220	9,7±0,5	6,0±0,3	31,8±1,7	62,3±1,9	57,6±1,7	2,3±0,1	2,4±0,1	6,1±0,5	14,4±1,2
	240	13,4±0,5	12,3±0,3	41,2±1,5	46,5±1,8	40,6±1,7	1,2±0,1	4,8±0,2	6,3±0,5	14,0±1,1
	260	16,1±0,4	22,9±0,8	48,1±1,3	28,9±2,0	17,3±0,9	1,4±0,2	10,3±1,1	4,7±0,4	7,2±0,5
Cu10Mo-HZ5	220	10,0±0,5	11,1±0,5	33,4±1,5	55,6±2,0	50,6±1,8	0,9±0,1	4,1±0,2	5,6±0,5	13,1±1,1
	240	12,8±0,8	22,5±1,3	43,9±1,7	33,6±2,6	26,1±2,4	0,9±0,1	6,6±0,4	4,3±0,6	8,6±1,3
	260	17,4±0,2	31,7±0,7	40,9±0,4	27,5±1,0	13,0±0,7	1,4±0,2	13,0±0,8	4,8±0,2	5,8±0,4
Cu5Mo-HZ22	220	10,7±0,3	5,3±0,5	24,2±1,4	70,5±1,9	68,3±1,9	0,9±0,1	1,4±0,1	7,5±0,4	18,7±1,0
	240	13,1±0,5	12,3±0,5	36,5±1,2	51,2±1,6	47,9±1,5	0,6±0,1	2,7±0,1	6,7±0,4	16,1±1,1
	260	17,2±0,1	21,5±0,1	41,2±0,2	37,3±0,2	28,0±0,2	1,5±0,1	±7,80,1	6,4±0,1	12,4±0,2
Cu10Mo-HZ22	220	11,3±0,6	7,7±0,6	28,9±1,6	63,4±2,1	59,5±2,0	1,9±0,1	2,0±0,1	7,2±0,6	17,3±1,5
	240	13,5±0,6	17,7±0,7	40,9±1,7	41,4±2,4	36,5±2,1	1,6±0,1	3,4±0,2	5,6±0,6	12,7±1,3
	260	16,5±0,3	31,1±0,4	44,8±0,8	24,0±1,2	15,6±1,2	1,6±0,1	6,8±0,3	4,0±0,3	6,6±0,6
Comercial	220	14,9±0,4	0,2±0,1	43,6±1,8	56,2±1,8	21,1±1,1	35,1±0,9	0,0±0,0	8,4±0,5	8,1±0,6
	240	17,8±0,1	0,4±0,1	48,8±0,5	50,7±0,6	18,7±1,0	32,1±0,8	0,0±0,0	9,1±0,2	8,6±0,5
	260	21,4±0,5	0,6±0,1	57,0±1,5	42,4±1,5	12,0±1,6	30,4±2,0	0,0±0,0	9,1±0,5	6,6±0,9

Fonte: o Autor (2021).

*P: produtividade (%); R: Rendimento de MeOH ($\text{g.kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

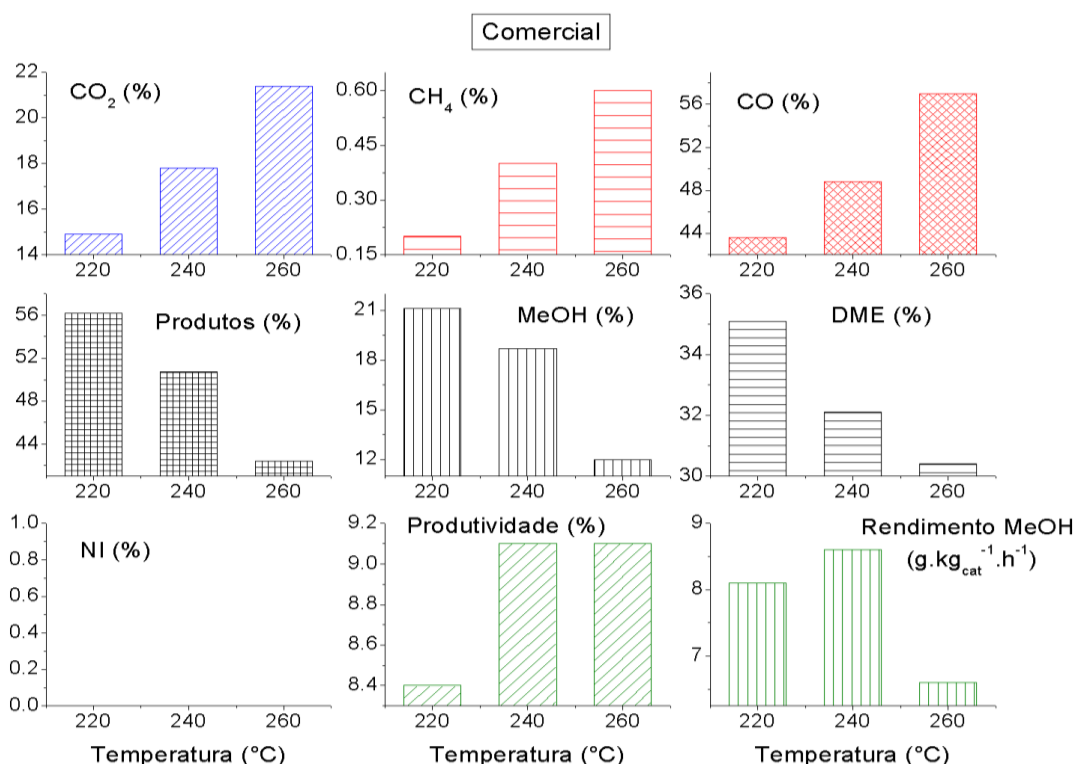
4.2.2 A influência da temperatura

A partir dos dados contidos na Tabela 9, investigou-se a influência da variação da temperatura na reação de hidrogenação catalítica do CO₂. O estudo foi realizado com os catalisadores: Cu5Mo-HZ5, Cu10Mo-HZ5, Cu5Mo-HZ22, Cu10Mo-HZ22 e Comercial. Os parâmetros investigados foram: conversão de dióxido de carbono (%CO₂); seletividades a metano (%CH₄), monóxido de carbono (%CO), metanol (%MeOH), dimetil-éter (%DME), compostos orgânicos não identificados (%NI), produtos (somatório: %MeOH + %DME + %NI), produtividade (%CO₂ x %Produtos) e rendimento ($\text{gMeOH.kgcat}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

O estudo sobre o catalisador comercial serviu como direcionamento e melhor entendimento da reação, pois se trata de um material já consolidado e com muitos trabalhos realizados. Essa investigação proporcionou uma melhor avaliação e compreensão dos catalisadores desenhados e aplicados na reação de hidrogenação catalítica do CO_2 . Esse catalisador já foi testado em uma reação de síntese de metanol indireta (síntese de Fischer-Tropsch – SFT), a partir de gás de síntese (SYNGAS – $\text{CO} + 2\text{H}_2$) conforme relatado por Sales, (2013).

Como pode ser observado na Figura 24, a elevação da temperatura influenciou no aumento na conversão do CO_2 . Apesar do aumento na seletividade ao CH_4 , sua formação pode ser desconsiderada, em virtude da formação global ser inferior a 1%. Em relação a seletividade ao CO , principal produto indesejável nessa reação, seu comportamento foi semelhante ao da conversão do CO_2 . Logo, o incremento da temperatura acarretou uma diminuição nos produtos desejados (MeOH e DME). Além disso, não houve formação de compostos orgânicos não identificados (NI).

Figura 24 - Influência da temperatura (220, 240 e 260°C) na reação de hidrogenação do CO_2 com o catalisador Comercial.



Fonte: O Autor (2021)

Constatou-se um aumento de $\approx 20\%$ na conversão de CO_2 com o aumento da temperatura de 220°C para 240°C . Comportamento semelhante foi observado ao se aumentar a temperatura de 240°C para 260°C . O maior impacto foi na formação do CO (aumentando $\approx 10\%$ em 240°C e $\approx 20\%$ em 260°C), que apresentou valores elevados de produção (44 e 57%). Isso deve ocorrer devido ao catalisador a base de cobre e zinco, suportado em alumina, apresentar favorecimento a reação de *RWGS* nas temperaturas investigadas.

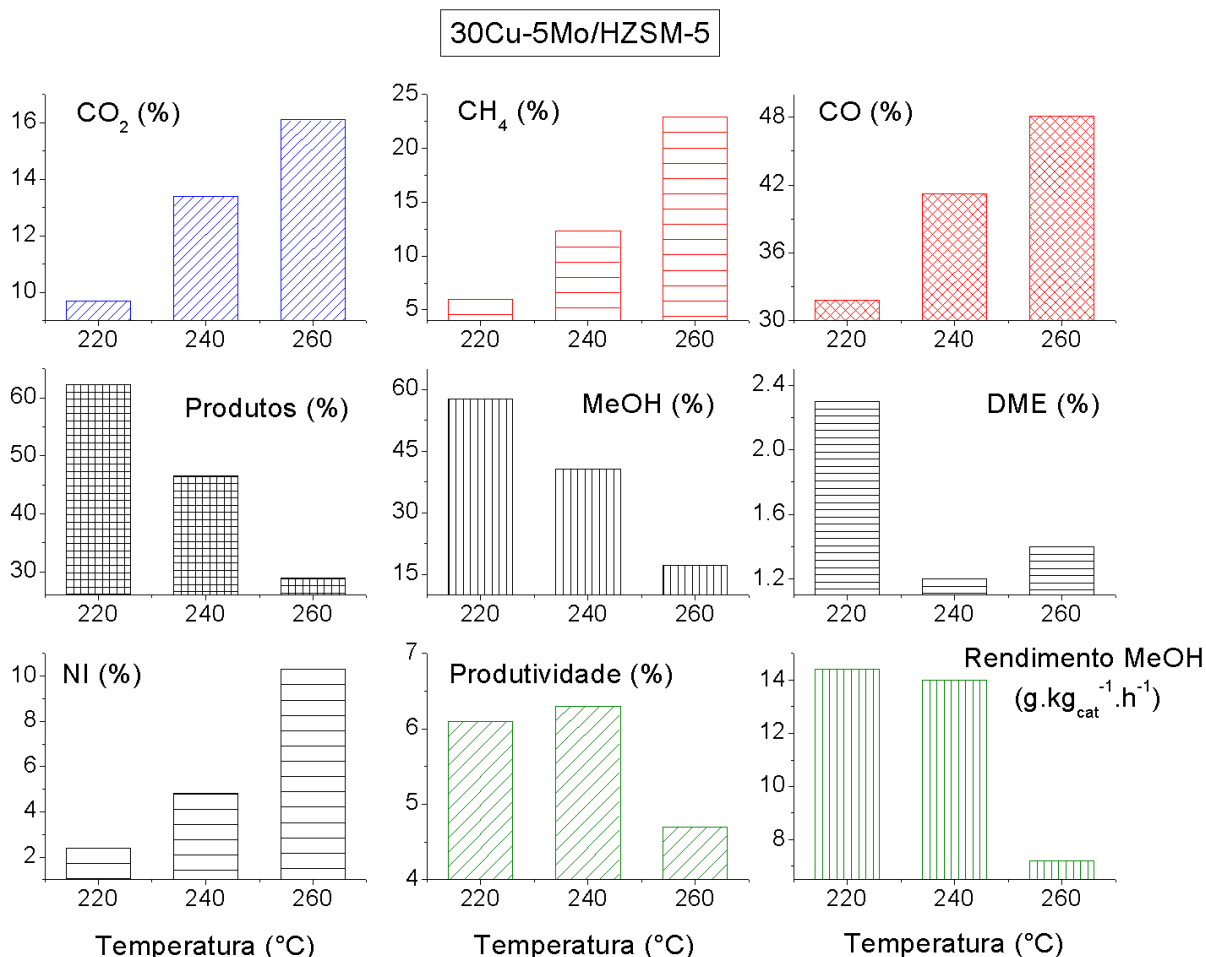
Notou-se uma diminuição na formação do MeOH e do DME, que apresentaram uma variação de 21 a 12% e de 35 a 30%, respectivamente. Logo, o catalisador apresentou uma maior seletividade a formação do DME, em relação ao MeOH, acentuando-se com o aumento da temperatura. Verificou-se que apesar do aumento de temperatura diminuir a formação dos produtos de forma relativa, não ocorreu esse efeito na produtividade de produtos gerados, acarretando em um aumento de 8,4 a 9,1% ($220 - 240^\circ\text{C}$) e mantendo-se essa produtividade com temperaturas maiores (260°C).

Diante do exposto, no que se refere ao rendimento de MeOH na hidrogenação catalítica do CO_2 , houve um leve aumento quando ocorre a reação a 240°C , podendo ser considerado irrelevante, entretanto, ocorreu uma diminuição evidente quando a reação foi realizada a 260°C . Isso evidencia o favorecimento da reação de *RWGS* em associação com a reação de desidratação do MeOH a DME.

A Figura 25, referente ao catalisador Cu5Mo-HZ5, ilustra a elevação da temperatura ocasionou um aumento na conversão do CO_2 , assim como nas seletividades a CH_4 e CO, que são subprodutos indesejáveis da reação. Logo, o incremento da temperatura acarreta uma diminuição nos produtos desejados, MeOH e DME, assim como de compostos orgânicos não identificados (NI).

Constata-se um aumento de $\approx 30\%$ na conversão de CO_2 com o aumento da temperatura de 220°C para 240°C . E um incremento de $\approx 20\%$ quando a temperatura é elevada de 240°C para 260°C . Esse aumento promove uma maior formação de CH_4 (aumentando $\approx 100\%$ em 240°C e $\approx 80\%$ em 260°C) e de CO (aumentando $\approx 30\%$ em 240°C e $\approx 20\%$ em 260°C).

Figura 25 - Influência da temperatura (220, 240 e 260°C) na reação de hidrogenação do CO₂ com o catalisador Cu5Mo-HZ5.



Fonte: O Autor (2021).

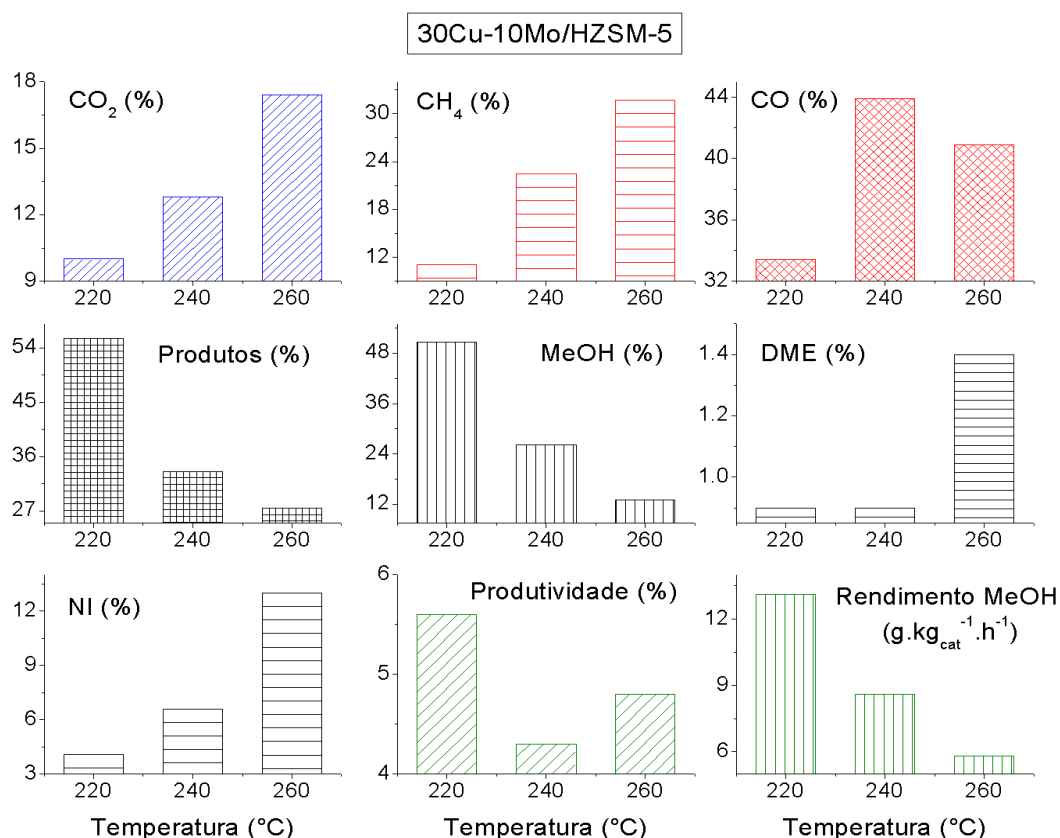
Observa-se que a elevação da temperatura, de 220°C para 240°C, promoveu uma diminuição na formação do MeOH ($\approx 30\%$ em 240°C e $\approx 50\%$ em 260°C). No que se refere ao DME, ocorreu uma diminuição na sua formação em uma primeira mudança de temperatura ($\approx 50\%$ em 240°C), entretanto houve um aumento em uma segunda mudança de temperatura ($\approx 20\%$). Isso pode ter ocorrido, devido a reação de desidratação do metanol a DME tenha maior atividade a partir de 240°C. Outro dado que pode contribuir é a formação de composto orgânicos não identificados (NI), com o crescimento de sua formação a medida em que se aumenta a temperatura ($\approx 100\%$ em 240°C e $\approx 100\%$ em 260°C).

Diante do exposto, observa-se que o aumento da conversão do CO₂, à medida que se aumenta a temperatura, favoreça proporcionalmente na produção de CO. Na

mesma linha de raciocínio, a formação do CH_4 é mais acentuada. Somando-se a isso uma diminuição mais intensa na formação do MeOH e uma maior formação de DME e NI. Logo, constata-se que o aumento de temperatura, acima de 240°C , favorece a formação de DME e, acima de 220°C , a formação de hidrocarbonetos (NI). Isso pode ocorrer devido a concorrência entre as reações secundárias que ocorrem durante a hidrogenação catalítica do CO_2 com a presença de uma zeólita HZSM-5 (DOLUDA *et al.* 2018; AYODELE *et al.* 2017; SADEHI *et al.* 2015) e molibdênio (CHEN *et al.* 2016).

A Figura 26, referente ao catalisador Cu10Mo-HZ5, exibe o efeito da elevação da temperatura no aumento da conversão do CO_2 e na seletividade a CH_4 . Em relação a seletividade a CO, ocorreu um aumento fora do esperado. A seletividade a CH_4 e CO são importantíssimas, pois trata-se de subprodutos indesejáveis para a reação. assim, o incremento da temperatura promove uma diminuição nos produtos desejados (MeOH e DME) e de compostos orgânicos não identificados (NI).

Figura 26 - Influência da temperatura (220, 240 e 260°C) na reação de hidrogenação do CO_2 com o catalisador Cu10Mo-HZ5.



Fonte: O Autor (2021).

Percebe-se um aumento de $\approx 30\%$ na conversão de CO_2 , com o aumento da temperatura de 220°C para 240°C , assim como na elevação da temperatura de 240°C para 260°C . Esse aumento gerou uma maior formação do CH_4 (aumentando $\approx 100\%$ em 240°C ; $\approx 40\%$ em 260°C) e do CO (aumentando $\approx 30\%$ em 240°C e diminuindo $\approx 10\%$ em 260°C), ilustrando um efeito contrário ao observado na literatura e esperado na reação.

Observa-se que o aumento da temperatura de 220°C para 240°C , promoveu uma diminuição na formação do MeOH ($\approx 40\%$ em 240°C ; $\approx 20\%$ em 260°C). No que se refere ao DME, ocorreu uma manutenção na sua formação em um primeiro momento (240°C), entretanto houve um aumento em um segundo momento ($\approx 50\%$). Isso pode ter ocorrido, devido a reação de desidratação do metanol a DME tenha maior atividade a partir de 240°C . Outro dado que pode contribuir é a formação de composto orgânicos não identificados (NI), com sua formação tendo um crescimento exponencial com o aumento da temperatura ($\approx 50\%$ em 240°C ; $\approx 100\%$ em 260°C).

