

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA POLITÉCNICA

**WALLISSON SENNA GOMES SILVA**

**Estudo da adição de Ru em catalisadores Ni/CeZr e Fe/CeZr para a reação  
*Reverse Water Gas Shift***

São Paulo

2023

WALLISSON SENNA GOMES SILVA

**Estudo da adição de Ru em catalisadores Ni/CeZr e Fe/CeZr para a reação  
*Reverse WaterGas Shift***

**Versão Corrigida**

Apresentação da Defesa de dissertação à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como etapa mandatória para obtenção do título de mestre em ciências.

Orientador: Prof. Dr. Martin Schmal

Coorientador (a): Dra. Camila Emilia Kozonoe

São Paulo

2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 06 de Dezembro de 2023

Assinatura do autor: Wallisson Gama Gomes Silva

Assinatura do orientador: Martin Schmal

#### Catálogo-na-publicação

Silva, Wallisson

Estudo da adição de Ru em catalisadores Ni/CeZr e Fe/CeZr para a reação Reverse Water Gas Shift / W. Silva, M. Schmal, C. Kozonoe -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

61 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Dióxido de Carbono 2. Rutênio 3. Captura 4. Utilização 5. Reverse Water Gas Shift I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t. III. Schmal, Martin IV. Kozonoe, Camila

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus.

Ao meu Pai, Cícero Gomes; minha mãe, Maria de Fátima e minha irmã Greyzzianne Gomes, pelo apoio incondicional.

A todos os meus amigos, pelo suporte dado.

Aos meus amigos do LaPCAT (Laboratório de Pesquisa e Inovação em Processos Catalíticos), que tornaram a jornada mais fácil.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Martin Schmal e Dr<sup>a</sup> Camila Emilia Kozonoe, por todo o conhecimento que foi passado a mim, sendo indispensáveis para a construção deste trabalho.

## EPÍGRAFE

*“Não existe nada original de verdade na ciência. A contribuição de cada homem à soma de conhecimento é o que importa”*

(Daniel Keyes, Flores para Algernon)

## RESUMO

Devido à preocupação com os efeitos da mudança climática no mundo, muitos estudos são desenvolvidos para contenção desse fenômeno. O agravamento do efeito estufa é causado pela liberação dos gases do efeito estufa, entre eles o gás liberado em maior quantidade é o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). Para a sua contenção, pesquisas são feitas nas áreas de Captura e Armazenamento de  $\text{CO}_2$  (CCS, do inglês *Carbon Capture and Storage*), que consiste na captura do gás e seu armazenamento geológico em camadas de carvão ou aquíferos salinos e Captura e utilização de  $\text{CO}_2$  (CCU do inglês *Carbon Capture and Utilization*) que transforma o gás em produtos de alto valor, sendo uma ótima alternativa a CCS, já que essa trata o  $\text{CO}_2$  apenas como um resíduo. Dentro da CCU, são estudadas várias reações para a transformação do  $\text{CO}_2$  e são desenvolvidos e estudados diversos catalisadores para o aperfeiçoamento dessas reações. Dentre elas está a reação *Reverse Water Gas Shift* (RWGS), que transforma  $\text{CO}_2$  em CO. Neste trabalho foi estudado o efeito do Rutênio (Ru) em catalisadores de Níquel (Ni) e Ferro (Fe) em suporte de Cério-Zircônio para a RWGS. Foi observado, como resultado, que o Ru aumenta a conversão de  $\text{CO}_2$  dos catalisadores. O catalisador NiRu/CeZr apresentou a maior conversão, já para seletividade o catalisador Fe/CeZr apresentou valores próximos a 100% a partir de  $450^\circ\text{C}$ . Pelos testes de redispersão propostos, não houve um aumento na seletividade de CO indicando que a redispersão do Ru nos catalisadores pode não ter ocorrido.

Palavras-chave: Dióxido de Carbono; Rutênio; Captura; Utilização; *Reverse Water Gas Shift*.

## ABSTRACT

Due to the concern with the effects of climate change in the world, many studies have been developed to contain this phenomenon. The worsening of the greenhouse effect is caused by the release of greenhouse gases, among which the one released in larger quantities is carbon dioxide (CO<sub>2</sub>). To contain it, research is being done in the areas of CO<sub>2</sub> Capture and Storage (CCS), which consists in the capture of the gas and its geological storage in coal layers or saline aquifers and CO<sub>2</sub> Capture and Utilization (CCU), which transforms the gas into high value products, being a great alternative to CCS, since it treats CO<sub>2</sub> only as a residue. Within CCU, several reactions have been studied for the transformation of CO<sub>2</sub> and several catalysts have been developed and studied for the improvement of these reactions. Among them, the Reverse Water Gas Shift (RWGS) reaction, which transforms CO<sub>2</sub> into CO. In this work, the effect of Ruthenium (Ru) on Nickel (Ni) and Iron (Fe) catalysts on Cerium-Zirconia support for RWGS was studied. It was observed, as a result, that Ru increases the CO<sub>2</sub> conversion of the catalysts, but decreases the CO selectivity, especially at lower temperatures. In addition, the catalysts showed high thermal resistance. The NiRu/CeZr catalyst showed the highest conversion, while for selectivity the Fe/CeZr catalyst showed values close to 100% from 450°C onwards. According to the proposed redispersion tests, there was no increase in CO selectivity, indicating that the redispersion of Ru in the catalysts may not have occurred.

Keywords: Carbon Dioxide; Ruthenium; Capture; Usage; Reverse Water Gas Shift.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema simplificado dos usos do CO <sub>2</sub> .....	18
Figura 2: Rotas de conversão de CO <sub>2</sub> para combustíveis e químicos intermediários ..	19
Figura 3: Principais usos do gás de síntese .....	20
Figura 4: Conversão do gás de síntese.....	21
Figura 5:Influência da temperatura no equilíbrio termodinâmico da reação RWGS.....	22
Figura 6: Esquema da redispersão do Ru em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> e CeO <sub>2</sub> .....	24
Figura 7: Diagrama estrutural da reação com NiFe/ZrO <sub>2</sub> .....	26
Figura 8: Catalisadores pós secagem em estufa.....	32
Figura 9: Sistema utilizado para os testes catalíticos .....	34
Figura 10: Perfis de TGA dos catalisadores (a) NiRu/CeZr (b)Ni/CeZr (c)FeRu/CeZr (d)FeRu/CeZr.....	36
Figura 11: Perfil de TGA do catalisador Ru/CeZr .....	37
Figura 12: Isotermas de Adsorção-Dessorção dos catalisadores (a) Niru/CeZr (b)Ni/CeZr (c)FeRu/CeZr (d) Fe/CeZr (e) Ru/CeZr .....	39
Figura 13: H <sub>2</sub> – TPR dos catalisadores e suporte .....	41
Figura 14: DRX dos catalisadores.....	42
Figura 15: Espectroscopia Raman do suporte e catalisadores.....	43
Figura 16: Espectroscopia Raman dos catalisadores pós-reação .....	44
Figura 17: Conversão de CO <sub>2</sub> para todos os catalisadores em função da temperatura .....	45
Figura 18: Desvio Padrão dos testes catalíticos dos catalisadores em cada temperatura (a) NiRu/CeZr (b) Ni/CeZr (c) FeRu/CeZr (d) Fe/CeZr (e) Ru/CeZr .....	46
Figura 19: (a) seletividade para CO e (b) seletividade para CH <sub>4</sub> de todos os catalisadores em função da temperatura. ....	47
Figura 20: Testes de redispersão de Ru para conversão de CO <sub>2</sub> para os catalisadores (a) NiRu/CeZr (b) FeRu/CeZr e (c) Ru/CeZr.....	50



Figura 21: Testes de redispersão de Ru para seletividade para CO para os catalisadores (a) NiRu/CeZr (b) FeRu/CeZr e (c) Ru/CeZr. .... 51

Figura 22: Testes de redispersão de Ru para seletividade para CH<sub>4</sub> para os catalisadores (a) NiRu/CeZr (b) FeRu/CeZr e (c) Ru/CeZr. .... 52

Figura 23: Frações molares pela temperatura do catalisador (a) NiRu/CeZr (b) Ni/CeZr (c) FeRu/CeZr (d) Fe/CeZr. ....54

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo da conversão e seletividade de diversos catalisadores para a RWGS .....	27
Tabela 2: Informações sobre os reagentes. ....	30
Tabela 3: Perda de massa dos catalisadores.....	37
Tabela 4: Área superficial BET, Tamanho do poro e volume do poro cara os catalisadores. ....	38
Tabela 5: Rendimento de Etano do catalisador Fe/CeZr.....	47
Tabela 6: Comparação entre os catalisadores deste trabalho e outros presentes na literatura.....	49

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	15
2.1 OBJETIVOS GERAIS .....	15
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	15
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
3.1 INTRODUÇÃO À REAÇÃO REVERSE WATER GAS SHIFT .....	16
3.2 MITIGAÇÃO DO CO <sub>2</sub> .....	17
3.2.1 Dióxido de carbono. ....	17
3.2.2 Tecnologias para mitigação do CO <sub>2</sub> .....	18
3.3 GÁS DE SÍNTESE .....	20
3.4 REAÇÃO REVERSE WATER GAS SHIFT .....	21
3.4.1 Mecanismo da Reação RWGS .....	22
3.4.1.1 Mecanismo Redox Superficial.....	22
3.4.1.2 Mecanismo Associativo.....	23
3.4.2 Catalisadores para Reação RWGS.....	23
3.4.2.1 Catalisadores de Rutênio (Ru).....	23
3.4.2.2 Catalisadores de Níquel (Ni). ....	24
3.4.2.3 Catalisadores de Ferro (Fe) .....	25
3.4.2.5 Suportes catalíticos para a reação RWGS.....	26
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	30
4.1 REAGENTES.....	30
4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES .....	31
4.2.1 Síntese do Suporte .....	31
4.2.2 Síntese dos Catalisadores .....	31
4.3 CARACTERIZAÇÕES .....	32
4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA).....	32
4.3.2 Redução à Temperatura Programada de H <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> – TPR) .....	33
4.3.3 Propriedades Texturais.....	33
4.3.4 Espectroscopia Raman.....	33
4.3.5 Difração de Raios-X (DRX) .....	33
4.4 TESTES CATALÍTICOS.....	34

<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	36
5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	36
5.2 PROPRIEDADES TEXTURAIS.....	38
5.3 REDUÇÃO À TEMPERTURA PROGRAMADA DE H <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> - TPR).....	40
5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	41
5.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	42
5.6 TESTES CATALÍTICOS.....	44
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	55
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	56

## 1 INTRODUÇÃO

Para lidar com a mudança climática e seus efeitos devastadores, diversos métodos são estudados para reduzir a emissão dos gases do efeito estufa (Metano (CH<sub>4</sub>), Óxido nitroso (N<sub>2</sub>O), Ozônio (O<sub>3</sub>), Clorofluorcarbonos (CFC's) e Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)) e, assim, diminuir a quantidade total desses gases na atmosfera (UNEP, 2019).

Devido ao CO<sub>2</sub> ser o gás do efeito estufa emitido em maior quantidade, como consequência do grande consumo de combustíveis fósseis mundialmente (BUI *et al.*, 2018), métodos de captura e armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS, do inglês *Carbon Capture and Storage*) e métodos de captura e utilização CO<sub>2</sub> (CCU do inglês *Carbon Capture and Utilization*), conhecidos e outros em desenvolvimento são utilizados para a remediação da emissão desse gás na atmosfera.

Para a CCS, o gás é tratado como um resíduo que é capturado, transportado e armazenado geologicamente no subsolo em camadas de carvão e aquíferos salinos subaquáticos (AJAYI; GOMES; BERA, 2019). A CCS está associada com grande gasto capital e operacional. Devido à não utilização do CO<sub>2</sub> capturado não é possível ter lucro, mas, ainda, são métodos que ajudam na redução da emissão de grandes quantidades do gás na atmosfera.