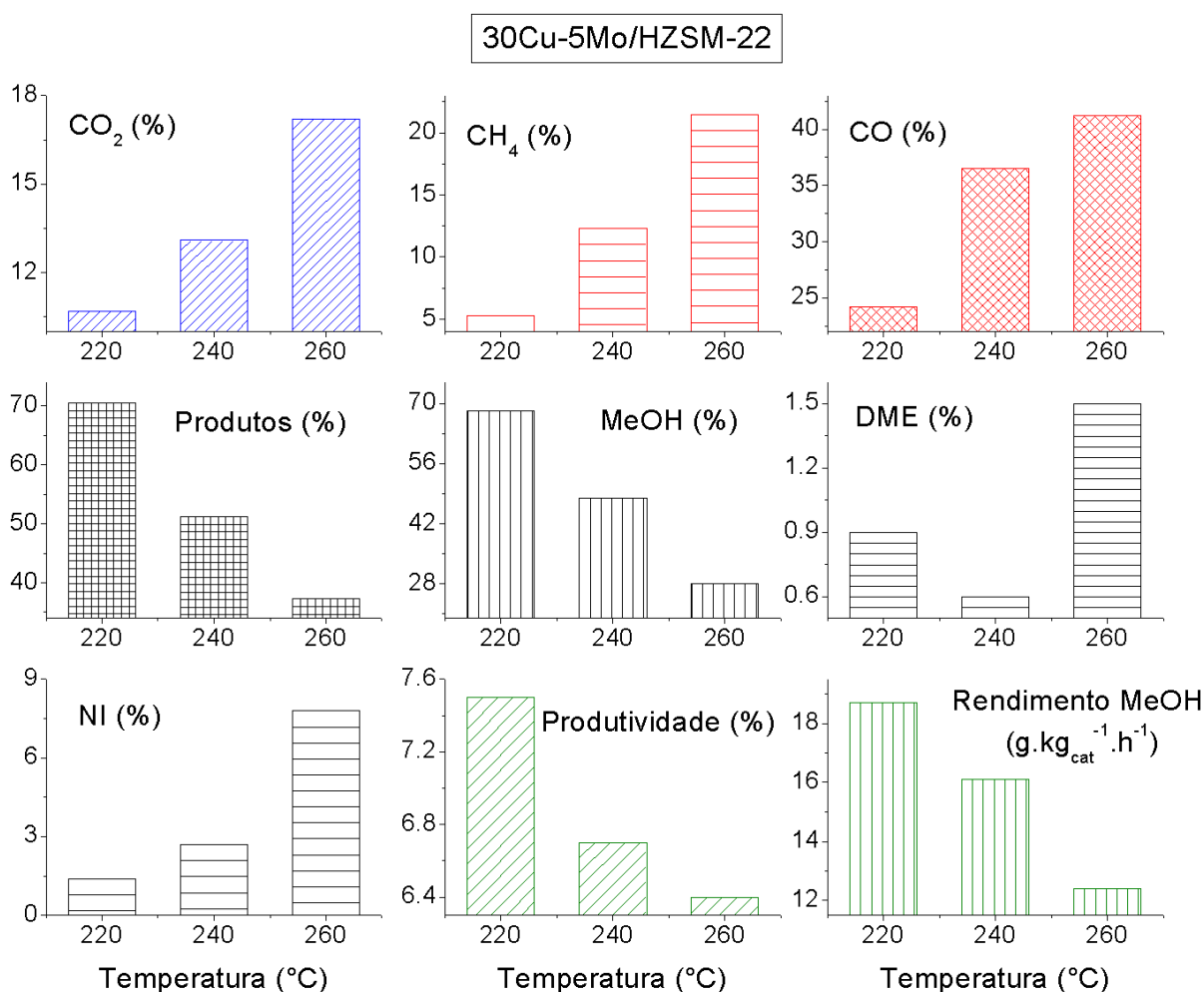
Quando analisados os valores de produtividade, constata-se uma diminuição ($\approx 25\%$ em 240°C) e um leve aumento ($\approx 10\%$) quando se incrementa a temperatura de 240°C até 260°C . Em relação ao rendimento de MeOH , este diminuiu $\approx 40\%$ quando aumentada a temperatura para 240°C , e $\approx 30\%$ quando se aumenta para 260°C .

A partir dos dados obtidos, constata-se que o aumento da conversão do CO_2 , com o aumento da temperatura, gerou um aumento mais acentuado na formação do CH_4 , diminuindo a intensidade com a temperatura mais elevada. Constata-se que houve algum efeito singular na formação do CO . Podendo ter ocorrido uma maior ativação da reação *RWGS* devido a presença da zeólita como suporte (AYODELE *et al.* 2017). Assim como, pode ter ocasionado uma ativação mais profunda do catalisador (260°C), aumentando sua capacidade de clivagem da ligação C-O, favorecendo a formação de hidrocarbonetos devido a promoção do óxido de molibdênio (MoO_3) (WANG *et al.* 2019).

Baseando-se no efeito singular ocorrido na formação do CO (260°C), associando-se a formação do DME e NI nesta temperatura, provavelmente ocorreram reações sequenciais, durante a hidrogenação catalítica do CO_2 , fazendo com que a reação de (HDO) para formação de hidrocarbonetos sobreponha a reação *RWGS* (RIGOTI, 2017).

Como pode ser constatado na Figura 27, referente ao catalisador Cu5Mo-HZ22, a elevação da temperatura ocasionou um aumento na conversão do CO₂, assim como nas seletividades a CH₄ e CO, que são subprodutos indesejáveis para a reação. Logo, o incremento da temperatura revelou diminuição dos produtos desejados, MeOH e DME, entretanto aumentou a formação de compostos orgânicos não identificados (NI).

Figura 27 - Influência da temperatura (220, 240 e 260°C) na reação de hidrogenação do CO₂ com o catalisador Cu5Mo-HZ22.



Fonte: O Autor (2021).

Percebe-se um aumento de $\approx 30\%$ na conversão de CO₂ com o aumento da temperatura de 220°C para 240°C e de 240° para 260°C. O efeito desse aumento ocasionou também uma maior formação do CH₄ (aumentando $\approx 100\%$ em 240°C; $\approx 75\%$ em 260°C) e de CO (aumentando $\approx 50\%$ em 240°C; $\approx 15\%$ em 260°C).

Observa-se que no aumento da temperatura de 220°C para 240°C, acarretou em uma diminuição na formação de produtos diminuiu ($\approx 25\%$ a 240°C e 30% a 260°C). O MeOH seguiu esse efeito de forma semelhante, diminuindo ($\approx 30\%$ em 240°C; mais de 40% em 260°C). No que se refere ao DME, ocorreu uma diminuição na sua formação em um primeiro momento ($\approx 35\%$ em 240°C), entretanto houve um aumento em um segundo momento (mais de 100%). Isso pode ter ocorrido, devido a reação de desidratação do metanol a DME tenha maior atividade a partir de 240°C, apesar do valor global ser menor de 2%, portanto considerando essas mudanças desprezíveis. Já, a formação de composto orgânicos não identificados (NI), apresentou um crescimento exponencial, aumentando ($\approx 100\%$ em 240°C; $\approx 200\%$ em 260°C).

Quando analisados, os valores de produtividade, constata-se uma diminuição gradativa, diminuição ($\approx 10\%$ em 240°C) e uma manutenção (menos 5% em 260°C). Já o rendimento de MeOH apresentou uma oscilação aceitável, pois diminuiu cerca de 10% a 240°C e reduziu mais 20% aos 260°C.

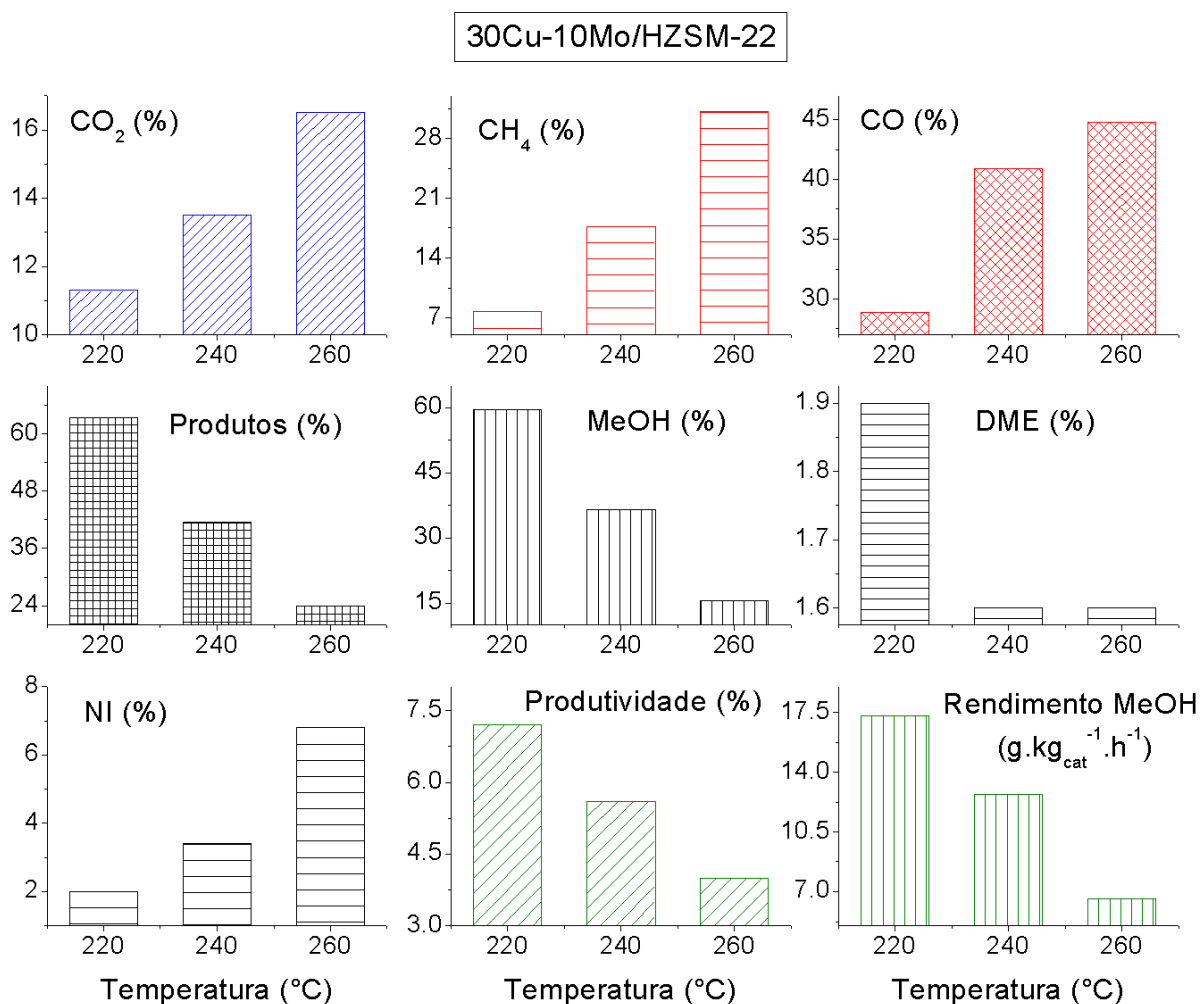
Diante do exposto, observa-se que o aumento da conversão do CO₂ com o aumento da temperatura formou CH₄ mais acentuadamente. E a formação do CO em 260°C foi muito menor que o projetado pela proporcionalidade gerada pela conversão. Além disso, a variação de DME pode ser considerada desprezível, assim como sua formação. Também, verifica-se uma diminuição mais intensa na formação do MeOH, em conjunto com uma formação intensa de NI, gerando uma depleção no rendimento de MeOH, na reação efetuada a 260°C. Isso deve ter ocorrido devido uma maior atividade da reação *metanol-to-hydrocarbons* (MTH), fazendo o metanol virar hidrocarbonetos, na presença de uma zeólita HZSM-22, conforme sugerido por (CATIZZONE *et al.* 2018; JAMIL *et al.* 2018; MOSES *et al.* 2013) ou na presença de Mo (CHEN *et al.* 2016).

A Figura 28, referente ao catalisador Cu10Mo-HZ22, exhibe o efeito da elevação da temperatura no aumento da conversão do CO₂, assim como nas seletividades a CH₄ e CO. Logo, o incremento da temperatura ocasionou uma diminuição dos produtos desejados (MeOH e DME), e um aumento na formação de compostos orgânicos não identificados (NI).

Percebe-se um aumento de $\approx 20\%$ na conversão de CO₂ com o aumento da temperatura de 220°C para 240°C e de 240 para 260°C. O efeito desse aumento gerou

uma maior formação do CH_4 , que dobrou de valor a 240°C e, quase duplicou novamente em 260°C . O efeito na produção CO, aumentou quase pela metade a 240°C e se elevou levemente ($\approx 10\%$) quando atingido 260°C .

Figura 28 - Influência da temperatura (220, 240 e 260°C) na reação de hidrogenação do CO_2 com o catalisador Cu10Mo-HZ22.



Fonte: O Autor (2021).

Verifica-se que no aumento da temperatura de 220°C para 240°C , houve uma diminuição na formação de produtos desejáveis totais ($\approx 35\%$ em 240°C e $\approx 40\%$ em 260°C). O MeOH seguiu esse efeito de forma semelhante, diminuindo ($\approx 40\%$ em 240°C e mais de 50% em 260°C). No que se refere ao DME, ocorreu uma diminuição na sua formação em um primeiro momento ($\approx 15\%$ em 240°C), entretanto houve uma manutenção em um segundo momento (ambas temperaturas, 240 e 260°C formaram

1,6%). Isso pode ter ocorrido, devido a reação de desidratação do metanol a DME ter tido menor velocidade que a reação de HDO, entretanto essas mudanças podem ser consideradas desprezíveis ($\%DME \leq 2$). Já, a formação de composto orgânicos não identificados (NI), apresentou um crescimento exponencial, aumentando ($\approx 75\%$ em 240°C e $\approx 100\%$ em 260°C).

Quando analisados, os valores de produtividade, constata-se uma diminuição gradativa, ($\approx 20\%$ em 240°C) e ($\approx 30\%$ em 260°C). Já o rendimento de MeOH apresentou uma acentuada e crescente, pois diminuiu cerca de 30% a 240°C e reduziu cerca 50% aos 260°C .

Diante do exposto, observa-se que o aumento da conversão do CO_2 com o aumento da temperatura formou CH_4 mais acentuadamente. E a formação do CO em 260°C foi muito menor que o projetado pela proporcionalidade gerada pela conversão. Além disso, a variação de DME pode ser considerada desprezível, assim como sua formação. Também, verifica-se uma diminuição mais intensa na formação do MeOH, em conjunto com uma formação intensa de NI, gerando uma depleção no rendimento de MeOH, na reação efetuada a 260°C . Isso deve ter ocorrido devido uma maior atividade da reação *metanol-to-hydrocarbons* (MTH), fazendo o metanol virar hidrocarbonetos, na presença de uma zeólita HZSM-22, conforme sugerido por (CATIZZONE *et al.* 2018; JAMIL *et al.* 2018; MOSES *et al.* 2013) ou na presença de Mo (CHEN *et al.* 2016).

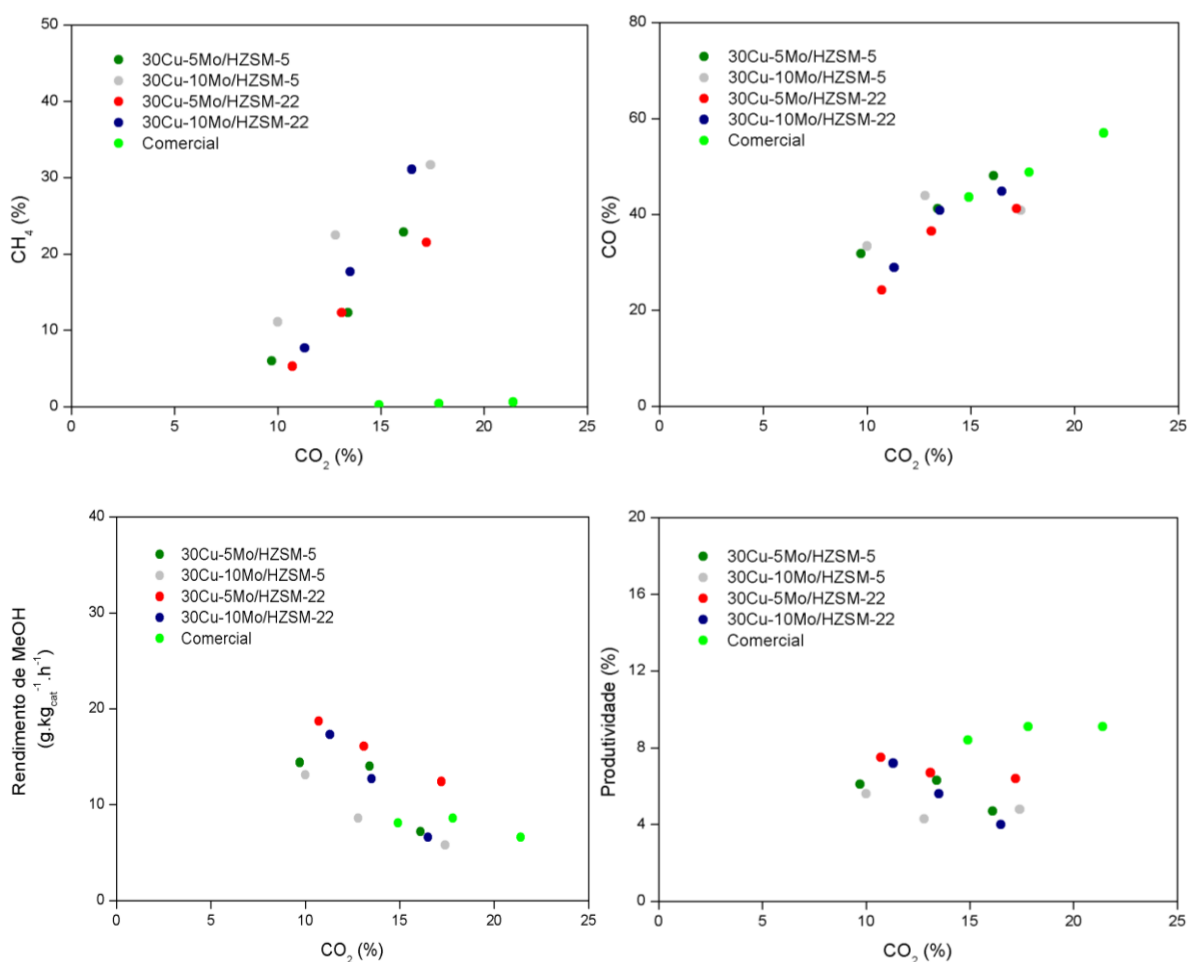
4.2.3 A Influência da conversão do CO_2

Como visto na seção anterior, a conversão de CO_2 apresenta grande influência no comportamento da reação através da formação dos produtos. Nesta seção buscou-se estudar a relação existente entre a conversão de CO_2 (%) e alguns parâmetros da reação, como: formação de CH_4 (%); formação de CO (%); produtividade (Produto de $\% \text{CO}_2$ com $\% \text{produtos}$) e rendimento de MeOH ($\text{gMeOH.kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

Observando-se a Figura 29, constata-se algumas tendências. Obtêm-se, excetuando-se o catalisador comercial, a formação do metano é favorecida com o aumento da conversão de CO_2 , assim como também acontece com a formação do monóxido de carbono (considerando-se o catalisador comercial). Entretanto, repara-

se uma tendência a maior formação do CH_4 que a formação do CO quando se avança na conversão, indicado pela maior inclinação no conjunto dos pontos. Além disso, observa-se uma diminuição no crescimento da formação do CO (excetuando-se o catalisador comercial) com o avanço da conversão, gerando uma curva levemente convexa, com uma tendência logarítmica.