Já a CCU transforma o gás em intermediários úteis ou produtos finais de alto valor, como combustíveis, químicos e materiais de construção ou utiliza CO<sub>2</sub> de forma direta em solventes, aumento no rendimento de estufas, produtos alimentícios, etc. Esses métodos tornam a CCU uma ótima e importante tecnologia para a mitigação do CO<sub>2</sub>, porém é necessária a realização de um balanço, a fim verificar a viabilidade dessa produção. Nessa avaliação deve ser levado em consideração a quantidade de energia necessária para processo, além do valor e capacidade do produto no mercado (STYRING; QUADRELLI; ARMSTRONG, 2015).

Entre as muitas reações para transformação do CO<sub>2</sub>, utilizadas para CCU, está a reação *Reverse Water Gas Shift* (RWGS). Ela é uma rota direta de conversão que transforma CO<sub>2</sub> e gás hidrogênio (H<sub>2</sub>) em uma mistura de monóxido de carbono (CO) e água (H<sub>2</sub>O). A reação RWGS é uma reação endotérmica, ou seja, favorecida em altas temperaturas, logo necessita de grande quantidade de energia. Styring, Quadrelli e Armstrong (2015) citam a RWGS, realizada em temperaturas mais baixas, como estratégia futura para a transformação do CO<sub>2</sub>. Isso, torna essencial o

desenvolvimento e aprimoramento de catalisadores para que essa reação alcance níveis ótimos de conversão e seletividade em temperaturas mais amenas.

Neste trabalho foi analisado o efeito do Rutênio (Ru) em catalisadores de Níquel (Ni) e Ferro (Fe) suportados em óxido de Cério-Zircônio ( $\text{CeZrO}_2$ ) para a reação RWGS. Foram feitos testes catalíticos, de estabilidade e caracterizações dos catalisadores.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS

Estudar os efeitos da adição do Rutênio em catalisadores de Níquel e Ferro utilizados na reação RWGS

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar catalisadores de Rutênio, Níquel e Ferro em suporte de Cério-Zircônio.
- Caracterizar os catalisadores através das diversas técnicas pré- e pós-reação.
- Investigar o desempenho dos catalisadores em diversas temperaturas.
- Analisar a redispersão do Rutênio na superfície dos catalisadores.
- Estudar a estabilidade dos catalisadores.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

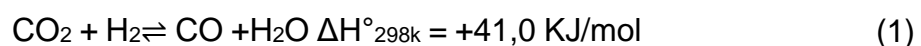
Nesta seção, é detalhado todo o estudo feito acerca de catálise, da reação RWGS e o estado da arte de catalisadores utilizados para essa reação.

#### 3.1 INTRODUÇÃO À REAÇÃO *REVERSE WATER GAS SHIFT*

A reação RWGS é uma reação química que reduz CO<sub>2</sub> a CO, como se observa na Equação 1. A RWGS pode ser considerada como um processo único ou uma reação intermediária dentro de um processo de conversão de CO<sub>2</sub>. Por exemplo, a metanação do CO<sub>2</sub> pode ocorrer por meio de reações consecutivas, sendo a RWGS a primeira etapa. A reação pode formar outros produtos, como dimetil éter, álcool, outros alcanos maiores e metano (CH<sub>4</sub>) através de reações de metanação do CO<sub>2</sub> e CO, que afeta a seletividade do processo em condições de pressão atmosférica (FRONTERA *et al.*, 2017).

A redução do CO<sub>2</sub> pela reação RWGS produz um gás de mistura com monóxido de carbono (CO) e gás hidrogênio (H<sub>2</sub>), conhecido como gás de síntese. A aplicação de gás de síntese como matéria prima para químicos e combustíveis faz a reação RWGS é uma ótima forma de valorização do CO<sub>2</sub>, agindo de forma circular na economia. O gás de síntese é frequentemente utilizado em refinarias para processos como Fischer-Tropsch e produção de álcoois, como o metanol, que é um dos produtos mais vendidos no mundo (STYRING; QUADRELLI; ARMSTRONG, 2015).

O gás de síntese, normalmente, é produzido a partir de combustíveis fósseis e fontes de biomassa. Devido a demanda de combustíveis limpos, a reação RWGS se mostra de grande utilidade, além disso, ela pode ser implementada facilmente em qualquer indústria de carbono pesado, como indústria de cimento, siderúrgica, refinarias, etc (GONZÁLEZ-CASTAÑO; DORNEANU; ARELLANO-GARCÍA, 2021).





## 3.2 MITIGAÇÃO DO CO<sub>2</sub>

### 3.2.1 Dióxido de carbono

O Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>) é um dos gases responsáveis pelo agravamento do efeito estufa (TROGLER, 1995). Ele, assim como os outros gases, absorve uma quantidade de radiação infravermelha que está fixa na atmosfera da Terra, assim, resultando no aquecimento global (TROGLER, 1995). O CO<sub>2</sub> não é o gás mais potente do efeito estufa, mas ele é o que está em quantidade muito maior que os outros e por isso é responsável por quase 3/4 do aquecimento global (AYDIN; KARAKURT; AYDINER, 2010). Essa quantidade crescente de CO<sub>2</sub> presente na atmosfera é devido às atividades humanas, como queima de combustíveis fósseis para a produção de energia. A emissão descontrolada do CO<sub>2</sub> faz com que o ciclo natural do carbono não seja suficiente para controlar seus efeitos no planeta (STYRING; QUADRELLI; ARMSTRONG, 2015).

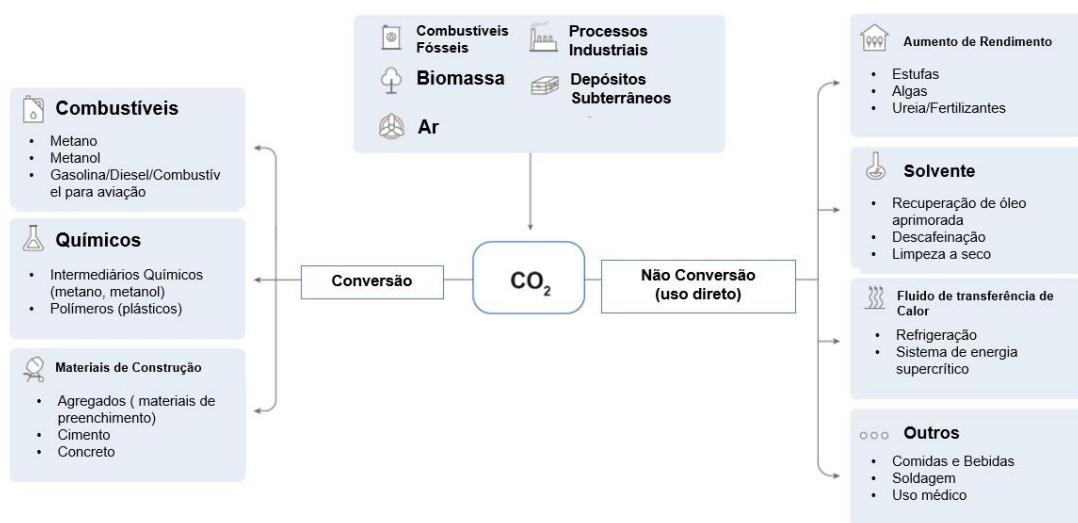
A emissão de CO<sub>2</sub> a partir de combustíveis fósseis vem crescendo a cada década de 1960-2020, com uma média de  $3,0 \pm 0,2$  GtC/Ano na década dos anos 1960 e que aumentou para  $9,5 \pm 0,5$  GtC/Ano durante 2011-2020. Em 2020, devido a pandemia de COVID-19, houve um declínio de 5,4% nas emissões de CO<sub>2</sub>. Essas emissões foram distribuídas pelo uso de carvão (40%), óleo (32%), gás natural (21%), cimento (5%) e outras (2%). Comparado com o ano anterior, a emissão de CO<sub>2</sub>, em 2020, por carvão, óleo e gás natural diminuíram 4,4%, 9,7% e 2,3%, respectivamente; enquanto as emissões pela indústria de cimento aumentaram 0,8% (FRIEDLINGSTEIN *et al.*, 2022). Em 2021 as emissões de CO<sub>2</sub> voltaram aos níveis pré-pandêmicos, crescendo mais de 6%. Em 2022, as emissões do CO<sub>2</sub> emitido pela produção de energia através da combustão, cresceram cerca de 1,3% ou 423 Mt. Já as emissões de CO<sub>2</sub> de processos industriais foram reduziram em 102 Mt. Isso, resultou em um crescimento total, nas emissões do gás, de 0,9% ou 321 Mt em 2022 (IEA, 2023).

### 3.2.2 Tecnologias para mitigação do CO<sub>2</sub>.

As tecnologias para mitigação do CO<sub>2</sub> mais conhecidas e utilizadas são as de Captura e Armazenamento de CO<sub>2</sub> (CCS). Apesar de serem tecnologias que requerem um alto custo capital, são de grande utilidade para a remediação do CO<sub>2</sub>, pela capacidade de armazenar grandes quantidades do gás. Além disso, podem ser utilizadas para reduzir as emissões de CO<sub>2</sub> num futuro imediato. Captura e Utilização do CO<sub>2</sub> (CCU) são tecnologias que capturam o gás e o utilizam ou transformam em produtos, através de processos e, assim, geram um retorno financeiro. A CCU, aparentemente, não irão resolver os problemas das emissões de CO<sub>2</sub> sozinhas, mas que será um componente chave para um processo mais complexo (STOCKER *et al.*, 2013). No entanto, como a sociedade está caminhando para maior uso de energias renováveis, as emissões de CO<sub>2</sub> e o custo da produção de energias renováveis deverão diminuir, assim, favorecendo as técnicas de CCU. Tornando-a cada vez mais viável, assim sendo menos necessário o uso da CCS (STYRING; QUADRELLI; ARMSTRONG, 2015).

O CO<sub>2</sub> tem uma grande quantidade de aplicações, isso inclui o seu uso direto, no qual o CO<sub>2</sub> não é alterado quimicamente (Não-Conversão) e seu uso por transformação (por diversos processos químicos e biológicos), em combustíveis, químicos e materiais de construção. A Figura 1 mostra um esquema simplificado do uso do CO<sub>2</sub>.

Figura 1: Esquema simplificado dos usos do CO<sub>2</sub>.



Fonte: Adaptado de IEA, 2019.

A IEA, 2019, identificou cinco categorias de produtos e serviços produzidos a partir de CO<sub>2</sub> que estão atraindo interesse global, sendo eles: Combustíveis, Químicos, Materiais de construção a partir de minerais e CO<sub>2</sub>, Materiais de construção a partir de resíduos e CO<sub>2</sub> e Aumento do rendimento de colheitas com o CO<sub>2</sub>.

A reação RWGS se encaixa na produção de combustíveis e químicos por via indireta. O Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>), pode ser utilizado para produção de combustíveis como metano, metanol, gasolina e combustível para aviação. A Figura 2 apresenta rotas de conversão de CO<sub>2</sub> para combustíveis e químicos por via direta e indireta. É estimado que o custo de produção de metanol e metano a partir do CO<sub>2</sub>, na maior parte do mundo, seja de 2 a 7 vezes maior do que quando produzidos de fontes fósseis. O maior custo total de produção vem da eletricidade, sendo entre 40-70% (IEA, 2019).

Figura 2: Rotas de conversão de CO<sub>2</sub> para combustíveis e químicos intermediários.