Figura 29 - Relação da conversão de CO_2 (%) com: CH_4 (%); CO (%); produtividade (%) e rendimento ($\text{gMeOH.kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Com todos os catalisadores investigados: Comercial; Cu5Mo-HZ5; Cu10Mo-HZ5; Cu5Mo-HZ22 e Cu10Mo-HZ22. Nas condições operacionais de 30 bar, $0,4\text{h}^{-1}$ e (220, 240 e 260°C).



Fonte: O Autor (2021).

Quando se avalia a relação da conversão de CO_2 sobre a produtividade (excluindo os dados do catalisador comercial) é possível perceber uma leve queda na produtividade com o avanço da conversão de CO_2 . Entretanto, (considerando-se o

catalisador Comercial), observa-se uma tendência na relação de conversão de CO₂ com o rendimento de MeOH, com uma inclinação menos sutil.

Portanto, através dessas correlações, pode-se sugerir que o desenho catalítico pode afetar a formação de CH₄ e produtividade geral da reação, entretanto causa um impacto menos relevante na produção de CO e rendimento de MeOH, nas condições operacionais investigadas e com os catalisadores investigados. Assim, sugerindo que a cinética e termodinâmica da reação que devem ser as responsáveis, através da reação de RWGS, para aumentar a atividade da reação para a produção do metanol (ATSBHA *et al.* 2021; CATIZZONE *et al.* 2018b; ÁLVAREZ *et al.* 2017; SAEIDI *et al.* 2017; TURSUNOV *et al.* 2017; WANG *et al.* 2011).

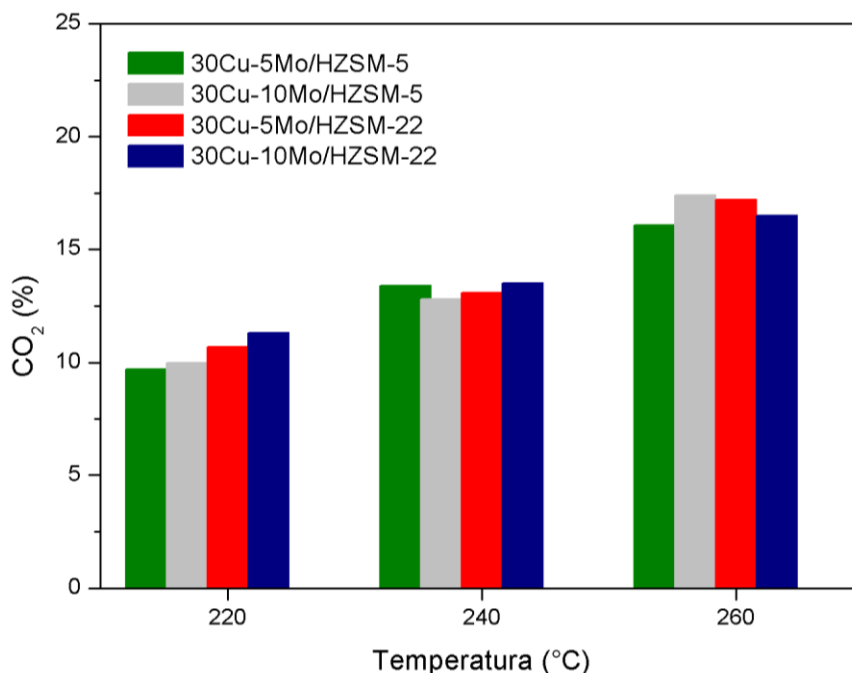
4.2.4 O efeito do MoO₃ e do tipo de zeólita na reação de hidrogenação do CO₂

Utilizando-se dos dados expostos na Tabela 10, investigou-se o efeito do tipo de zeólita utilizada (HZSM-5 ou HZSM-22) e o teor mássico de molibdênio adicionado aos suportes (5 ou 10%), na hidrogenação catalítica do CO₂. O estudo foi realizado com os catalisadores: Cu5Mo-HZ5, Cu10Mo-HZ5, Cu5Mo-HZ22 e Cu10Mo-HZ22.

Os parâmetros investigados foram: conversão de dióxido de carbono (%CO₂); seletividades a metano (%CH₄), monóxido de carbono (%CO), metanol (%MeOH), dimetil-éter (%DME), compostos orgânicos não identificados (%NI), produtos (somatório: %MeOH + %DME + %NI), produtividade (%CO₂ x %Produtos) e rendimento (gMeOH.kg_{cat}⁻¹.h⁻¹), nas condições operacionais investigadas: 30 bar; 0,4 h⁻¹ e temperaturas (220, 240 e 260°C).

Como pode ser observado na Figura 30, percebe-se que o tipo de zeólita e o teor mássico de Mo utilizado no desenho do catalisador, apresentaram comportamento distinto com a mudança de temperatura. Quando a reação foi realizada à 220°C, observa-se uma melhor conversão para o catalisador suportado com HZSM-22, independentemente da quantidade de Mo presente. Também, verificou-se que uma maior quantidade de Mo acarretou em um aumento da conversão de CO₂, independente do suporte utilizado. Logo, dentre os resultados apresentados, o catalisador Cu10Mo-HZ22 apresentou maior nível de conversão do CO₂ com 11,3%.

Figura 30 - O efeito do tipo de zeólita e o teor mássico de Mo adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, $0,4h^{-1}$ e (220, 240 e 260°C), sobre a conversão de CO_2 .



Fonte: O Autor (2021).

Quando a reação é realizada a 240°C, observa-se uma maior conversão CO_2 para a zeólita HZSM-5, quando o teor de Mo é de 5%, e uma maior conversão de CO_2 para HZSM-22 quando o teor de Mo foi de 10%. Quando fixada o tipo de zeólita, verifica-se uma maior conversão para HZSM-5 com 5% de Mo, e uma maior conversão com HZSM-22 com 10% de Mo. Logo, nesta temperatura, o tipo de Zeólita e o teor de Mo afeta o nível de conversão de CO_2 , com os catalisadores Cu5Mo-HZ5 e Cu10Mo-HZ22 apresentando nível de conversão de CO_2 de 13,4 e 13,5%, respectivamente.

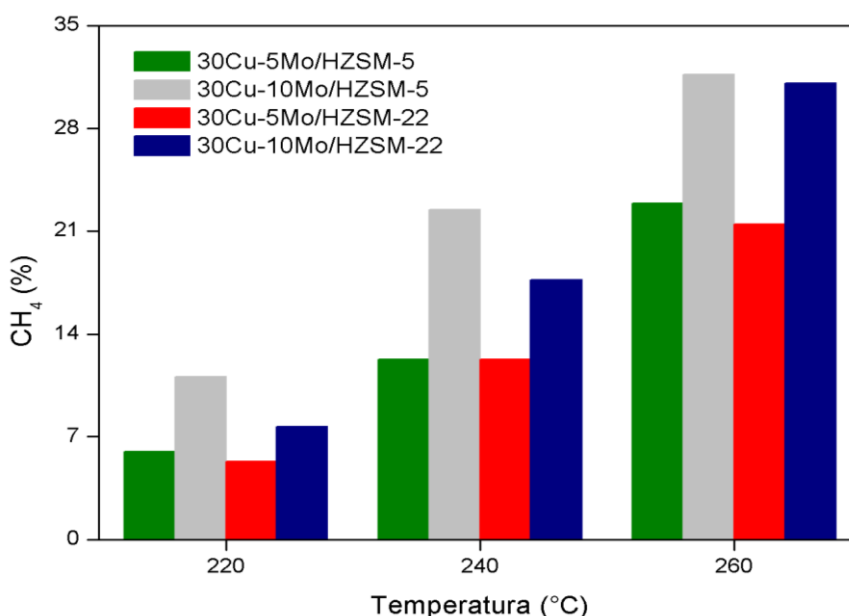
Quando a reação foi realizada a 260°C, observa-se uma maior conversão para HZSM-22, quando o teor de Mo foi é de 5%, e uma maior conversão para HZSM-5, quando o teor de Mo é de 10%. Quando fixado o tipo zeólita, verifica-se na HZSM-5 a conversão é aumentada com o teor de Mo. O efeito contrário é obtido quando utilizada uma zeólita HZSM-22. Logo, o tipo de zeólita e o teor de Mo influenciam na conversão, com o catalisador Cu10Mo-HZ-5 apresentando um nível de conversão de CO_2 de 17,4%.

Apesar de ter ocorrido uma variação na conversão de CO_2 dependendo do tipo de zeólita utilizada e do teor de molibdênio adicionado, as variações não foram

maiores que 2%. Esses resultados podem ser atribuídos a efeitos físicos, como diminuição de área superficial específica ou entupimento do poro, conforme resultado da Tabela 9. Entretanto, alguns resultados na literatura encontraram resultados que foram influenciados pelo tipo de zeólita: HZSM-5 (SRIAKKARIN *et al.* 2017) e HZSM-22 (CATIZZONE *et al.* 2018), e o teor de Mo (YANG *et al.* 2018) que obteve um melhor desempenho para um teor de 0,5% na hidrogenação de acetato de etila.

Segundo a Figura 31, independente da temperatura da reação, o catalisador Cu10Mo-HZ5 apresentou a maior seletividade a metano. Percebe-se que o teor de Mo influenciou de forma significativa a formação do CH₄, diretamente proporcional. Também se pode verificar, independente da temperatura, mantendo-se o teor de Mo fixo, a zeólita HZSM-5 apresentou uma maior afinidade a formação de metano. Portanto, o catalisador Cu5Mo-HZ22 foi o que apresentou uma menor produção de metano em todas as temperaturas.

Figura 31 - O efeito do tipo de zeólita e o teor mássico de molibdênio adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, 0,4h⁻¹ e (220, 240 e 260°C), sobre a seletividade a CH₄.

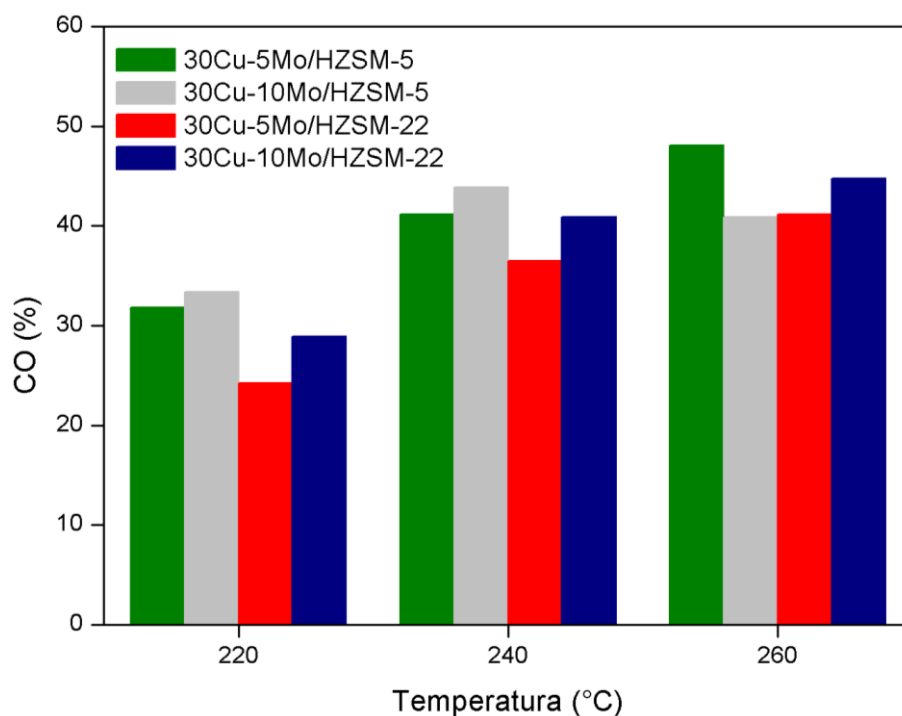


Fonte: O Autor (2021).

Na Figura 32, mantendo-se fixo o teor de Mo, encontra-se que a HZSM-22 possui uma menor tendência a formar CO, exceto na temperatura de 260°C e com 10% de Mo. Já quando fixa-se a zeólita, quanto maior o teor de Mo, maior será a formação de CO, exceto para a zeólita HZSM-5 com 5%. Logo, de forma geral,

contata-se que o catalisador Cu5Mo-HZ22 foi o que apresentou menor afinidade a formação de CO.

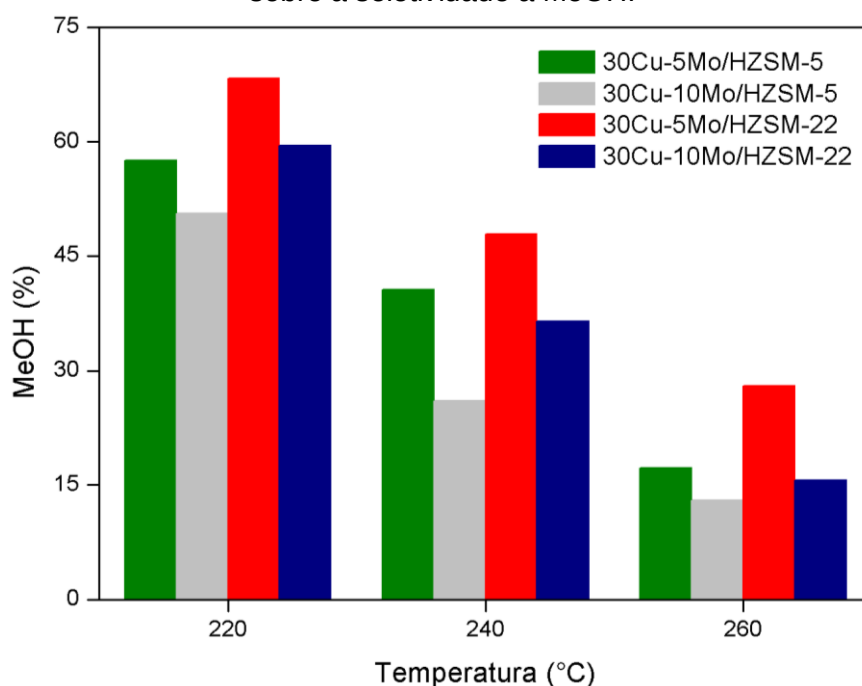
Figura 32 - O efeito do tipo de zeólita utilizada e o teor mássico de molibdênio adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, $0,4h^{-1}$ e (220, 240 e 260 °C), sobre a seletividade a CO.



Fonte: O Autor (2021).

Conforme o observado na Figura 33, a formação de MeOH foi favorecida quando o teor de Mo é menor, independente da temperatura e zeólita utilizada. E quando fixado o teor de Mo, verifica-se uma maior seletividade a MeOH quando utilizada a zeólita HZSM-22. Esses indicativos corroboram com o melhor catalisador na seletividade a MeOH, que foi o Cu5Mo-HZ22.

Figura 33 - O efeito do tipo de zeólita utilizada e o teor mássico de molibdênio adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, $0,4\text{h}^{-1}$ e (220, 240 e 260 °C), sobre a seletividade a MeOH.

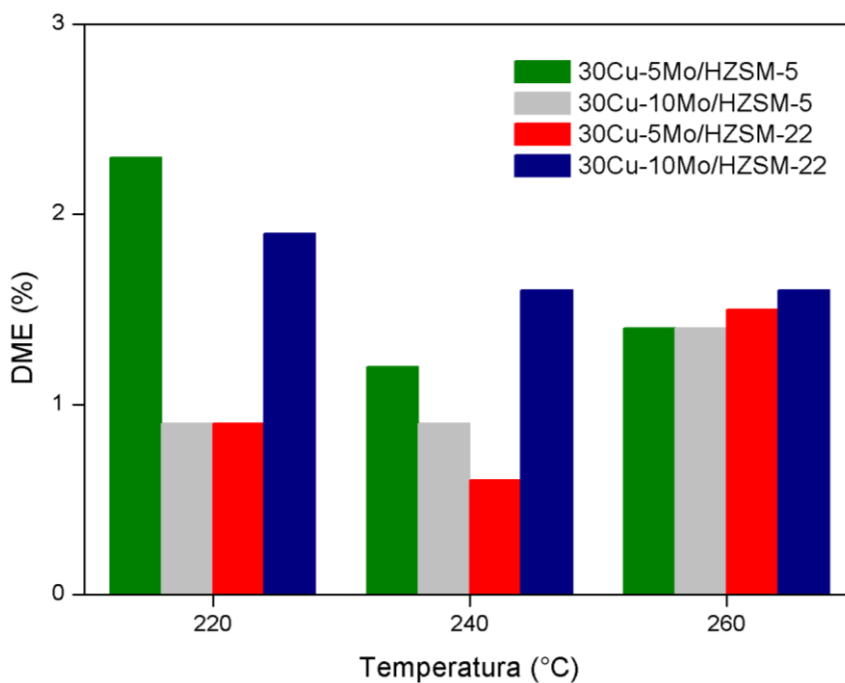


Fonte: O Autor (2021).

Na Figura 34, observa-se que os dados não seguem uma tendência geral clara. Talvez seja devido à baixa seletividade a DME obtida. Entretanto, pode ter um leve indício que quanto maior o teor de Mo em combinação com HZSM-22, deve-se aumentar de forma sutil a formação do DME. Esses resultados podem estar sendo influenciados por limitações físicas, como entupimento de poro, fazendo a reação ser mais superficial, logo minimizando a reação de desidratação do MeOH.

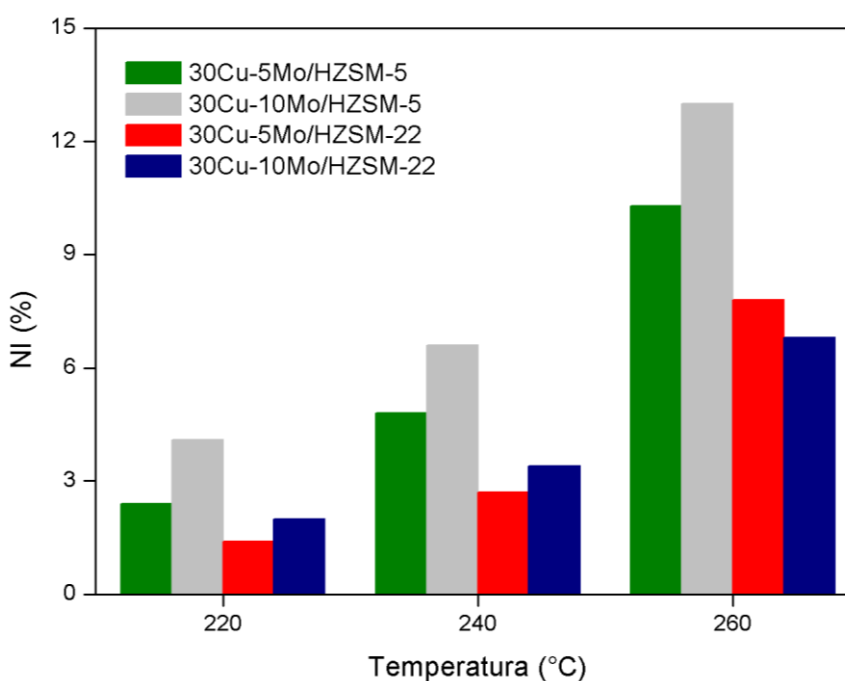
Na Figura 35, observa-se que a zeólita HZSM-5 apresenta uma maior afinidade para formação de compostos orgânicos não identificados, que são possíveis hidrocarbonetos (mais especificamente olefinas), conforme o encontrado na literatura (BEHESHTI *et al.* 2020; DOLUDA *et al.* 2018). Assim como, quanto maior o teor de Mo, maior a formação de Ni. Diante disto, o catalisador, que apresentou maior afinidade a formação de Ni, foi o Cu10Mo-HZ-5.