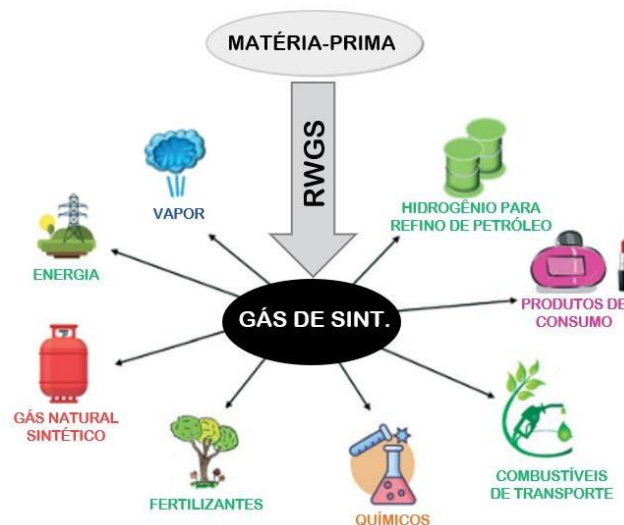
Fonte: Adaptado de IEA , 2019.

### 3.3 GÁS DE SÍNTESE

O gás de síntese é de extrema importância para a indústria. Sua mistura de gás Hidrogênio ( $H_2$ ), Monóxido de Carbono (CO) é produzida principalmente da gaseificação de carvão e hidrocarbonetos pesados ou das reformas de hidrocarbonetos leves. Dependendo dos reagentes e das condições reacionais, a composição do gás de síntese pode ser alterada a fim de atender diferentes propósitos. Por exemplo, para produção de álcoois, dimetil éter e oxo-álcoois se usam razões baixas de  $H_2/CO$ , já para a produção de metanol, hidrogênio e para a síntese de Fischer-Tropsch se usam razões maiores. Além disso, a síntese do gás de síntese é o passo que mais impacta, em questão financeira e em emissões, na produção de um produto derivado dele (MEDRANO-GARCÍA; RUIZ-FEMENIA; CABALLERO, 2018).

O gás de síntese é um intermediário fundamental para a indústria química, devido ao seu uso nos mais diversos processos de produção de combustíveis como Metanol e diesel também é utilizado em indústrias siderúrgicas, refinarias de petróleo, etc (CAPODAGLIO; BOLOGNESI, 2019). A reação RWGS se mostra de grande utilidade quando se trata da mitigação da emissão de  $CO_2$  para a produção do gás de síntese. A Figura 3 ilustra os diversos usos do gás de síntese produzido através da RWGS.

Figura 3: Principais usos do gás de síntese.

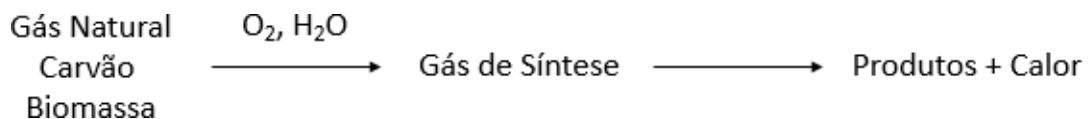


Fonte: Adaptado de González; Dorneau; Arellano-garcia, 2021.

O gás de síntese pode ser produzido a partir de quase qualquer fonte de carbono, desde gás natural e óleos até carvão e biomassa, por oxidação com vapor e gás oxigênio (ROSTRUP-NIELSEN; CHRISTIANSEN, 2011).

Os resultados da conversão do gás de síntese são produtos e calor (Figura 4). Na maior parte dos processos, o calor é utilizado para o funcionamento da planta e que também pode ser exportado, como alternativa para o excesso de calor gerado (ROSTRUP-NIELSEN; CHRISTIANSEN, 2011).

Figura 4: Conversão do gás de síntese.



Fonte: Adaptado de Rostrup-Nielsen; Christiansen, 2011.

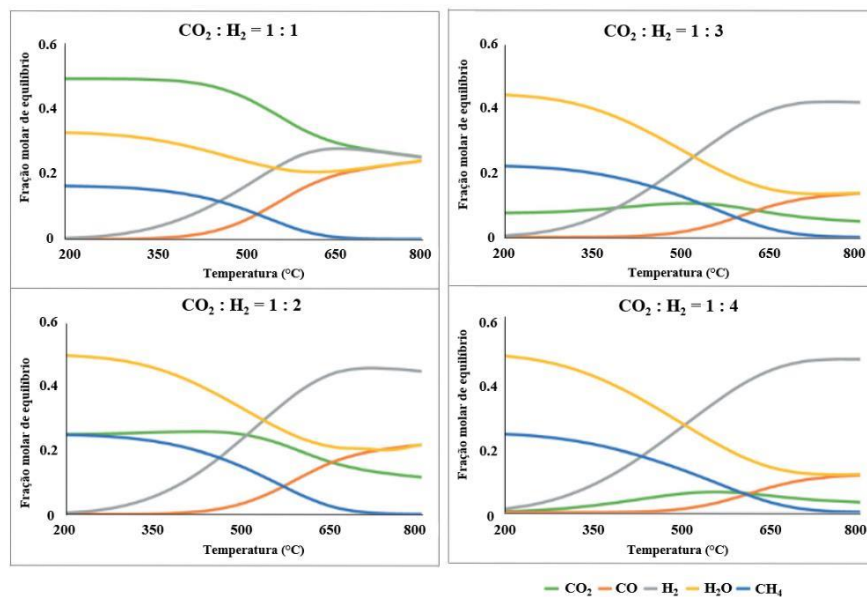
### 3.4 REAÇÃO *REVERSE WATER GAS SHIFT*

A reação RWGS é favorecida em temperatura mais altas, como se pode observar na Figura 5, pois ela é uma reação reversível, endotérmica e seu equilíbrio independe da pressão, como mostrado na Equação 1, nem de altas razões de H<sub>2</sub>:CO. Porém é acompanhada de reações paralelas como a de metanação do CO<sub>2</sub> (Equação 2) e do CO (Equação 3), que são favorecidas em baixas temperaturas. (WHITLOW; PARRISH, 2003)



De acordo com a termodinâmica o CO só se torna o produto principal acima de 700°C. Operar em altas temperaturas além de reduzir a vida útil de catalisadores por sinterização e do reator por corrosão. Também, requer mais energia, o que eleva o custo do processo. Desenvolver catalisadores que diminuam a necessidades de altas temperaturas para uma alta seletividade para CO, podem minimizar ou sanar os problemas (AMPELLI; PERATHONER; CENTI, 2015).