Figura 34 - O efeito do tipo de zeólita utilizada e o teor mássico de molibdênio adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, $0,4h^{-1}$ e (220, 240 e 260°C), sobre a seletividade a DME.



Fonte: O Autor (2021).

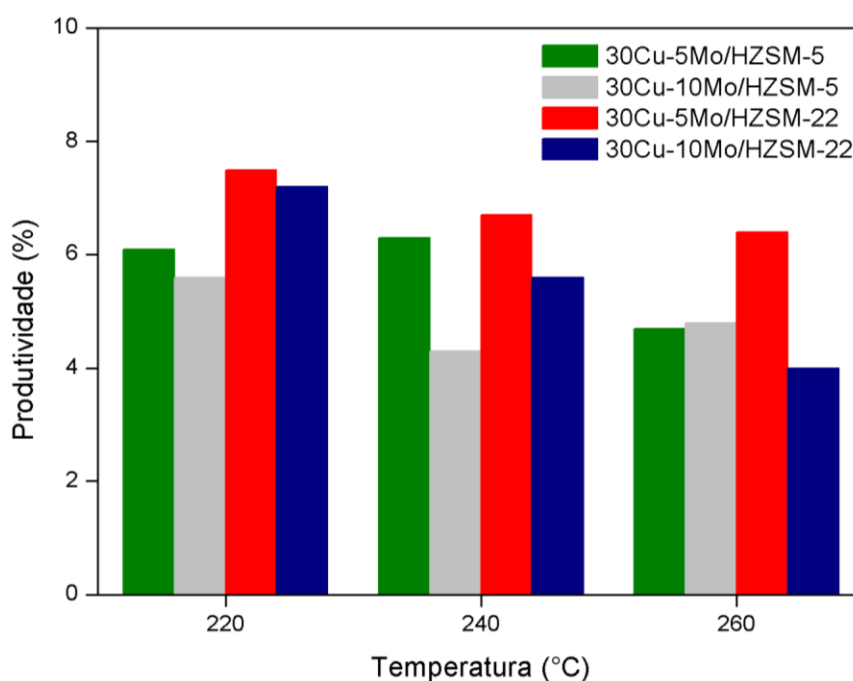
Figura 35 - O efeito do tipo de zeólita utilizada e o teor mássico de molibdênio adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, $0,4h^{-1}$ e (220, 240 e 260°C), sobre a seletividade a NI.



Fonte: O Autor (2021).

Conforme mostrado na Figura 36, observa-se uma maior produtividade com o catalisador Cu5Mo-HZ22, independente da temperatura de reação. Quando ocorre a comparação mais local, observa-se que um menor teor de Mo oferece uma maior produtividade na reação de hidrogenação de CO₂. Assim como, quando se compara o tipo de zeólita, verifica-se uma melhor produtividade quando se utiliza a HZSM-22. Portanto, é a combinação que menor formará produtos indesejáveis, CH₄ e CO.

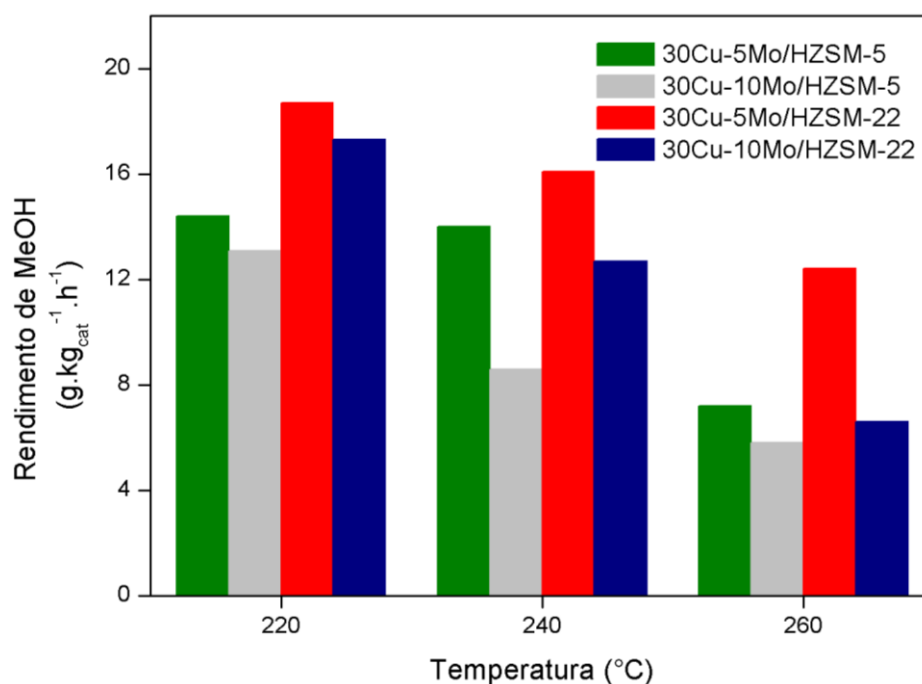
Figura 36 - O efeito do tipo de zeólita utilizada e o teor mássico de molibdênio adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, 0,4h⁻¹ e (220, 240 e 260°C), sobre a Produtividade.



Fonte: O Autor (2021).

Conforme mostrado na Figura 37, observa-se que o rendimento de MeOH foi maior para o catalisador Cu5Mo-HZ22, independente da temperatura. Esse resultado condiz com o observado isoladamente, pois quando comparado o teor de Mo, uma maior quantidade de MeOH é produzido com 5% de Mo, independente da zeólita. Assim como, quando fixa o teor de molibdênio, constata-se um maior rendimento de MeOH quando utilizada a HZSM-22.

Figura 37 - O efeito do tipo de zeólita utilizada e o teor mássico de molibdênio adicionado aos catalisadores. Nas condições operacionais de 30 bar, $0,4h^{-1}$ e (220, 240 e $260^{\circ}C$), sobre o rendimento de MeOH ($g.kg_{cat}^{-1}.h^{-1}$).



Fonte: O Autor (2021).

Diante de todos os resultados obtidos, fica claro que um maior teor de Mo influencia de forma negativa no desempenho catalítico, isso pode ocorrer devido as limitações físicas geradas com a redução de área superficial específica e o entupimento de poros, fazendo a reação ocorrer mais na superfície, conforme constatado na Tabela 9.

Outro fator pode ser devido às limitações químicas, pois o Mo pode recobrir o Cu metálico, ou interagir com o mesmo, diminuindo a deficiência de elétrons. Assim como, uma alteração na acidez, gerando sítios ácidos de intensidade forte, conforme foi observado na análise de DTP-NH₃, conforme relatado por (YANG *et al.* 2018).

Apesar de apresentar uma maior redução de área superficial específica e maior entupimento de microporos, a zeólita HZSM-22 mostrou um melhor desempenho na reação de hidrogenação do CO₂. Além de fornecer uma maior produtividade, também garantiu os melhores resultados de rendimento de MeOH. Isso pode ser justificado devido a sua restrição estrutural, possuindo canais unidimensionais e estreitos, fazendo que reações sequenciais indesejadas sejam limitadas, conforme relata por vários autores (CATIZZONE *et al.* 2018; JAMIL *et al.* 2018; CHEN *et al.* 2016).

4.2.5 Efeito da variação da pressão e da velocidade espacial.

Após a investigação do melhor desenho catalítico, estudo realizado nas seções anteriores, obteve-se como destaque o catalisador Cu5Mo-HZ22, que apresentou de forma geral, uma melhor produtividade de produtos desejáveis (com valor agregado) e um maior rendimento a metanol (produto de maior interesse na reação).

Diante disto, buscou-se otimizar o desempenho catalítico através da manipulação das condições operacionais, buscando um desempenho mais próximo possível do equilíbrio termodinâmico e cinético.

Fez-se campanhas com ciclos de temperatura de 220, 240 e 260 °C, conforme o realizado com os demais catalisadores, utilizando as condições operacionais de 30 bar pressão e $0,4\text{h}^{-1}$ de velocidade espacial (V_e). Aplicou-se a mesma metodologia para obtenção dos dados, que consistiu em pegar a média dos valores obtidos no estado pseudo-estacionário, com isso, gerando a Tabela 10.

Na Tabela 10, encontram-se os dados dos parâmetros investigados, que foram: conversão de dióxido de carbono ($\%\text{CO}_2$); seletividades a metano ($\%\text{CH}_4$), monóxido de carbono ($\%\text{CO}$), metanol ($\%\text{MeOH}$), dimetil-éter ($\%\text{DME}$), compostos orgânicos não identificados ($\%\text{NI}$), produtos (somatório: $\%\text{MeOH} + \%\text{DME} + \%\text{NI}$), produtividade ($\%\text{CO}_2 \times \%\text{Produtos}$) e rendimento ($\text{gMeOH.kgcat}^{-1}.\text{h}^{-1}$). As condições operacionais investigadas foram: Pressão (20, 25 e 30 bar) e V_e (0,3; 0,4 e $0,5\text{ h}^{-1}$), estudadas nas temperaturas (220, 240 e 260°C).

De forma geral, obteve-se uma conversão de dióxido de carbono ($\%\text{CO}_2$) entre 6,5 e 20,1; seletividades: a metano ($\%\text{CH}_4$) entre 5,3 e 30,0; monóxido de carbono ($\%\text{CO}$) entre 24,2 e 52,3; metanol ($\%\text{MeOH}$) entre 17,4 e 68,3; dimetil-éter ($\%\text{DME}$) entre 0,9 e 4,7; compostos orgânicos não identificados ($\%\text{NI}$) entre 0,9 e 14; produtos (somatório: $\%\text{MeOH} + \%\text{DME} + \%\text{NI}$) entre 25,2 e 70,5; produtividade ($\%\text{CO}_2 \times \%\text{Produtos}$) entre 3,4 e 9,9; e rendimento ($\text{gMeOH.kgcat}^{-1}.\text{h}^{-1}$) entre 6,9 e 20,2, resultados próximos ao obtido nos estudos dos catalisadores.

Tabela 10 - Valores médios dos parâmetros investigativos obtidos durante o no estado pseudo-estacionário, para o catalisador Cu5Mo-HZ22, em cada temperatura de reação, nas pressões de 20, 25 e 30 bar; e nas velocidades espaciais de 0,3; 0,4 e 0,5 h⁻¹.

Cat.	T (°C)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO (%)	Prod. (%)	MeOH (%)	DME (%)	NI (%)	P. (%)	R. (g.kg _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)
30bar 0,4h⁻¹	220	10,7±0,3	5,3±0,5	24,2±1,4	70,5±1,9	68,3±1,9	0,9±0,1	1,4±0,1	7,5±0,4	18,7±1,0
	240	13,1±0,5	12,3±0,5	36,5±1,2	51,2±1,6	47,9±1,5	0,6±0,1	2,7±0,1	6,7±0,4	16,1±1,1
	260	17,2±0,1	21,5±0,1	41,2±0,2	37,3±0,2	28,0±0,2	1,5±0,1	7,8±0,1	6,4±0,1	12,4±0,2
25bar 0,4h⁻¹	220	9,3±0,8	5,6±0,5	32,4±3,0	62,0±3,5	59,8±3,3	1,0±0,1	1,2±0,1	5,8±0,8	14,4±2,1
	240	13,6±0,6	11,5±0,8	38,2±1,9	50,3±1,5	46,6±1,2	1,2±0,2	2,5±0,1	6,8±0,3	16,2±0,8
	260	16,6±0,2	22,4±0,4	47,5±0,7	30,1±1,1	22,7±0,6	1,4±0,1	6,0±0,5	5,0±0,2	9,7±0,4
20bar 0,4h⁻¹	220	6,5±0,9	6,9±1,0	39,9±5,4	53,2±6,4	49,2±5,9	3,1±0,3	0,9±0,1	3,5±0,9	8,3±2,3
	240	9,8±0,3	13,5±0,5	52,0±1,4	34,6±1,9	30,7±1,6	2,1±0,1	1,8±0,1	3,4±0,3	7,7±0,6
	260	15,1±0,4	22,4±0,4	52,3±1,0	25,2±1,4	17,6±0,9	2,1±0,3	5,5±0,9	3,8±0,3	6,9±0,4
30bar 0,3h⁻¹	220	13,2±0,5	8,2±0,4	28,2±1,0	63,7±1,4	55,9±1,2	4,7±0,2	3,0±0,1	8,4±0,5	12,6±0,7
	240	17,8±0,6	11,2±0,3	30,3±1,0	58,6±1,3	50,4±1,1	4,3±0,2	3,9±0,1	10,4±0,6	15,4±0,8
	260	20,1±0,3	30,0±0,6	34,7±0,7	35,3±1,3	17,4±1,7	3,9±0,1	14,0±0,9	7,1±0,4	6,0±0,7
30bar 0,5h⁻¹	220	10,8±0,3	6,6±0,2	25,6±0,7	67,7±0,9	59,2±0,7	5,8±0,2	2,7±0,1	7,3±0,3	21,9±0,9
	240	13,4±0,2	14,4±0,2	36,6±0,4	49,0±0,5	40,4±0,4	3,8±0,1	4,8±0,	6,6±0,2	13,9±0,3
	260	18,2±0,3	23,8±0,4	37,8±0,6	38,5±1,0	23,2±0,6	4,0±0,1	11,3±0,3	7,0±0,3	10,9±0,4

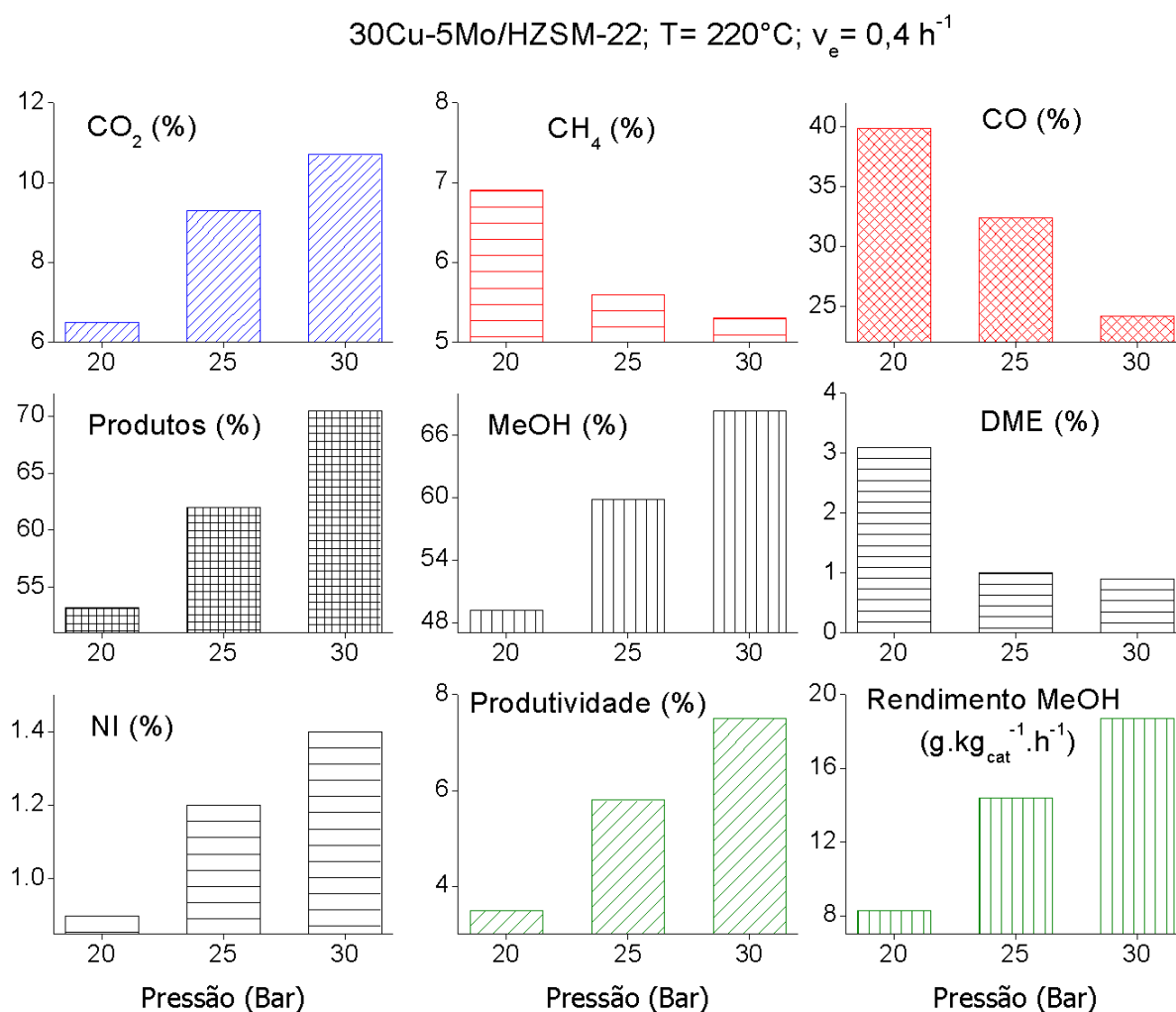
Fonte: O Autor (2021).

*Prod.: Produtos; P.: Produtividade; R.: Rendimento de MeOH.

4.2.5.1 Efeito da variação da pressão na hidrogenação catalítica do CO₂

Muitos trabalhos foram realizados na investigação do efeito da pressão sobre a conversão do CO₂ na reação de hidrogenação catalítica, e alguns em condições moderadas para vários produtos [(KORNAS *et al.* (2020); CATIZZONE *et al.* (2018); FANG *et al.* (2019); NUMPILAI *et al.* (2019); DOLUDA *et al.* (2018)]. Portanto, a investigação da influência da pressão sobre o catalisador Cu5Mo-HZ22, em conjunto com a variação da temperatura, pode ser demonstrada a partir da Figura 38.

Figura 38 - Influência da pressão (20, 25 e 30 bar) na reação de hidrogenação catalítica do CO_2 com o catalisador Cu5Mo-HZ22, na temperatura de 220°C , sobre a conversão do CO_2 e seletividades a: CH_4 , CO, MeOH, DME, NI e produtos, além da produtividade e do rendimento.



Fonte: O Autor (2021).

Conforme pode ser mostrado na Figura 38, o acréscimo da pressão acarreta em um aumento na conversão do CO_2 . Como consequência, ocasiona uma diminuição na formação de metano (CH_4) e monóxido de carbono (CO). Assim, com a diminuição dos produtos indesejáveis, há um aumento na formação dos produtos desejáveis. Esse resultado está de acordo com o princípio de Le Chatelier, e obtido por alguns estudos: KORNAS *et al.* (2020); YAO *et al.* (2019); CATIZZONE *et al.* (2108).

Também pode-se observar que o aumento de pressão ocasionou um aumento na formação de metanol (MeOH) e produtos orgânicos não identificados (NI)

(NUMPILAI *et al.* 2019), entretanto, ocasionou numa diminuição na formação do dimetil éter (DME), evidenciando que a desidratação do metanol é desfavorável em com o aumento da pressão, e que se tornou irrelevante quando ocorreu um acréscimo de 25 a 30 bar. Resultado parecido com o obtido com Doluda *et al.* (2018), que observou um leve decréscimo na formação de DME quando se aumentou a pressão de 5 a 30 bar.

Diante do exposto, o aumento da pressão foi responsável pelo aumento da produtividade dos produtos desejáveis, assim como o rendimento do MeOH. Com o incremento de 10 bar na pressão (20 a 30 bar) fazendo a produtividade quase dobrar, e o rendimento de MeOH mais que dobrar (saindo de 8,3 para 18,7g.kg_{cat}⁻¹.h⁻¹), seguindo o princípio de Le Chatelier (KORNAS *et al.* 2020).