Figura 5: Influência da temperatura e proporção dos reagentes no equilíbrio termodinâmico da reação RWGS.



Fonte: adaptado de González; Arellano-garcia, 2021.

### 3.4.1 Mecanismos da Reação RWGS

Diferentes mecanismos de reação têm sido propostos para a RWGS, os quais dependem de catalisadores específicos e condições reacionais, o que levam a diferentes resultados apresentados na literatura. Há basicamente duas categorias de mecanismos: redox superficial e associativo.

#### 3.4.1.1 Mecanismo Redox Superficial

O mecanismo redox consiste em uma rápida alternância de sítios ativos e assume que as espécies Hidrogênio (H) não estão envolvidas na dissociação de CO<sub>2</sub> nem na constituição das reações carbonáceas intermediárias. Normalmente ocorre em suportes de natureza redutível (SU *et al.*, 2017) Pode ser decomposto nas Equações (5-9) (“\*” significa os sítios ativos) (CHEN *et al.*, 2020):

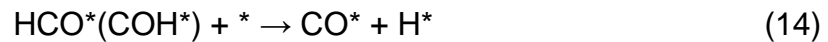
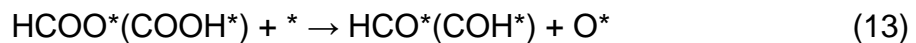




### 3.4.1.2 Mecanismo Associativo

O mecanismo associativo envolve a formação de adsorbatos intermediários como os carbonatos, formatos, carbonilas, etc. E é considerada uma etapa crucial para que a reação RWGS se complete (CHEN *et al.*, 2020; SU *et al.*, 2017).

Para os formatos inicialmente se forma  $\text{CO}_2^*$  que rapidamente sofre uma reação de dissociação e produz CO (CAO *et al.*, 2016). A reação pode ser descrita pelas Equações (10-18) a seguir (“\*” significa os sítios ativos) (CHEN *et al.*, 2020):



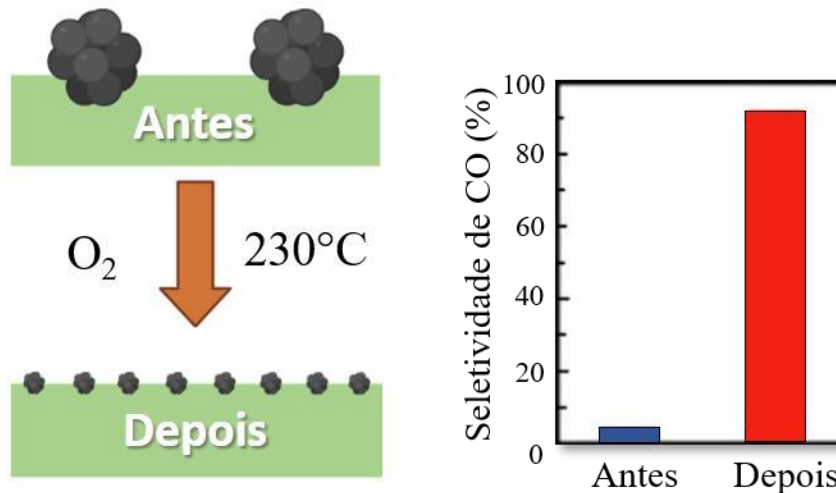
### 3.4.2 Catalisadores para reação RWGS

#### 3.4.2.1 Catalisadores de Rutênio (Ru)

Catalisadores de Ru são bastante conhecidos por serem ativos para metanação, mesmo em temperaturas mais baixas, porém estudos mostram que a seletividade do Ru depende do seu tamanho de partícula e dispersão. Em tamanhos menores e mais dispersos a produção de CO é favorecida, já em enquanto que tamanhos maiores favorecem  $\text{CH}_4$  (AITBEKOVA *et al.*, 2018).

Aitbekova *et al.*, 2018 prepararam Ru suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CeO}_2$ . Em todos os casos o produto principal foi o  $\text{CH}_4$ , mas quando o Ru foi redisperso na superfície dos suportes, ocorreu uma quase que total inversão da seletividade para CO. Um esquema do trabalho pode ser visto na Figura 6.

Figura 6: Esquema da redispersão do Ru em  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CeO}_2$ .



Fonte: Adaptado de Aitebekova et al., 2018.

Panaritis *et al.*, 2020 estudaram o efeito da adição de Ru em  $\text{FeO}_x$  na reação RWGS. Foi demonstrado que a adição desse Ru aumentou a atividade catalítica e manteve uma alta seletividade (> 99%) para CO e, além disso, o Ru inibiu a formação de carbonetos de Fe ( $\text{Fe}_x\text{C}$ ) agindo como um componente redutor e estabilizante da fase ativa do  $\text{FeO}_x$ .

#### 3.4.2.2 Catalisadores de Níquel (Ni)

Diversos metais nobres são utilizados para a síntese de catalisadores de alta performance para a reação RWGS, como Pt, Pd, Au e Ru. Entretanto esses metais além de caros não têm uma alta seletividade para CO em temperaturas mais baixas. Uma alternativa muito estudada é o uso de níquel como metal para esses catalisadores.

O Ni é um metal barato e apresenta alta atividade de hidrogenação. Possui uma alta taxa de conversão de  $\text{CO}_2$ , porém uma seletividade alta para CO apenas em altas temperaturas, acima de  $700^\circ\text{C}$ , o que causa a sinterização do Ni e requer uma



grande quantidade de energia para realização da reação. Além disso, sua seletividade para CH<sub>4</sub> em baixas temperaturas é alta (DENG *et al.*, 2021).

Le Saché *et al.*, 2020 realizaram testes em diversos catalisadores (Ni, FeNi, RuNi, RuFeNi) suportados em óxido de CeZr, entre eles o catalisador RuNi/CeZr foi o que obteve melhor performance tanto para a Reação WGS quanto para a reação RWGS. Eles também afirmam que a adição de Ru melhora a redutibilidade do Ni o que leva a uma grande dispersão desse metal. Além disso, a atividade de hidrogenação de CO<sub>2</sub> do Ru aprimora a atividade/seletividade do catalisador de forma geral.

Le Saché *et al.*, (2020), estudaram catalisadores de Ni e Ru, enriquecidos com Fe em suporte de Cério-zircônio (Ni/CZ, FeNi/CZ, RuNi/CZ e RuFeNi/CZ), para serem utilizados tanto na metanação quanto na reação RWGS. Para a conversão de CO<sub>2</sub> a sequência do melhor catalisador para o menos efetivo foi RuNi/CZ > RuFeNi/CZ > Ni/CZ e FeNi/Cz, isso ocorre em faixas de temperatura de 200-450°C. Em temperaturas mais altas suas conversões de CO<sub>2</sub> são mais próximas. Também observaram que a seletividade para CH<sub>4</sub> do catalisador RuNi/CZ foi o melhor entre os catalisadores, já a seletividade para CO o melhor catalisador foi FeNi/CeZr.

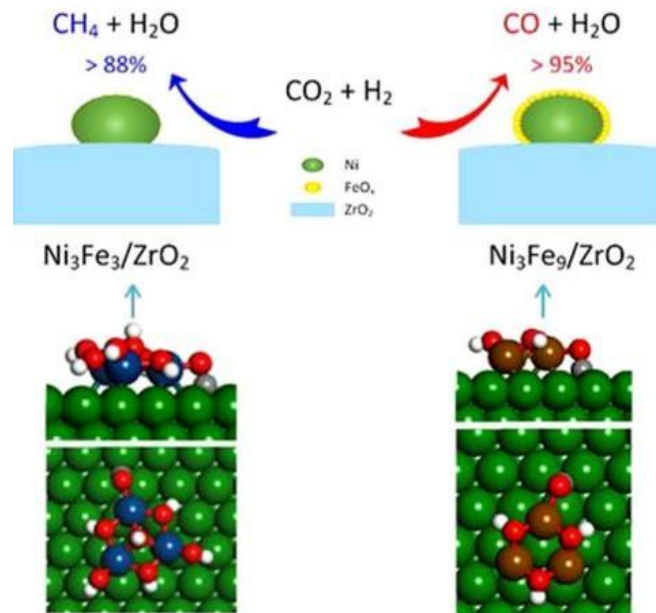
#### 3.4.2.3 Catalisadores de Ferro (Fe)

O ferro é um dos metais mais abundantes e economicamente utilizados e essencial para diversos processos, como síntese de Fischer-Tropsch. Quando comparado com metais nobres sua atividade é inferior, mas possui uma alta estabilidade térmica e baixo custo, na reação RWGS (CHONG *et al.*, 2012). A atividade dos óxidos de ferro provem da existência de diversos estados de ativação do Fe: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO e Fe, que agem como reservatórios de troca de armazenamento de oxigênio. Além disso, catalisadores de Fe mostram suprimir a reação de metanação (LOILAND *et al.*, 2016).

Yan *et al.*, 2019 investigaram a redução do CO<sub>2</sub> utilizando catalisador NiFe/ZrO<sub>2</sub> variando a quantidade de ferro. Quando utilizadas pequenas quantidades de ferro (Ni/Fe > 1) no qual o sítio ativo era o Ni-ZrO<sub>2</sub>, foi produzido mais CH<sub>4</sub> com uma seletividade maior que 88%, quando foi aumentada a quantidades de ferro (Ni/Fe = 1/3) o sítio ativo era o Ni-FeO<sub>x</sub>, que produziu CO com uma seletividade maior que

95%. Pode-se ver um esquema representando a mudança gerada pela adição do Fe na Figura 7.

Figura 7: Diagrama estrutural da reação com NiFe/ZrO<sub>2</sub>.



Fonte: Yan et al., 2019.

Yang *et al.*, 2020 estudaram catalisadores de Fe suportado em CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a RWGS e que foram promovidos com Ni, Cu e Mo (Fe/CeAl, FeMo/CeAl, FeNi/CeAl e FeCu/CeAl). Foi observado que o catalisador monometálico de Fe (Fe/CeAl), e os que foram promovidos com Cu e Mo (FeCu/CeAl e FeMo/CeAl) obtiveram uma alta seletividade para CO, 85-97%, em temperaturas mais baixas 400-500°C, e em temperaturas mais altas cerca de 100% de seletividade. Já, quando o catalisador foi promovido com Ni (FeNi/CeAl) teve uma seletividade de cerca de 30% em temperaturas mais baixas, porém ele foi o catalisador em que houve maior conversão de CO<sub>2</sub>.

#### 3.4.2.5 Suportes catalíticos para a reação RWGS.

Para a resolução do problema de desativação causada pela acidez do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o CeO<sub>2</sub> vem sendo estudado. CeO<sub>2</sub> pode aperfeiçoar as propriedades redox de catalisadores de Ni suportados em Al-Ce-O. Portanto um suporte misto de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>

com grande estabilidade térmica traz, relativamente, uma grande área para uma fase de dispersão ativa ótima e permite a formação de vacâncias de oxigênio na superfície durante a reação catalítica para aperfeiçoar a reação. Além disso, a adição de  $\text{CeO}_2$  em suportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  diminui a acidez total, assim, ajudando a evitar a deposição de carbono (YANG *et al.*, 2018).