A seguir, a Figura 39 apresenta a influência da pressão, em 240°C, mostrando um comportamento um pouco diferente do observado quando a variação da temperatura foi realizada a 220°C. Percebe-se que o aumento da conversão de CO₂ foi significativo quando aumentou-se de 20 para 25 bar, e considerado desprezível quando aumentou-se de 25 para 30 bar.

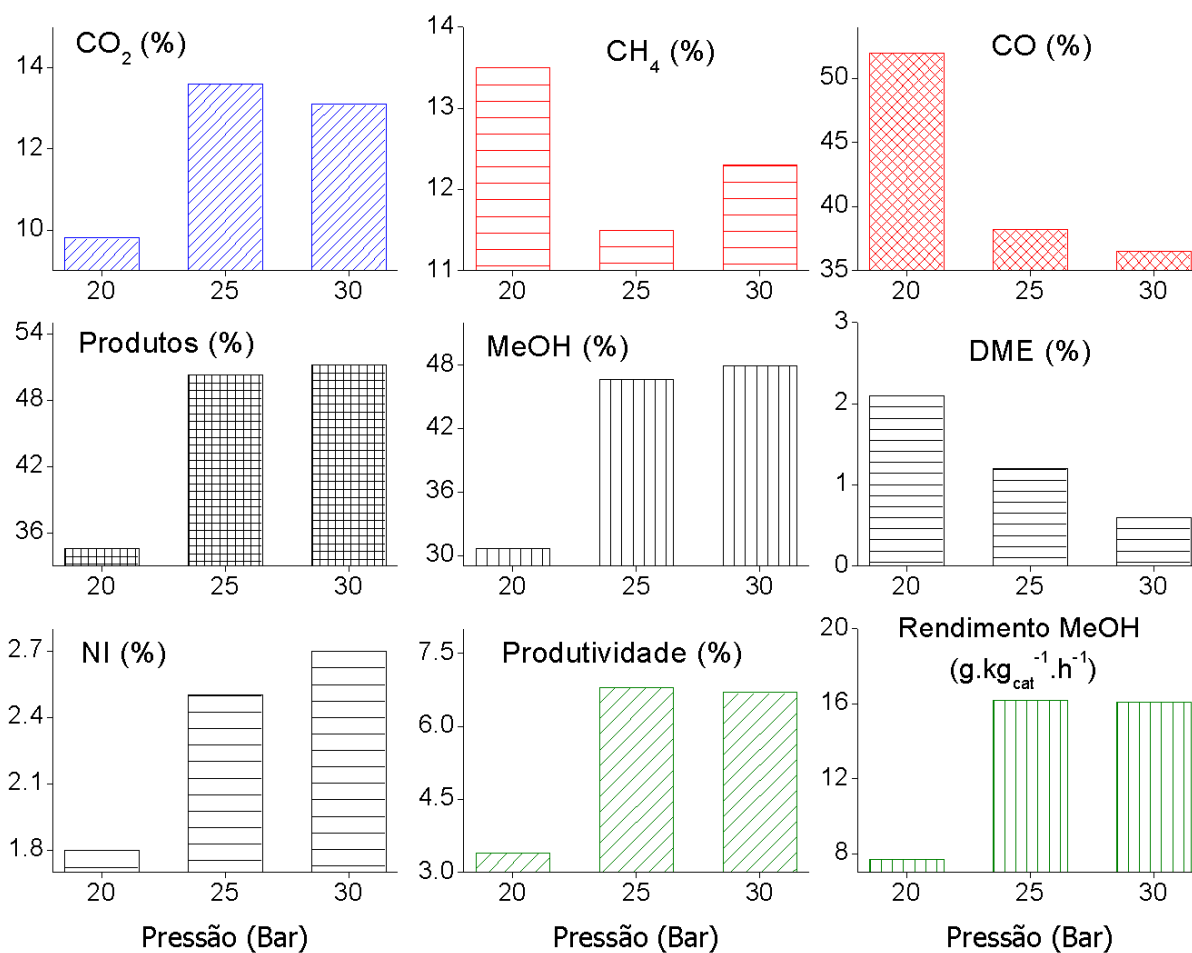
Na formação do CH₄, ocorreu um efeito inconstante, sem uma tendência bem definida. Já a formação do CO, seguiu uma tendência contrária ao consumo de CO₂, com uma diminuição sensível na passagem de pressão de 20 para 25 bar, e mantendo-se quase constante, com o incremento de 25 a 30 bar.

Também se observou que a produção de MeOH e Ni seguiram a tendência de consumo do CO₂, com uma variação quase desprezível com o aumento de pressão de 25 para 30 bar. E, o DME, diminuiu sua formação com o aumento da pressão, apesar de a quantidade formada é pequena e pode estar dentro do erro associado da análise do equipamento (GC) de 3%, conforme relatado por (BONURA *et al.* 2013).

A produtividade dos produtos e rendimento de MeOH, seguem a mesma tendência da seletividade do MeOH, conforme é esperado, pois o MeOH é o principal produto desejável formado na hidrogenação do CO₂, neste estudo.

Figura 39 - Influência da pressão (20, 25 e 30 bar) na reação de hidrogenação catalítica do CO_2 com o catalisador Cu5Mo-HZ22, na temperatura de 240 °C, sobre a conversão do CO_2 e seletividades: a CH_4 , CO, a MeOH, DME, NI e produtos, além da produtividade e do rendimento.

30Cu-5Mo/HZSM-22; T = 240°C; $v_e = 0,4 \text{ h}^{-1}$



Fonte: O Autor (2021).

A Figura 40 apresenta a influência da pressão na temperatura de 260°C, mostrando o comportamento da pressão em conjunto com o aumento da temperatura. Pois, a temperatura desempenha um importante papel na cinética, termodinâmica e mecanismo na hidrogenação catalítica do CO_2 .

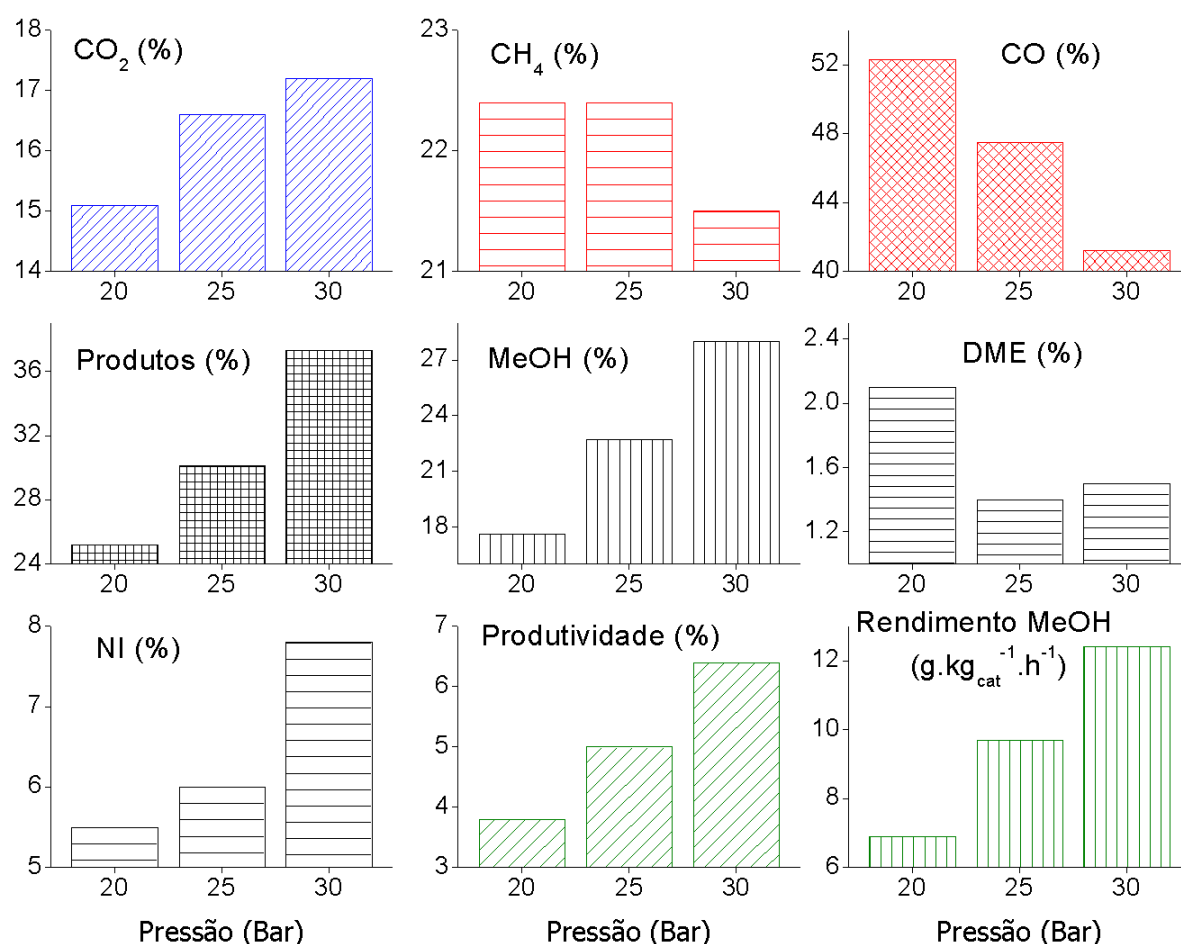
A conversão de CO_2 aumentou com o incremento da pressão. Entretanto, a formação de CH_4 só foi reduzida significativamente na pressão de 30 bar. Já a formação e CO, seguiu uma tendência de diminuição com a elevação da pressão.

Seguindo o caminho inverso dos produtos indesejáveis, a seletividade dos produtos em geral, aumentou com o incremento da pressão. Mesmo comportamento

pode ser observado para a seletividade à MeOH e Ni, com a pressão de 30 bar aplicando um efeito mais significativo. Já o DME, seguiu a mesma tendência observada anteriormente, com sua formação sendo favorecida em pressões mais baixas. Isso ser considerado irrelevante, devido a seus valores estarem dentro da faixa do erro associado da análise.

Figura 40 - Influência da pressão (20, 25 e 30 bar) na reação de hidrogenação catalítica do CO_2 com o catalisador Cu5Mo-HZ22, na temperatura de 260 °C, sobre a conversão do CO_2 e seletividades: a CH_4 , CO, a MeOH, DME, NI e produtos, além da produtividade e do rendimento.

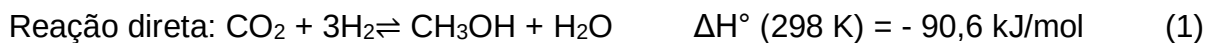
30Cu-5Mo/HZSM-22; T= 260°C; $v_e = 0,4 \text{ h}^{-1}$



Fonte: O Autor (2021).

Como relatado anteriormente, a produtividade e o rendimento de MeOH, seguiram a mesma tendência de serem favorecidos com o aumento da pressão. Essa tendência pode ser justificada simplesmente pelo princípio de Le Chatelier aplicado

nas 3 principais equações que governam a reação de hidrogenação catalítica do CO₂. As equações podem ser observadas a seguir:



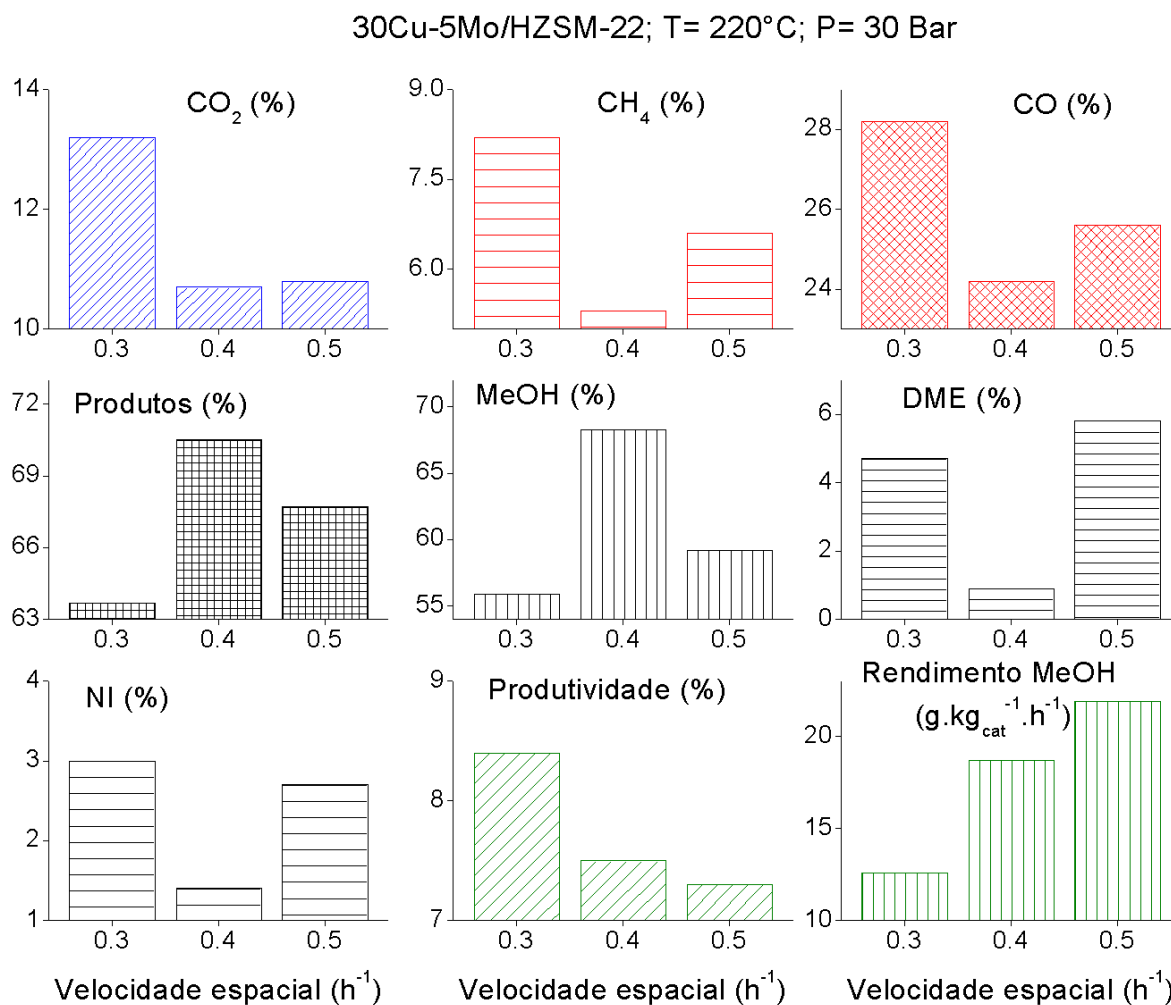
De modo geral, após estudo da influência da pressão nas 3 temperaturas investigadas, pode-se ressaltar que o aumento da pressão é desfavorável a formação do CO, indicando que a reação *RWGS*, apresenta maior velocidade em baixas pressões. E, na temperatura de 240°C, o impacto da formação de CO é muito mais intenso, indicando que é a temperatura cuja a *RWGS* tem maior preferência sobre as demais reações paralelas, conforme relatado por Catizzone *et al.* (2018); Ayodele *et al.* (2017) e Sriakkarin *et al.* (2017).

4.2.5.2 Efeito da variação da velocidade espacial na hidrogenação catalítica do CO₂

Existem alguns trabalhos que investigaram do efeito da velocidade espacial sobre a conversão do CO₂ na reação de hidrogenação catalítica, entretanto apresentam resultados superficiais ou resumidos [MOGHADDAM *et al.* (2018); WITOON *et al.* (2018); WAN *et al.* (2018); GAO *et al.* (2012); STANGELAND *et al.* (2017)].

Portanto, a investigação da influência da velocidade espacial sobre o catalisador Cu₅Mo-HZ22, em conjunto com a variação da temperatura, pareceu uma importante oportunidade de melhor entendimento da reação. Os resultados estão ilustrados na Figura 41.

Figura 41 - Influência da velocidade espacial, Ve (0,3; 0,4 e 0,5 h^{-1}) na reação de hidrogenação catalítica do CO_2 com o catalisador Cu5Mo-HZ22, na temperatura de 220°C, sobre a conversão do CO_2 e seletividades a: CH_4 , CO , $MeOH$, DME , NI e produtos, além da produtividade e do rendimento.



Fonte: O Autor (2021).

Conforme pode ser observado na Figura 41, a conversão de CO_2 diminuiu com o aumento da velocidade espacial, de 0,3 para 0,4 h^{-1} , e ficou constante com o incremento para 0,5 h^{-1} . Mesmo em velocidades espaciais próximas, obteve-se um comportamento semelhante ao encontrado por Witoon *et al.* (2018), Stangeland *et al.* (2017) e Gao *et al.* (2012).

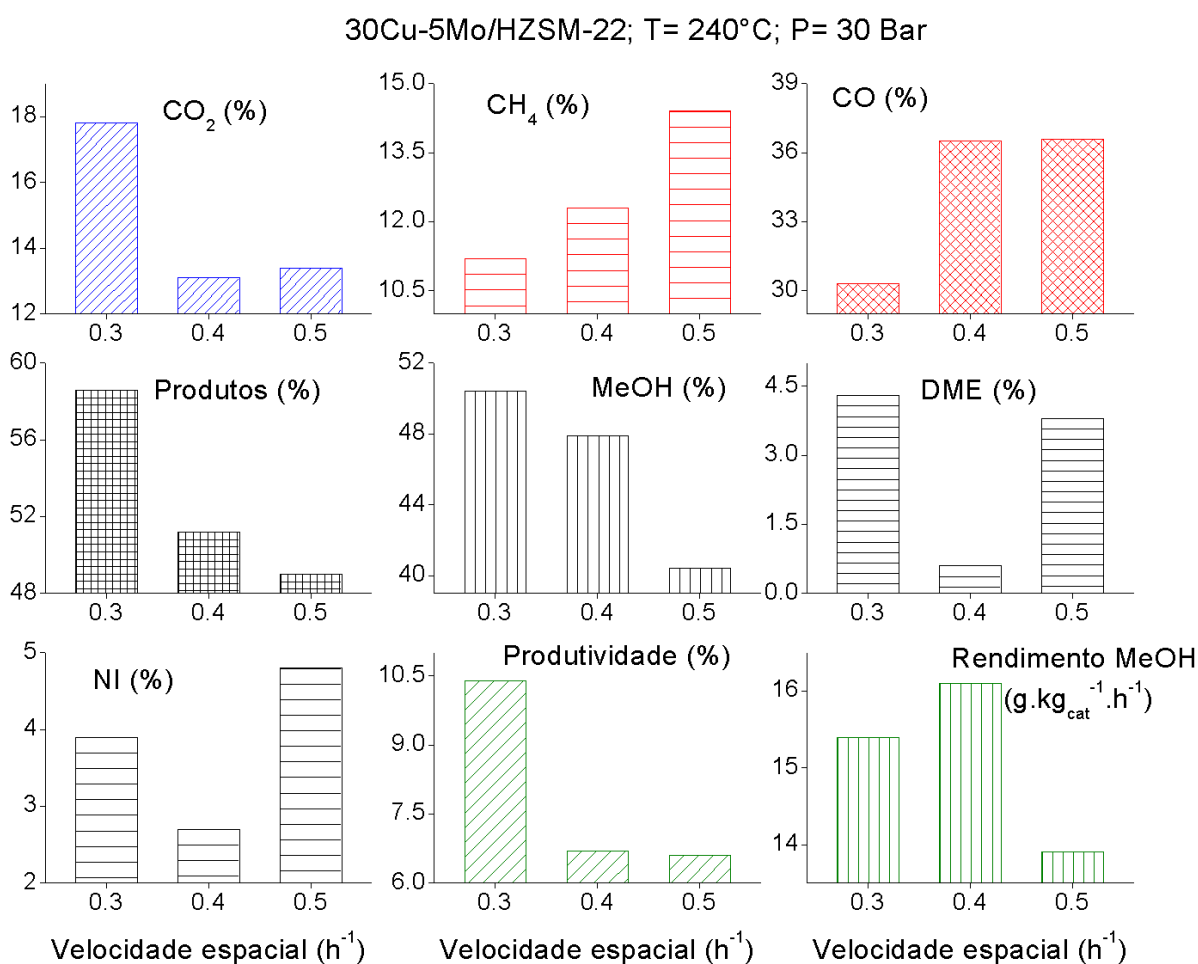
A seletividade a CH_4 e CO , apresentaram um comportamento semelhante, com uma diminuição inicial, seguido de um aumento, quando houve um incremento na velocidade espacial. Tendência não observada na literatura.

Quando se avalia o efeito da variação da Ve sobre os produtos desejados, observa-se a mesma tendência na formação de MeOH, que consiste em aumentar e logo em seguida diminuir. Já a formação de DME e Ni, segue a mesma tendência da formação de CH_4 e CO.

Também, verifica-se, que a produtividade apresentou comportamento contrário ao rendimento de MeOH. Apesar da produtividade apresentar valores próximos, entre 7 e 8,5 % aproximadamente, o rendimento de MeOH aumento de forma significativa, isto ocorre devido a uma maior formação de DME e Ni, além dos produtos indesejáveis, nas reações com baixa velocidade espacial.

Os resultados da influência da velocidade espacial, na temperatura de 240 °C, encontram-se demonstrados na Figura 42.

Figura 42 - Influência da velocidade espacial, Ve - (0,3; 0,4 e 0,5 h^{-1}) na reação de hidrogenação catalítica do CO_2 com o catalisador Cu5Mo-HZ22, na temperatura de 240°C, sobre a conversão do CO_2 e seletividades a: CH_4 , CO, MeOH, DME, NI e produtos, além da produtividade e do rendimento.



Fonte: O Autor (2021).

Na Figura 42, mostra-se que o aumento da velocidade espacial ocasionou numa diminuição da conversão do CO_2 , variação de 0,3 para 0,4 h^{-1} , entretanto ocorreu uma permanência de nível de conversão quando a variação foi de 0,4 para 0,5 h^{-1} . Esta tendência foi semelhante na formação de CO, isto pode ser justificado por ser em 240 °C que a reação *RWGS* comece a ficar mais rápida que a síntese de metanol, fazendo a competição entre ambas seja mais favorável para a formação do CO (KUNKES *et al.* 2015).

A formação do CH_4 aumentou com o incremento da velocidade espacial, seguindo uma tendência contrária a formação do MeOH. Já o metanol, ditou a tendência da seletividade a produtos, com a diminuição do tempo de contato (aumento da V_e), favorecendo a hidrogenação do CO_2 e aumentando a produtividade.

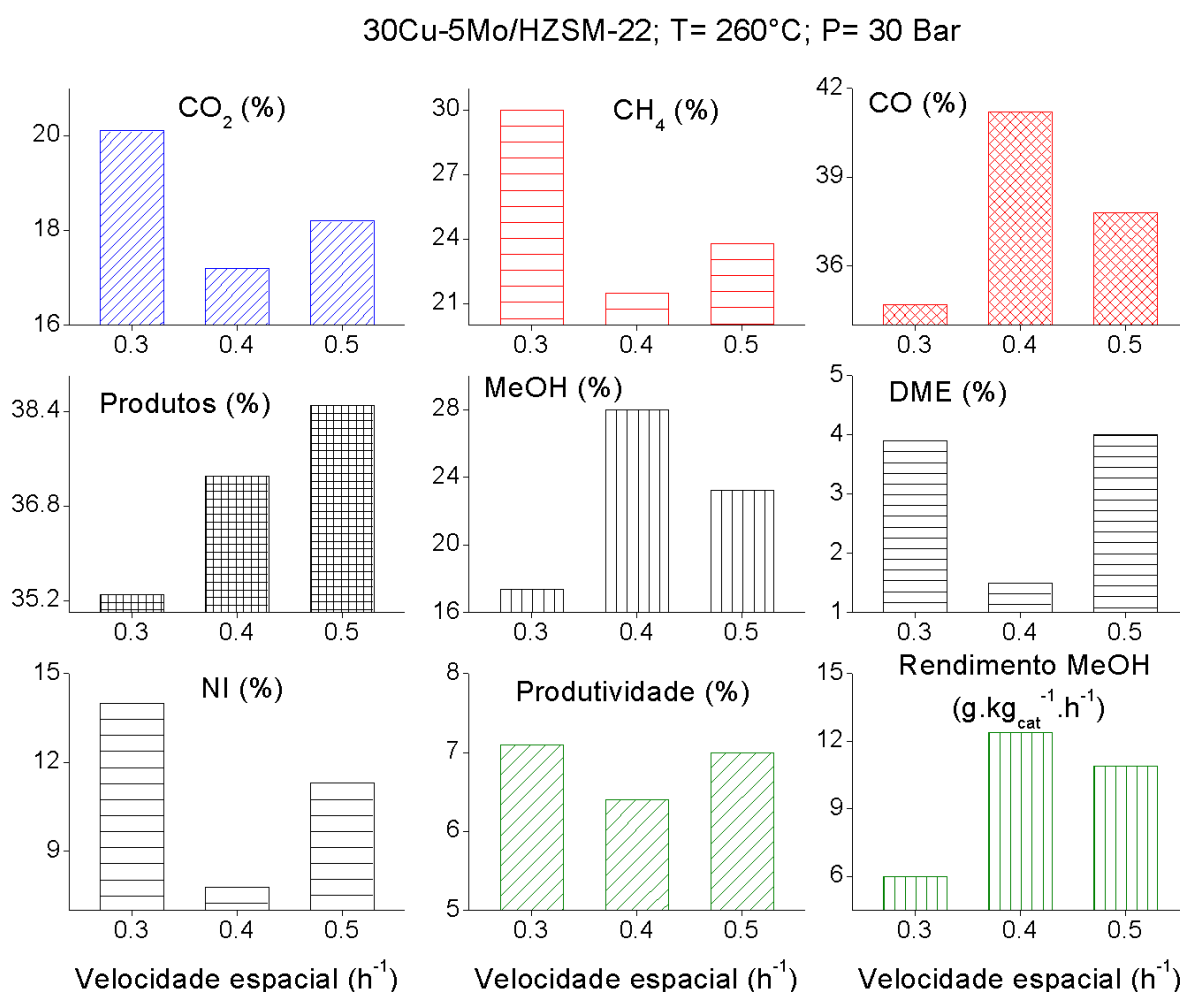
Quando o tempo de contato do CO_2 diminuiu, saiu de 0,4 para 0,5 h^{-1} , ocasionou em um aumento na formação do DME e dos Ni, isso fez com que apesar da diminuição sensível da formação do MeOH, a produtividade se mantivesse constante. Outro fator que corrobora com este indicativo, é a retração do rendimento a MeOH.

Os resultados da influência da velocidade espacial, na temperatura de 260 °C, encontram-se expostos na Figura 43, a seguir. Observa-se que na temperatura mais elevada, a velocidade espacial afetou a conversão de CO_2 formando um mínimo na velocidade espacial de 0,4 h^{-1} . Talvez, essa velocidade com que as moléculas de CO_2 adsorvem apresentem limitações difusionais em temperaturas mais baixas, que são superadas pela cinética da reação, pois a temperatura é um fator preponderante para isso.

Outro ponto que pode ser evidenciado, é o comportamento da formação do CH_4 seguindo a tendência da conversão do CO_2 . Já a formação do CO, apresenta um aspecto contrário, formando um máximo na velocidade espacial de 0,4 h^{-1} . Esta tendência pode ser constatada também na formação do MeOH, sugerindo que o CO formado não contribuiu para conversão do MeOH.

O DME e os Ni, apresentaram comportamento semelhante ao CH_4 , isso pode ocorrer devido a temperaturas mais elevadas favorecerem a desidratação do MeOH (WITOON *et al.* 2018) e formação de hidrocarbonetos pela reação de MTH (WAN *et al.* 2018).

Figura 43 - Influência da velocidade espacial, Ve - (0,3; 0,4 e 0,5 h^{-1}) na reação de hidrogenação catalítica do CO_2 com o catalisador Cu5Mo-HZ22, na temperatura de 240°C, sobre a conversão do CO_2 e seletividades a: CH_4 , CO, MeOH, DME, NI e produtos, além da produtividade e do rendimento.



Fonte: O Autor (2021).

Entretanto, percebeu-se uma produtividade próxima entre 6,5 e 7,5 %, indicando que um tempo de contato maior das moléculas de CO_2 , favoreceu a formação de produtos diferentes do MeOH. Isto pode ser corroborado com o resultado de rendimento de MeOH, que aumentou com um menor tempo de contato, indicando que as reações sequenciais da síntese de metanol, apresentam maiores velocidades quando as moléculas ficam mais tempo em contato com os sítios catalíticos.

Infelizmente, os resultados para o estudo da velocidade espacial, apresentaram algumas contradições ao observado em alguns estudos anteriores. Isso pode ter ocorrido devido as velocidades espaciais mais baixas utilizadas neste trabalho,

resultando na obtenção de reações mais próximas do equilíbrio termodinâmico. Outro fator que contribui com resultados de tendências confusas, pode-se atribuir a valores que estão dentro do erro associado da análise (cerca de 3%) (BONURA *et al.* 2014).

4.2.6 Determinação da energia de ativação aparente

A partir dos dados contidos na Tabela 9 e Tabela 10, investigou-se a cinética da reação de hidrogenação catalítica do CO₂, através da determinação da energia de ativação aparente (E_{ap}). O estudo foi realizado com os catalisadores: Cu5Mo-HZ5, Cu10Mo-HZ5, Cu5Mo-HZ22, Cu10Mo-HZ22 e Comercial. Também, estudou-se a variação da pressão (20, 25 e 30 bar) e velocidade espacial (0,3; 0,4 e 0,5 h⁻¹) no catalisador Cu5Mo-HZ22.

Segundo Yang *et al.* (2020), Mutschler *et al.* (2018) e Alharbi *et al.* (2015), a energia de ativação aparente pode ser calculada através da equação Arrhenius. A Figura 44 ilustra gráfico de Arrhenius da atividade catalítica dos catalisadores e condições operacionais investigados em função da temperatura.

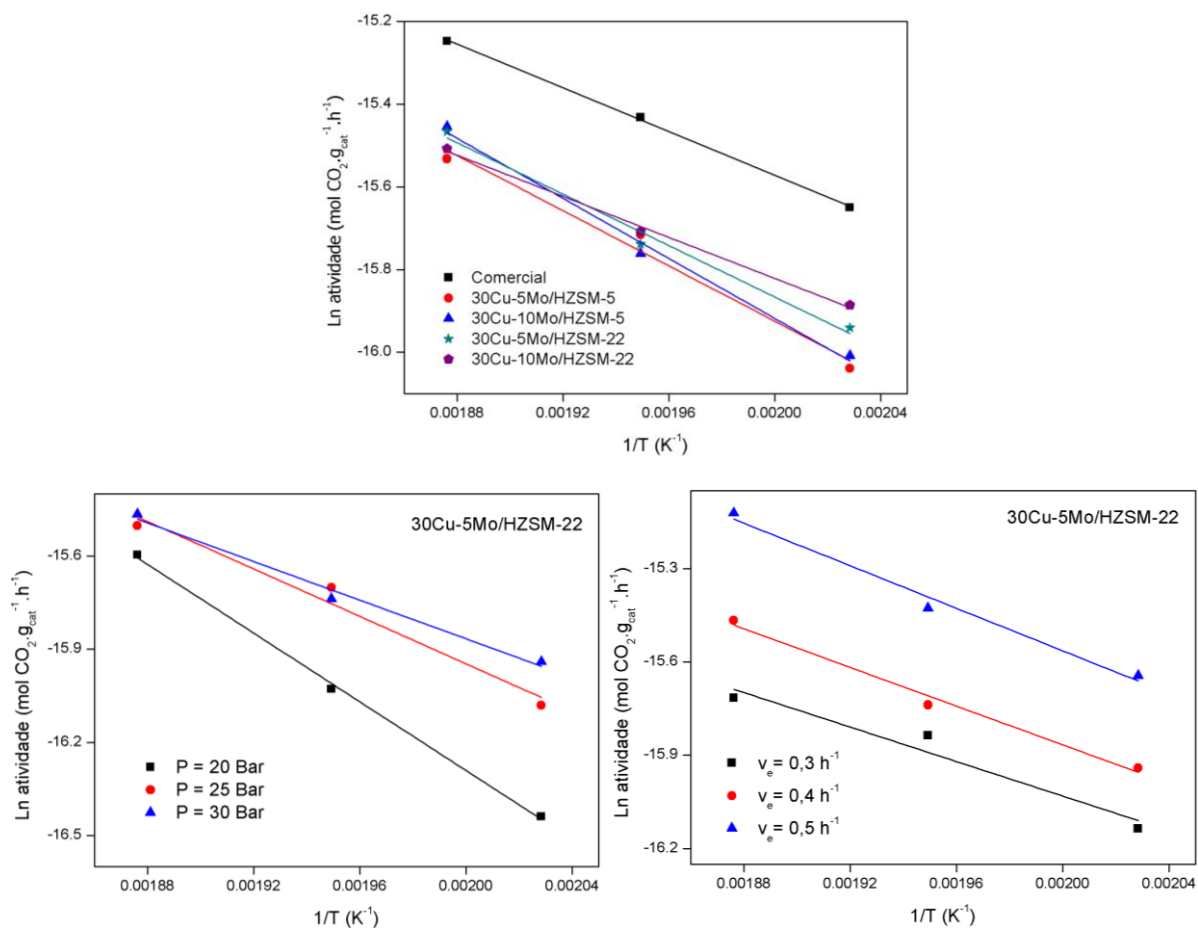
A partir do coeficiente angular (*slope*) das retas presentes nos gráficos na Figura 44 é possível calcular a energia de ativação aparente para cada catalisador e condição operacional estudados. Esses valores estão organizados na Tabela 11.

Os valores das energias de ativação aparente (E_{ap}) mostrados na Tabela 11, investigados nas condições operacionais informadas e nas temperaturas de 220, 240 e 260 °C, encontraram-se entre 20,6 e 46,0 kJ.mol.⁻¹. Constatou-se que a energias de ativação aparente varia de acordo com o catalisador utilizado, assim como, muda com a variação da pressão e velocidade espacial aplicada na reação de hidrogenação catalítica do CO₂.

Verificou-se que o aumento da velocidade espacial acarretou um aumento da E_{ap} para um mesmo catalisador. Assim como, A diminuição da pressão também ocasionou um acréscimo da E_{ap} da reação. Esses resultados estão de acordo com o obtido por Kapteijn *et al.* (2005). Nas condições escolhidas, a influência da pressão foi mais intensa que a observada com a variação da V_e , conforme pode ser observado na Tabela 12. A reação com o catalisador Cu5Mo-HZ22 (30 bar, 0,4h⁻¹) obteve uma E_{ap} de 25,9kJ.mol.⁻¹ ($R^2 = 0,99$), e quando a pressão foi diminuída, o catalisador Cu5Mo-HZ22 (20 bar, 0,4h⁻¹) obteve uma E_{ap} de 46,0kJ.mol.⁻¹ ($R^2 = 0,99$).

Figura 44 - Gráficos de Arrhenius para a reação de hidrogenação catalítica do CO_2 para os cálculos da energia de ativação aparente (E_a).

Temperaturas utilizadas de 220, 240 e 260 °C.



Fonte: O Autor (2021).

Tabela 11 - Energia de ativação aparente dos catalisadores em diferentes pressões e velocidades espaciais, nas temperaturas de reação de 220, 240 e 260°C.

Catalisadores (P, Ve)	Energia de ativação aparente (kJ.mol. ⁻¹)
Comercial (30 bar, 0,4h ⁻¹)	22,0 (R ² = 0,99)
Cu5Mo-HZ5 (30 bar, 0,4h ⁻¹)	27,8 (R ² = 0,98)
Cu10Mo-HZ5 (30 bar, 0,4h ⁻¹)	30,2 (R ² = 0,99)
Cu5Mo-HZ22 (30 bar, 0,4h ⁻¹)	25,9 (R ² = 0,99)
Cu10Mo-HZ22 (30 bar, 0,4h ⁻¹)	20,6 (R ² = 0,98)
Cu5Mo-HZ22 (20 bar, 0,4h ⁻¹)	46,0 (R ² = 0,99)
Cu5Mo-HZ22 (25 bar, 0,4h ⁻¹)	31,8 (R ² = 0,98)
Cu5Mo-HZ22 (30 bar, 0,3h ⁻¹)	23,1 (R ² = 0,95)
Cu5Mo-HZ22 (30 bar, 0,5h ⁻¹)	28,4 (R ² = 0,98)

Fonte: O Autor (2021).

Quando fixou-se as condições operacionais (30 bar, 0,4h⁻¹) e variou-se o catalisador, a variação de energias de ativação aparente foi entre 20,6 e 30,2kJ.mol.⁻¹, mostrando uma variação pequena. com o catalisador Cu10Mo-HZ22 apresentando a menor E_{ap} de 20,6kJ.mol.⁻¹, e o catalisador Cu10Mo-HZ5 apresentando a maior E_{ap} de 30,2kJ.mol.⁻¹. Isso pode ter ocorrido devido a zeólita HZSM-22 e o teor de molibdênio atuarem na velocidade de reação da conversão do CO₂, através de uma maior disponibilidade de sítios metálicos e ácidos.

Os resultados deste trabalho encontram-se menores que alguns relatados na literatura, que apresentaram uma variação de cerca de 30 a 150 KJ.mol⁻¹ (revisão bibliográfica). A justificativa pode ser devido as condições operacionais utilizadas, pois constatou-se que um aumento na velocidade espacial ou uma diminuição na pressão de operação, acarreta num impacto significativo da energia de ativação aparente.

5 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos no estudo do beneficiamento do CO_2 através da reação catalítica de hidrogenação do CO_2 utilizando cobre (Cu) promovido por óxido de molibdênio (MoO_3) suportados em zeólita (HZSM-5 ou HZSM-22) para obtenção do metanol, podemos separar as conclusões dos resultados em duas etapas:

Diante dos resultados obtidos no procedimento dessorção à temperatura programada com amônia observou-se a presença de sítios ácidos fracos nos suportes. E, conclui-se que a incorporação dos óxidos metálicos, principalmente o molibdênio, influenciou no surgimento de sítios ácidos fortes e na diminuição dos sítios ácidos fracos e moderados.

Através da aplicação dos catalisadores e em diversas condições operacionais, na reação catalítica da hidrogenação do CO_2 , concluiu-se que:

No teste de campanha, confirmou-se que os catalisadores apresentaram uma estabilidade catalítica durante reações de pelo menos 24 horas, mesmo com variação na temperatura. Também, verificou-se o surgimento de um estado pseudo-estacionário com aproximadamente 3 horas reação, após cada perturbação do sistema.

Obteve-se, resultados médios do estado pseudo-estacionário, valores de: conversão de CO_2 (%) entre 9,7 e 17,4; seletividades a CH_4 (%) entre 5,3 e 31,7 e CO (%) entre 24,2 e 48,1; produtividade (%) entre 4,0 e 7,5 e rendimento de MeOH ($\text{g.Kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) entre 5,8 e 18,7, para os catalisadores projetados para este trabalho.

Também, observou-se que o incremento da temperatura aumentou a conversão do CO_2 (%) e as seletividades a CH_4 (%) e CO (%). Em temperaturas mais elevadas (240°C), verificou-se uma maior formação de CO (%), e a (260°C) aumentou a formação de CH_4 (%). O aumento da temperatura diminuiu a formação de MeOH (%) e a variação da formação do DME (%) foi desprezível.

Assim como, verificou-se uma tendência no aumento da formação de CO (%) e CH_4 (%), quando a conversão de CO_2 (%) é avançada, e consequentemente, ocorreu a diminuição no rendimento de MeOH ($\text{g.Kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Entretanto, a produtividade (%) apresentou uma pequena depleção, numa faixa entre 4 e 8 (%).

Outra conclusão observada, foi que os catalisadores suportados nas zeólitas HZSM-22 e com menores teores mássicos de Mo, apresentaram uma menor seletividade a CH_4 (%). Logo, o catalisador que apresentou melhor produtividade (%) e maior rendimento de MeOH ($\text{g.Kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$) foi o Cu5Mo-HZ22.

Após o catalisador Cu5Mo-HZ22 apresentar um melhor desempenho, buscou-melhorar os resultados da reação através da variação de condições operacionais, pressão e velocidade espacial, assim, obtendo-se os seguintes resultados:

Um incremento na pressão ocasionou em uma maior conversão do CO_2 (%), assim como uma menor seletividade a CH_4 (%) e CO (%), consequentemente, formando mais metanol ($\text{g.Kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$). Observou-se também que o efeito da pressão se tornou mais evidente a partir de 25 bar, entretanto, se tornou menos impactante nas temperaturas mais elevadas.

E, um aumento na velocidade espacial diminuiu a conversão de CO_2 , entretanto, a diferença entre 0,4 e $0,5 \text{ h}^{-1}$ foi irrelevante. Observou-se também, que um maior tempo de contato favoreceu a formação do CH_4 (%) e do CO (%), assim como a seletividade a DME (%) e compostos orgânicos não identificados - Ni (%), logo fazendo o rendimento de MeOH (diminuir $\text{g.kg}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

E após a obtenção dos dados reacionais, realizou-se um estudo cinético para maior entendimento do comportamento da reação. Utilizou-se do parâmetro de energia de ativação aparente, fornecendo as informações de:

A energia de ativação aparente de todos os catalisadores estudados foi entre 20,6 e $30,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$. E, quando se variou a pressão, percebeu-se uma variação entre 23,1 e $46,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Entretanto, a mudança de velocidade espacial mostrou uma faixa entre 23,1 e $28,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Logo, evidenciou-se a influência mais impactante quando ocorre uma alteração na pressão, efeito muito menos impactante que na variação dos catalisadores e na mudança da velocidade espacial. Resultados obtidos com os catalisadores estudados e nas condições operacionais investigadas neste trabalho.

6 ETAPAS FUTURAS

Nessa seção estão listados os próximos passos que deverão ser desenvolvidos e aprimorados pela equipe do Laboratório de Processos Catalíticos (LPC – DEQ), para a implementação dessa linha de pesquisa:

- Utilização de novos tipos de materiais:
 - Zeólitas com diferentes estruturas, acidez e SAR;
 - Nanopartículas metálicas;
- Melhoria na etapa de impregnação dos precursores;
- Modelagem cinética da reação de hidrogenação do CO₂;
- Desenvolvimento de Mecanismos;
- Investigação de Modelos Matemáticos;
- Publicação de artigos em periódicos.

REFERÊNCIAS

- ABD, A. A.; NAJI, S. Z.; HASHIM, A. S.; OTHMAN, M. R. Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, N. 5, p. 104 – 142, 2020.
- AHOUARI H., SOUALAH A., LE VALANT A., PINARD L., MAGNOUX P., POUILLOUX Y. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over copper-based catalyst. **Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis**, v. 110, p. 131-145, 2013.
- ALHARBI, W.; KOZHEVNIKOVA, E. F. KOZHEVNIKOV, I. V. Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over Heteropoly Acid Catalysts : The Relationship between Reaction Rate and Catalyst Acid Strength. **ASC Catalysis**. 2015.
- ALI, K. A.; ABDULLAH, A Z.; MOHAMED, A. R. Recent development in catalytic Technologies for metanol synthesis from renewable sources: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Review**, v. 44, p.505-518, 2015.
- ALMEIDA, C. T. CONVERSÃO DE ÁCIDOS GRAXOS MODELOS DE ÓLEOS VEGETAIS PARA PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS SOBRE CATALISADORES MoO₃/HZSM-5 MICRO-MESOPOROSOS. **Tese**. 2020.
- ÁLVAREZ, A.; BANSODE, A.; URAKAWA, A.; BAVYKINA, A. V.; WEZENDONK, T. A.; MAKKEE, M.; GASCON, J.; KAPTEIJN, F. Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO₂ Hydrogenation Processes. **Chem. Rev.** v. 117, p. 9804–9838. 2017.
- ARAKAWA, H. Research and development on new synthetic routes for basic chemicals by catalytic hydrogenation of CO₂. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 114, p. 19-30, 1998.
- ARESTA M. Carbon dioxide as chemical feedstock. **Wiley-VCH: Weinheim**. 2010.
- ARESTA, M.; DIBENEDETTO, A; QUARANTA, E. State of the art and perspectives in catalytic processes for CO₂ conversion into chemicals and fuels: The distinctive contribution of chemical catalysis and biotechnology. **Journal of Catalysis**, v. 343, p.2-45, 2016.
- ARGUS MEDIA CONSULTING SERVICE (ARGUS). **Global methanol market overview and drivers: what does it take to stay competitive**. CIS - Gas Monetisation Conference Moscow – Russia. 2019.
- ATSBHA, T. A.; YOON, T.; SEONGHO, P.; LEE, C. J. A review on the catalytic conversion of CO₂ using H₂ for synthesis of CO, methanol, and hydrocarbons. **Journal of CO₂ Utilization**. v. 44. p. 101413. 2021.
- AYODELE, O. B.; TASFY, S. F. H.; ZABIDI, N. A. M.; UEMURA, Y. Co-synthesis of methanol and methyl formate from CO₂ hydrogenation over oxalate ligand

functionalized ZSM-5 supported Cu/ZnO catalyst. **Journal of CO₂ Utilization**. v. 17, p. 273-283. 2017.

BANDIERA, J.; NACCACHE, C. Kinetics of methanol dehydration on dealuminated H-mordenite: Model with acid and basic active centres. **Applied Catalysis**, v. 69, n. 1, p. 139–148, 1991

BEHESHTI, M. S.; AHMADPOUR, J.; BEHZAD, M.; ARABI, H. Hydrothermal synthesis of H-ZSM-5 catalysts employing the mixed template method and their application in the conversion of methanol to light olefins. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**. v. 130. p. 493-518. 2020.

BEZERRA, V. V. L. SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH SOBRE CATALISADORES CONVENCIONAIS E ESTRUTURADO PARA OBTENÇÃO DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS. **Dissertação**. 2015.

BONURA, G.; CORDARO, M.; SPADARO, L.; CANNILLA, C.; ARENA, F.; FRUSTERI, F. Hybrid Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO₂ hydrogenation. **Applied Catalysis B: Environmental**. v. 140-14. p. 16-24. 2013.

BONURA, G.; CANNILLA, C.; FRUSTERI, L.; FRUSTERI, F. The influence of different promoter oxides on the functionality of hybrid CuZn-ferrierite systems for the production of DME from CO₂-H₂ mixtures. **Applied Catalysis A: General**. v. 544, p. 21-29. 2017.

BONURA, G.; MIGLIORI, M.; FRUSTERI, L.; CANNILLA, C.; CATIZZONE, E.; GIORDANO, G.; FRUSTERI, F. Acidity control of zeolite functionality on activity and stability of hybrid catalysts during DME production via CO₂ hydrogenation. **Journal of CO₂ Utilization**. v. 24, p. 398–406. 2018.

BRIDGEWATER, A. J.; WAINWRIGHT, M.S.; YOUNG, D. A comparison of raney copper-zinc and co-precipitated copper-zinc-aluminium oxide methanol syntheses catalysts. **Applied Catalysis**, v. 28, p. 241–253, 1986.

BURTON, A. W.; ONG, K.; REA, T.; CHAN, I. Y. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 117, p. 75- 90, 2009.

CAI, M.; SUBRAMANIAN, V.; SUSHKEVICH, V. V.; ORDOMSKY, V. V.; KHODAKOV, A. Y. Effect of Sn additives on the CuZnAl–HZSM-5 hybrid catalysts for the direct DME synthesis from syngas. **Applied Catalysis A: General**, v. 502, p. 370–379, 2015.

CATIZZONE, E.; ALOISE, A.; MIGLIORI, M.; GIORDANO, G. The effect of FER zeolite acid sites in methanol-to-dimethyl-ether catalytic dehydration. **Journal of Energy Chemistry**. v. 26, p. 406-415. 2017.

CATIZZONE, E.; BONURA, G.; MIGLIORI, M.; FRUSTERI, F.; GIORDANO, G. CO₂ recycling to dimethyl ether: State-of-the-art and perspectives. **Molecules**. v. 23. p. 1.-28. 2018a.

CATIZZONE, E.; CIRELLIA, Z.; ALOISEA, A.; LANZAFAMEB, P.; MIGLIORIA, M.; GIORDANO, G. Methanol conversion over ZSM-12, ZSM-22 and EU-1 zeolites: from DME to hydrocarbons Production. **Catalysis Today**. v. 304, p. 39–50. 2018b.

CEJKA, J.; CENTI, G.; PEREZ-PARIENTE, J.; ROTH, W. J. Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems. **Catalysis Today**, v. 179, p. 2-15, 2012.

CHEN, H. B.; LIAO, D. W.; YU, L. J.; LIN, Y. J.; YI, J.; ZHANG, H. BIN; TSAI, K. R. Influence of trivalent metal ions on the surface structure of a copper-based catalyst for methanol synthesis. **Applied Surface Science**, v. 147, n. 1, p. 85–93, 1999.

CHEN, X.; ZHANG, S.; RUAN, S. Polycentric structure and carbon dioxide emissions: Empirical analysis from provincial data in China. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 123 – 411, 2021.

CHEN, Y.; CHOI, S.; THOMPSON, L. T. Low temperature CO₂ hydrogenation to alcohols and hydrocarbons over Mo₂C supported metal catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 343, p. 147-156. 2016.

CHENG, W.-H.; KUNG, H. H. **Methanol production and use**. CRC PRESS, 1994.
COLLODI, G.; AZZARO, G.; FERRARI, N.; SANTOS, S. Demonstrating Large Scale Industrial CCS through CCU - A Case Study for Methanol Production. **Energy Procedia**. 114. 122-138. 2017.

DA SILVA, B. J. B. OBTENÇÃO DE MATERIAIS COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA DE POROS ATRAVÉS DA DESSILICAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-22. **Dissertação**. 2017.

DANG, S.; GAO, P.; LIU, Z.; CHEN, X.; YANG, C.; WANG, H.; ZHONG, L.; LI, S.; SUN, Y. Role of zirconium in direct CO₂ hydrogenation to lower olefins on oxide/zeolite bifunctional catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 364, p. 382–393. 2018

DASIREDDY, V. D.B.C.; ŠTEFANČIČ, N. S.; HUŠ, M.; LIKOZAR, B. Effect of alkaline earth metal oxide (MO) Cu/MO/Al₂O₃ catalysts on methanol synthesis activity and selectivity via CO₂ reduction. **Fuel**. 233. 103-112. 2018.

DENISE, B.; SNEEDEN, R.P.A.; BEGUIN, B.; CHERIFI, O. The effects of brief mindfulness intervention on acute pain experience: An examination of individual difference. **Applied Catalysis**, v. 30, p. 353 – 363, 1987.

DOLUDA, V.; LAKINA, N.; SIDOROV, A.; STEPACHEVA, A.; MATVEEVA, V.; SULMAN, M.; SULMAN, E. Influence of the reactor system on the transformation of methanol to gasoline over H-ZSM-5. **Chemical Engineering Transactions**. v. 70. p. 1357-1362. 2018.

DOS SANTOS, R. C. R. CATALISADORES BIMETÁLICOS DE ÓXIDOS DE Mo – Cu (Ni ou Co) SUPORTADO EM ALUMINA PARA CONVERSÃO DO GLICEROL A INTERMEDIÁRIOS QUÍMICOS. **Tese**. 2016.

ELFADLY, A.; ZEID, I.; YEHA, F.; ABOUELELA, M.; RABIE, A. Production of aromatic hydrocarbons from catalytic pyrolysis of lignin over acid-activated bentonite clay, **Fuel Processing Technology**, v. 163, p. 1 – 7, 2017.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Informe Técnico Competitividade do Gás Natural: Estudo de Caso na Indústria de Metanol**. 2019.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATIO (EIA). **CO2 Emissions from Fuel Combustion**. 2020

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATIO (EIA). **Primary chemical production in the Sustainable Development Scenario, 2000-2030**. IEA, Paris.
<https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/primary-chemical-production-in-the-sustainable-development-scenario-2000-2030>. 2019

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION (EIA). **International Energy Outlook2016**. 2016.

FAROOQUI, A.; DI TOMASO, F.; BOSE, A.; FERRERO, D.; LLORCA, J.; SANTARELLI, M. Techno-economic and exergy analysis of polygeneration plant for power and DME production with the integration of chemical looping CO₂/H₂O splitting. **Energy Conversion and Management**. 186. 200-219. 2019.

FERRAZ, E.; ANDREJKOVICOVÁ, S.; VELOSA, A. L.; SILVA, A. S.; ROCHA, F. Synthetic zeolite pellets incorporated to air lime-metakaolin mortars: Mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v. 69, p. 243-252, 2014.

FREI, E.; SCHAADT, A.; LUDWIG, T.; HILLEBRECHT, H.; KROSSING, I. The influence of the precipitation/ageing temperature on a CuZnO/ZrO₂ catalyst for methanol synthesis from H₂ and CO₂. **ChemCatChem**. v. 6 p. 1721-1730. 2014.

FRÉTY, R.; PACHECO, J. G. A.; SANTOS, M. R.; PADILHA, J. F.; AZEVEDO, A. F.; BRANDÃO, S. T.; PONTES, L. A. M. Flash pyrolysis of model compounds adsorbed on catalyst surface: A method for screening catalysts for cracking of fatty molecules. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 109, p. 56-64, 2014.

FANG, X.; MEN, Y.; WU, F.; ZHAO, Q.; SINGH, R. ScienceDirect Moderate-pressure conversion of H₂ and CO₂ to methanol via adsorption enhanced hydrogenation. **International Journal of Hydrogen Energy**. 2019.

FRUSTERI, F.; MIGLIORI, M.; CANNILLA, C.; FRUSTERI, L.; CATIZZONE, E.; ALOISE, A.; GIORDANO, G. BONURA, G. Direct CO₂-to-DME hydrogenation reaction: New evidences of a superior behaviour of FER-based hybrid systems to obtain high DME yield. *Journal of CO₂ Utilization*. v. 18. p. 353-361. 2017.

FU, Y.; HONG, T.; CHEN, J.; AUROUX, A.; SHEN, J. Surface acidity and the dehydration of metanol to dimethyl ether. **Thermochimica Acta**, v. 434, n. 1-2, p. 22–26, 2005.

GANESH, I. Conversion of carbon dioxide into methanol - A potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 31. p. 221-257. 2014.

Gao, W.; Wang, H.; Wang, Y.; Guo, W.; Jia, M. Dimethyl Ether Synthesis from CO₂ Hydrogenation on La-modified CuO-ZnO/Al₂O₃/HZSM-5 bifunctional Catalysts. **J. Rare Earths**, v. 31, p. 470 – 476, 2013.

GARCÍA-TRENCO, A.; MARTÍNEZ, A. Direct synthesis of DME from syngas on hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalysts: New insights into the role of zeolite acidity. **Applied Catalysis A: General**, v. 411-412, p. 170-179, 2012.

GUO, X.; MAO, D.; LU, G.; WANG, S.; WU, G. CO₂ hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO₂ catalysts prepared via a route of solid-state reaction. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 12, p. 1095–1098, 2011.

HAN, H.; GENG, W.; XIAO, L. ; WU, W. High selective synthesis of methanol from CO₂ over Mo₂C@NSC. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 95, p. 112-118. 2019

HARTADI, Y.; WIDMANN, D.; BEHM, R. J. CO₂ hydrogenation to methanol on supported Au catalyst under moderate reaction conditions: support and particle size effects. **ChemSusChem**, p. 1–11, 2014.

HAYER, F.; BAKHTIARY-DAVIJANY, H.; MYRSTAD, R.; HOLMEN, A.; PFEIFER, P.; HONG, S. H. Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide. **Organic Chem**. 2013

HU, B.; YIN, Y.; LIU, G.; CHEN, S.; HONG, X.; TSANG, S.; CHI E. Hydrogen spillover enabled active Cu sites for methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Pd doped CuZn catalyst. **Journal of Catalysis**. v. 359. p. 17-26. 2018.

HUANG, F.; ZHONG, Y.; CHEN, J.; LI, S.; LI, Y.; WANG, F.; FENG, S. Nonenzymatic glucose sensor based on three different CuO nanomaterials. **Analytical Methods**, v. 5, n. 12, p. 3050, 2013.

IUPAC: União Internacional de Química Pura e Aplicada. **Reporting physisorption data for gas/solid systems**, v. 54, p. 2201-2218, 1982.

JADHAV, S. G.; VAIDYA, P. D; BHANAGE, B. M; JOSHI, J. B. Catalytic carbon dioxide hydrogenation to metanol: A review of recente studies. **Chemical Engineering Research and Design**, p.1-11, 2014.

JAMIL, A. K.; MURAZA, O.; MIYAKE, K.; MOHAMED, H. M. Catalysis and Kinetics Stable Production of Gasoline-Ranged Hydrocarbons from Dimethyl Ether over Iron-Modified ZSM-22 Zeolite. **Energy Fuels**. v. 11. p. 11796-11801. 2018.

JAMSHIDI, L. C. L. A.; BARBOSA, C. M. B. M.; NASCIMENTO, L. RODBARI, J. R. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) using the Al₆₂,₂Cu₂₅,₃Fe₁₂,₅ quasi crystalline alloy. **Journal of Chemical Engineering & Process Technology**, p. 1–8, 2013.

JESKE, H.; SCHIRP, A.; CORNELIUS, F. Development of a thermogravimetric analysis (TGA) method for quantitative analysis of wood flour and polypropylene in wood plastic composites (WPC). **Thermochimica Acta**, v. 543, p. 165-171, 2012.

JIANG, Y.; YANG, H.; GAO, P.; LI, X.; ZHANG, J.; LIU, H.; WANG, H.; WEI, W.; SUN, Y. Slurry methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over micro-spherical SiO₂ support Cu/ZnO catalyst. **Journal of CO₂ Utilization**. 26. 642-651. 2018.

JINGFA, D.; QI, S.; YULONG, Z.; SONGYING, C.; DONG, W. A novel process for preparation of a Cu/ZnO/Al₂O₃ ultrafine catalyst for methanol synthesis from CO₂ + H₂: comparison of various preparation methods. **Applied Catalysis A: General**, v. 139, n. 1-2, p. 75–85, 1996.

KAR, S.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. K. S. Integrated CO₂ Capture and Conversion to Formate and Methanol: Connecting Two Threads. **Accounts of Chemical Research**. v. 52. p. 2892-2903. 2019.

KEBIN, C.; ZHEN, Z.; ZHIJIAN, T.; SHENG, H.; LIJUN, Y.; TIANSHU, L.; BINGCHUN, W.; XIANGBIN, M.; SHANBIN, G.; MINGWEI, T.; YANFENG, L. Hydroisomerization performance of platinum supported on ZSM-22/ZSM-23 intergrowth zeolite catalyst. **Pet. Sci.**, v. 10, p. 242-250, 2013.

KILO, M. Effect of the addition of chromium- and manganese oxides on structural and catalytic properties of copper/zirconia catalysts for the synthesis of methanol from carbon dioxide. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 126, n. 2-3, p. 169–184, 1997.

KORNAS, A.; ŚLIWA, M.; RUGGIERO-MIKOŁAJCZYK, M.; SAMSON, K.; PODOBIŃSKI, J.; KARCI, R.; DURACZYŃSKA, D.; RUTKOWSKA-ZBIK, D.; GRABOWSKI, R. Direct hydrogenation of CO₂ to dimethyl ether (DME) over hybrid catalysts containing CuO/ZrO₂ as a metallic function and heteropolyacids as an acidic function. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**. v. 130. p. 179-194. 2020.

KOYTSOUMPA, E. I.; BERGINS, C.; KAKARAS, E. The CO₂ economy: Review of CO₂ capture and reuse Technologies. **Journal of Supercritical Fluids**. v. 132. p. 3-16. 2018.

KUBELKOVÁ, L; NOVÁKOVÁ, J AND NEDOMOVÁ, K. Reactivity of surface species on zeolites in methanol conversion. **Journal of Catalysis**, v. 124, n. 2, p. 441–450, 1990.

KUBŮ, M.; MILLINI, R.; ŽILKOVÁ, N. 10-ring Zeolites: Synthesis, characterization and catalytic applications. **Catalysis Today**, v. 324, p. 3 – 14, 2019.

KUMAR, M.; ABERUAGBA, F.; GUPTA, J.; RAWAT, K.; SHARMA, L.; MURALI DHAR, G. J. MOL. **Catal. A Chem.** v. 213. p. 217–223. 2014.

KUNKES, E. L.; STULDT, F.; ABILD-PEDERSEN, F.; SCHLÖGL, R.; BEHRENS, M. Hydrogenation of CO₂ to methanol and CO on Cu/ZnO/Al₂O₃: Is there a common intermediate or not? **Journal of Catalysis**, v. 328, p. 43–48, 2015.

LI, B.; LI, S.; LI, N.; CHEN, H.; ZHANG, W.; BAO, X.; LIN, B. Structure and acidity of Mo/ZSM-5 synthesized by solid state reaction for methane dehydrogenation and aromatization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 88, p. 244–253, 2006.

LI, G.; YAN, L.; ZHAO, R.; LI, F. Improving aromatic hydrocarbons yield from coal pyrolysis volatile products over HZSM-5 and Mo-modified HZSM-5. **Fuel**, v. 130, p. 154–159, 2014.

Li, L.; Mao, D.; Yu, J.; Guo, X. Highly selective hydrogenation of CO₂ to methanol over CuO-ZnO-ZrO₂ catalysts prepared by a surfactant-assisted co-precipitation method. **Journal Power Sources**. v. 279 p. 394–404. 2015.

LI, S.; GUO, L.; ISHIHARA, T. Hydrogenation of CO₂ to methanol over Cu/AlCeO catalyst. **Catalysis Today**. 2019.

LI, Y.; WANG, T.; YIN, X.; WU, C.; MA, L.; LI, H.; LV, Y.; SUN, L. 100 t/a-Scale demonstration of direct dimethyl ether synthesis from corn-cob-derived syngas. **Renewable Energy**, v. 35, n. 3, p. 583–587, 2010.

LIU, N. R.; RAHMAN, M. M.; SARKER, M.; CHAI, M.; LI, C.; CAI, J. A review on the catalytic pyrolysis of biomass for the bio-oil production with ZSM-5: Focus on structure. **Fuel Processing Technology**, v. 199, p 106301 – 106316, 2020.

LIU, S.; ZHOU, H.; SONG, Q.; MA, Z. Synthesis of higher alcohols from CO₂ hydrogenation over Mo–Co–K sulfide-based catalyst. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 0, p. 1–9. 2017.

LIU, X.; LU, G.; YAN, Z.; BELTRAMINI, J. Recent advances in catalysis for metanol synthesis via hydrogenation of CO and CO₂. **Industrial e Engineering Chemistry Research**. P. 6518–6530. 2003.

LLOYD, L. **Fundamental and Applied Catalysis: Handbook of Industrial Catalysts**. 2013.

MARCOS, F. C. F. Estudo de catalisadores metálicos suportados em argilas naturais pilarizadas para a produção de metanol e dimetil éter a partir das reações de hidrogenação do CO e CO₂. **Tese**. 2016.

MARCOS, F. C. F.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. Catalytic hydrogenation of CO₂ into methanol and dimethyl ether over Cu-X/V-Al PILC (X = Ce and Nb) catalyst. **Catalysis Today**. v. 289, p. 173–180. 2017.

MARCOS, F. C.F.; ASSAF, J. M.; ASSAF, E. M. CuFe and CuCo supported on pillared clay as catalysts for CO₂ hydrogenation into value-added products in one-step. **Molecular Catalysis**. v. 458, p. 297-306. 2018.

MELLO, M. I. S. De. Estudo de catalisadores para a produção de combustíveis alternativos: reação de fischer-tropsch e síntese de metanol via hidrogenação de CO₂. **Tese**. 2017.

MICHAIILOS, S.; MCCORD, S.; SICK, V.; STOKES, G.; STYRING, P. DIMETHYL ether synthesis via captured CO₂ hydrogenation within the power to liquids concept: A techno-economic assessment. **Energy Conversion and Management**. v. 184. p. 262-276. 2019.

MOGHADDAM, S. V.; REZAEI, M. MESHKANI, F.; DAROUGHEGI, R. Synthesis of nanocrystalline mesoporous Ni/Al₂O₃-SiO₂ catalysts for CO₂ methanation reaction. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 43, n. 41, p. 19038-19046, 2018.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32. p. 538-542. 2009.

MOSES, P. G.; NØRSKOV, J. K.; Methanol to Dimethyl Ether over ZSM-22 : A Periodic Density Functional Theory Study. **ACS Catalysis**. 2013

MOTA, C. J. A.; MONTEIRO, R. S.; MAIA, E. B. V.; PIMENTEL, A. F.; MIRANDA, J. L.; ALVES, R. M. B.; COUTINHO, P. L. A. Carbon dioxide as a feedstock for the chemical industry. Production of green methanol. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 1, p. 44-59, 2014.

MUTSCHLER, R.; MOIOLI, E.; LUO, W.; GALLANDAT, N.; ZÜTTEL, A. CO₂ hydrogenation reaction over pristine Fe, Co, Ni, Cu and Al₂O₃ supported Ru: Comparison and determination of the activation energies. **Journal of Catalysis**. v. 366. p. 139-149. 2018.

NATESAKHAWAT, S.; LEKSE, J. W.; BALTRUS, J.P.; OHODNICKI, P.R.; HOWARD, B.H.; DENG, X.; MATRANGA, C. Active sites and structure-activity relationships of copper-based catalysts for carbon dioxide hydrogenation to methanol, **ACS Catal**. 2. v. 8, p. 1667-1676. 2012.

NUMPILAI, T.; CHANLEK, N.; POO-ARPORN, Y.; WANNAPAIBOON, S.; CHENG, C. K.; SIRI-NGUAN, N.; SORNCHAMNI, T.; KONGKACHUICHAY, P.; CHAREONPANICH, M.; RUPPRECHTER, G.; LIMTRAKUL, J.; WITOON, T. Pore size effects on physicochemical properties of Fe-Co/K-Al₂O₃ catalysts and their catalytic activity in CO₂ hydrogenation to light olefins. **Applied Surface Science**. 483. 581-592. 2019.

NYÁRI, J.; MAGDELDIN, M.; LARMI, M.; JÄRVINEN, M.; SANTASALO-AARNIO, A. Techno-economic barriers of an industrial-scale methanol CCU-plant. **Journal of CO₂ Utilization**. v. 39. p. 101166. 2020.

OFFERMANN, H.; PLASS, L.; BERTAU, M. From Raw Materials to Methanol, Chemicals and Fuels, in *Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future*. **Asinger's View Today**, p. 1-22. 2014.

OLAH, G. A.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. K. S. *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*. 2nd. ed. **WILEY-VCH**, 2009.

OWEN, R. E.; PLUCINSKIB, P.; MATTIAB, D.; TORRENTE-MURCIANOC, L.; TING, V. P.; JONES, M. D. Effect of support of Co-Na-Mo catalysts on the direct conversion of CO₂ to hydrocarbons. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 16, p. 97–103. 2016.

PAYRA P.; DUTTA, P.K. **Handbook of Zeolite Science and Technology**. U.S.A: Marcel Dekker, Inc., EUA, 2003.

PHONGAMWONG, T.; CHANTAPRASERTPORN, U.; WITOON, T.; NUMPILAI, T.; POO-ARPORN, Y.; LIMPHIRAT, W.; DONPHAI, W.; DITTANET, P.; CHAREONPANICH, M.; LIMTRAKUL, J. CO₂ hydrogenation to methanol over CuO–ZnO–ZrO₂–SiO₂ catalysts: Effects of SiO₂ contents. **Chemical Engineering Journal**. v. 316. p. 692-703. 2017.

RAHMAN, M. M.; LIU, R.; CAI, J. Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil – A review. **Fuel Processing Technology**, v. 180, p. 32 – 46, 2018.

REFINITIV (London Stock Exchange Group – LSEG). **GlobalData's Petrochemical Analytics**. <https://www.refinitiv.com/en>. 2109.

REN, S.; SHOEMAKER, W. R.; WANG, X.; SHANG, Z.; KLINGHOFFER, N. Highly active and selective Cu-ZnO based catalyst for methanol and dimethyl ether synthesis via CO₂ hydrogenation. **Fuel**. v. 239, p. 1125-1133. 2019.

REN, X.; CAO, J.; ZHAO, X.; YANG, Z.; LIU, T.; FAN, X.; ZHAO, Y.; WEI, X. Catalytic upgrading of pyrolysis vapors from lignite over mono/bimetal-loaded mesoporous HZSM-5. **Fuel**, v. 218, p. 33-40, 2018.

RENUKA, N. K.; SHIJINA, A. V; PRAVEEN, A. K.; ANIZ, C. U. J. **Colloid Interface Sci**. v. 434. p. 195–200. 2014

RIGOTI, E. DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS CATALÍTICOS À BASE DE Mo SUPORTADO EM SÍLICA E CARVÃO MESOPOROSOS ORDENADOS PARA REAÇÕES DE HIDRODEOXIGENAÇÃO. **Tese**. 2017

ROSTAMI, R. B.; LEMRASKI, A. S.; GHAVIPOUR, M.; BEHBAHANI, R. M.; SHAHRAKI, B. H.; HAMULE, T. Kinetic modelling of methanol conversion to light olefins process over silicoaluminophosphate (SAPO-34) catalyst. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 106, p. 347–355, 2016.

SAEIDI, S.; AISHAH, N.; AMIN, S.; REZA, M. Hydrogenation of CO₂ to value-added products – A review and potential future developments. **Biochemical Pharmacolog**. v. 5, p. 66-81, 2014.

SAIDI, K.; OMRI, A. Reducing CO₂ emissions in OECD countries: Do renewable and nuclear energy matter?. **Progress in Nuclear Energy**, v. 126, p. 103425, 2020.

SALES, D. C. S. Desenvolvimento da tecnologia gtl de produção de metanol a partir do gás de síntese. **Tese**, 2013.

SÁNCHEZ-CONTADOR, M.; ATEKA, A.; AGUAYO, A. T.; BILBAO, J. Direct synthesis of dimethyl ether from CO and CO₂ over a core-shell structured CuO-ZnO-ZrO₂@SAPO-11 catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 179, P. 258-268, 2018.

SANDOVAL-DÍAZ, L. E.; GONZÁLEZ-AMAYA, J. A.; TRUJILLO, C. A. General aspects of zeolite acidity characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 215, p. 229 – 243, 2015.

SEMELSBERGER, T. A.; BORUP, R. L.; GREENE, H. L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 497–511, 2006.

SHEN, L.; YIN, H.; WANG, A.; LU, X.; ZHANG, C.; CHEN, F.; WANG, Y.; CHEN, H. **J. Ind. Eng. Chem.** v. 20, p. 759–766, 2014.

SILVA, R. J. Síntese de metanol e dimetil éter a partir da hidrogenação de dióxido de carbono (CO₂) utilizando catalisadores de cobre e zinco suportados em Al₂O₃ e Nb₂O₅. **Tese**, 2016.

SKALNY, J.; BODOR, E. E; BRUNAUER, S. Investigations of a complete pore-structure analysis. III. Analysis of carbon adsorbents. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.37, n. 2, p. 476-483, 1971.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

ŚLIWA, M.; SAMSON, K.; RUGGIERO–MIKOŁAJCZYK, M.; ŻELAZNY, A.; GRABOWSKI, R. Influence of montmorillonite K10 modification with tungstophosphoric acid on hybrid catalyst activity in direct dimethyl ether synthesis from syngas. **Catalysis Letters**, v. 144, n. 11, p. 1884–1893, 2014.

SONG, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. **Catalysis Today**, v. 115, n. 1-4, p.2-32, 2016.

SONWANE, C. G.; LUDOVIC, P. J. A note on micro- and mesopores in the walls of SBA- 15 and hysteresis of adsorption isotherms. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 238, p. 135-137, 2005.

SOUSA JÚNIOR, L. V. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-22 COM DIFERENTES PROPRIEDADES TEXTURAIS, APLICADA NO CRAQUEAMENTO DO n-HEPTANO. **Tese**, 2019.

SRIAKKARIN, C.; UMCHOO, W.; DONPHAI, W.; POO-ARPORN, Y. CHAREONPANICH, M. Sustainable production of methanol from CO₂ over 10Cu-

10Fe/ZSM-5 catalyst in a magnetic field-assisted packed bed reactor. **Catalysis Today**, v. 314, p. 114–121. 2018.

STANGELAND, K.; KALAI, D.; LI, H.; YU, Z. CO₂ Methanation: The effect of catalysts and reaction conditions. **Energy Procedia**. v.105. p. 2022-2027. 2017.

STRAIT R.; NAGVEKAR, M. Carbon dioxide capture and storage in the nitrogen and syngas industries. **KBR technology Internal Newspaper**, 303. 2010.

STUDT, F.; SHARAFUTDINOV, I.; ABILD-PEDERSEN, F.; ELKJÆR, C. F.; HUMMELSHØJ, J. S.; DAHL, S.; CHORKENDORFF, I.; NØRSKOV, J. K. Discovery of a Ni-Ga catalyst for carbon dioxide reduction to methanol. **Nature Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 320–324. 2014.

SUN, K.; LU, W.; QIU, F.; LIU, S.; XU, X. Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: Surface properties and catalytic performance. **Applied Catalysis A: General**, v. 252, n. 2, p. 243–249, 2003.

TAKEGUCHI, T.; YANAGISAWA, K.; INUI, T.; INOUE, M. Effect of the property of solid acid upon syngas-to-dimethyl ether conversion on the hybrid catalysts composed of Cu–Zn–Ga and solid acids. **Applied Catalysis A: General**, v. 192, n. 2, p. 201–209, 2000.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 5th edition, Amsterdam, **Elsevier**, 2007.

TURSUNOV, O.; KUSTOV, L.; KUSTOV, A.; A Brief Review of Carbon Dioxide Hydrogenation to Methanol over Copper and Iron Based Catalysts. **Oil and Gas Science and Technology**. 2017

VANDEN B. K. M. AND FROMENT G. F. A Steady-State Kinetic Model for Methanol Synthesis and the Water Gas Shift Reaction on a Commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst. **Journal of Catalyst**, v. 161, p. 1-10, 1996.

WAN, Z.; LI, G.; WANG, C.; YANG, H.; ZHANG, D. Effect of Reaction Conditions on Methanol to Gasoline Conversion over Nanocrystal ZSM-5 Zeolite. **Catalysis Today**. 314. 107-113. 2018.

WANG, G.; MAO, D.; GUO, X.; YU, J. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over CuO-ZnO-ZrO₂-MxOy catalysts (M=Cr, Mo and W). **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 44, p. 4197-4207, 2019.

WANG, W.; QU, Z.; SONG, L.; FU, Q. Probing into the multifunctional role of copper species and reaction pathway on copper-cerium-zirconium catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol using high pressure in situ DRIFTS. **Journal of Catalysis**. 382. 129-140. 2020.

WANG, W.; WANG, S.; MAS, X.; GONG, J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3703, 2011.

WANG, Y.; ZHAO, W.; LI, Z.; WANG, H.; WU, J.; LI, M.; HU, Z.; WANG, Y.; HUANG, J.; ZHAO, Y. Application of mesoporous ZSM-5 as a support for Fischer-Tropsch cobalt catalysts. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 2, p. 339–345, 2015.

WIESBERG, L. I. Produção De Metanol Via Hidrogenação De CO_2 Ou Bi- Reforma De Gás Natural: Análise Técnica, Exergética, Econômica e Ambiental. **Dissertação**. 2016.

WITOON, T.; PERMSIRIVANICH, T.; KANJANASOONTORN, N.; AKKARAPHATAWORN, C.; SEUBSAI, A.; FAUNGNAWAKIJ, K.; WARAKULWIT, C.; CHAREONPANICH, M.; LIMTRAKUL, J. Direct synthesis of dimethyl ether from CO_2 hydrogenation over $\text{Cu-ZnO-ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}-\text{ZrO}_2$ hybrid catalysts: effects of sulfur-to-zirconia ratios. **Catalysis Science and Technology**, v. 5, p. 2347–2357. 2015.

XIAODING, X.; MOULIJN, J. A. Mitigation of CO_2 by chemical conversion: Plausible chemical reactions and promising products Energy and Fuels. **American Chemical Society**. v. 10. p. 305-325. 1996.

XIE, Q.; CHEN, P.; PENG, P.; LIU, S.; PENG, P.; ZHANG, B.; CHENG, Y.; WAN, Y.; LIU, Y.; RUAN, R. Single-step synthesis of DME from syngas on CuZnAl -zeolite bifunctional catalysts: the influence of zeolite type. **RSC Advances**, v. 5, n. 33, p. 26301–26307, 2015.

XU, M.; LUNSFORD, J. H.; GOODMAN, D. W.; BHATTACHARYYA, A. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 149, n. 2, p. 289 – 301, 1997.

YANG, Y.; MIMS, C. A.; MEI, D. H.; PEDEN, C. H. F.; CAMPBELL, C. T. Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ mixtures: The source of C in methanol and the role of water. **Journal of Catalysis**, v. 298, p. 10–17, 2013.

YANG, Y.; YAO, D.; ZHANG, M.; LI, A.; GAO, Y.; FAYISA, B.; WANG, M. Y. HUANG, S. WANG, Y. MA, X. Efficient hydrogenation of CO_2 -derived ethylene carbonate to methanol and ethylene glycol over Mo-doped Cu/SiO_2 catalyst. **Catalysis Today**. p. 1-7. 2020.

YANG, Z.; YU, Y.; LAI, L.; ZHOU, L.; YE, K.; CHEN, F. Carbon dioxide cycle via electrocatalysis: Electro chemical carboxylation of CO_2 and decarboxylative functionalization of carboxylic acids. **Green Synthesis and Catalysis**, 2021.

YAO, L.; SHEN, X.; PAN, Y.; PENG, Z. Synergy between active sites of Cu-In-Zr-O catalyst in CO_2 hydrogenation to methanol. **Journal of Catalysis**. v. 372. p. 74-85. 2019.

YU, W.; ZHU, J.; QI, L.; SUN, C.; GAO, F.; DONG, L.; CHEN, Y. J. **Colloid Interface Sci.** v. 364 p. 435–442. 2011.

ZHANG, Y. *et al.* Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over Cu based catalyst supported on zirconia modified γ -Al₂O₃. **Energy Conversion and Management**. v. 47. p. 3360–3367. 2006.

ZHANG, J.; SHI, Y.; CAO, H.; WU, Y.; YANG, M. Conversion of palmitic acid to jet fuel components over Mo/H-ZSM-22 bi-functional catalysts with high carbon reservation. **Applied Catalysis A: General**. v. 608. p. 117847. 2020.

ZHANG, Z. TIAN, Y.; ZHANG, L.; HU, S.; XIANG, J.; WANG, Y. Impacts of nickel loading on properties, catalytic behaviors of Ni/ λ -Al₂O₃ catalysts and the reaction intermediates formed in methanation of CO₂. **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 44. p. 9291–9306. 2019.