Outro óxido metálico que se vem estudado para servir de base para catalisadores de Ni é o  $\text{ZrO}_2$ , devido a sua interação com o componente ativo que muda a distribuição eletrônica. Além disso, ele previne a deposição de carbono e facilita a gaseificação de *coque* pela sua baixa concentração de sítios de Lewis e notável estabilidade. O  $\text{ZrO}_2$  unido com o  $\text{CeO}_2$  tem o potencial de não apenas ter um ótimo desempenho, como o de mitigar a deposição de carbono. Ao mesmo tempo, a capacidade de armazenamento de oxigênio e estabilidade térmica podem ser aperfeiçoadas na solução sólida de Ce-Zr-O (SUN *et al.*, 2018)

Sun et al. (2015) sintetizaram uma série de catalisadores de Ni suportados em Ce-Zr-O (1 wt%, 3 wt%, 5 wt%, 7.8 wt%, 10 wt%). Foi atingida uma conversão de  $\text{CO}_2$  de 49,66% que se manteve estável por 80 horas de reação com o catalisador de 3 wt%. Já a maior seletividade obtida foi 99,65% com o catalisador Ni/Ce-Zr-O 10 wt% a  $750^\circ\text{C}$ . O Ni na superfície do catalisador pode ser considerado como o sítio ativo para a reação RWGS.

A Tabela 1 apresenta um resumo das condições reacionais, além da conversão e seletividade de diversos catalisadores estudados para a RWGS.

Tabela 1: Resumo da conversão e seletividade de diversos catalisadores para a RWGS.

Catalisador	Massa do catalisador (mg)	Proporção $\text{H}_2/\text{C O}_2$	WHSV (mL $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	Temperatura (C)	Pressão (MPa)	Conversão (%)	Seletividade (%)
2%Pt/CeO <sub>2</sub> (Goguetet al., 2004b)	40	4:1	300.000	290	0,1	21,7	~100

Tabela 1: Continuação: Resumo da conversão e seletividade de diversos catalisadores para a RWGS.

1%Ni/CeO <sub>2</sub> (Wang et al.,2013a)	50	1:1	120.000	400	0,1	~4,5	~90
5%Ru/CeO <sub>2</sub> (Panaritiset al., 2018)	50	1:1	120.000	350	0,1	~16	~31
RuNi/CeZr (Sache et al.,2020)	250	4:1	24.000	350	0,1	53	93
FeNi/CeZr (Sache et al.,2020)	250	4:1	24.000	350	0,1	13	60
5%Ru/Sm-CeO <sub>2</sub> (Panaritis et al., 2018)	50	1:1	120.000	350	0,1	~16	~69
3.2%PtCo/CeO <sub>2</sub> (Kattelet al., 2016b)	N/A	2:1	N/A	300	0,1	9,1	92,3
PdNi/CeO <sub>2</sub> (Porosoffet al., 2014)	100	7:1	30.000	300	$1,07 \times 10^{-4}$	2,5	37,5
10%Co/CeO <sub>2</sub> (Wanget al., 2013b)	20	3:1	300.000	300	0,1	3,8	39,4
1%Pt/TiO <sub>2</sub> (Kim et al.,2012b)	500	1:1	12.000	300	0,1	~13	~100
3.2%PtCo/TiO <sub>2</sub> (Kattelet al., 2016b)	N/A	2:1	N/A	300	0,1	8,2	98,8
0.2%Rh/TiO <sub>2</sub> (Matsubuet al., 2015)	15	4:1	40.000	200	0,1	N/A	~14,5
0.1%Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Matsubuet al., 2015)	50	3:1	720.000	400	0,1	~13	~80
1%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Kim et al.,2012b)	500	1.43:1	12.000	300	0,1	~5,8	~100
Ni-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Kharajiet al., 2014)	N/A	1:1	30.000	600	0,1	~35	N/A
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Kharaji et al.,2014)	N/A	1:1	30.000	600	0,1	~15	N/A
Fe-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Kharajiet al., 2013)	5,000	1:1	N/A	400	0,1	~22	~100
Fe/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Kharaji et al.,2013)	5,000	1:1	N/A	400	0,1	~15,5	~100
PtCo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Porosoffand Chen, 2013)	N/A	3:1	N/A	300	$4 \times 10^{-3}$	10	89,4
20%Cu-Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Liuand Liu, 1999)	N/A	1:1	2.000	500	0,1	23,2	75,5
3.2%PtCo/ZrO <sub>2</sub> (Kattel etal.,2016)	N/A	2:1	N/A	300	0,1	7,8	89,5

Tabela 1: Resumo da conversão e seletividade de diversos catalisadores para a RWGS.

0.5%Pd/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MWCNT (Kwak et al., 2013a)	50	3:1	72.000	400	0,1	~20	~100
0.5%Pd/MWCNT (Kwak et al., 2013a)	50	3:1	72.000	400	0,1	0	0
10%Cu-0.3%Fe/SiO <sub>2</sub> (Chen et al., 2004)	20	1:1	120.000	600	0,1	~12	~100
10%Cu/SiO <sub>2</sub> (Chen et al., 2004)	20	1:1	120.000	600	0,1	~8	~100
0.3%Fe/SiO <sub>2</sub> (Chen et al., 2004)	20	1:1	120.000	600	0,1	~2	~100
1%NiO/CeO <sub>2</sub> /SBA-15 (Lu and Kawamoto, 2014)	2,000	1:1	1.500	450	0,1	~2,5	100
ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Zn:Al = 1:2) (Park et al., 2001)	N/A	3:1	15.000	400	0,1	~3,4	~100
2D (δ)-MnO <sub>2</sub> (He et al., 2019)	30	1:1	40.000	850	0,1	50	100
ZnO (Park et al., 2001)	N/A	3:1	15.000	400	0,1	~2,6	~100
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Park et al., 2001)	N/A	3:1	15.000	400	0,1	0	100
1%Cu/β-Mo <sub>2</sub> C (Zhang et al., 2016)	20	2:1	300.000	350	0,1	11	40
7.5%Co-Mo <sub>2</sub> C (Porosoff et al., 2014)	100	2:1	36.000	300	$1.07 \times 10^{-4}$	9,5	~98,1
Mo <sub>2</sub> C (Porosoff et al., 2014)	100	2:1	36.000	300	$1.07 \times 10^{-4}$	8,7	~93,5

Fonte: CHEN et al., 2020.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados na síntese dos catalisadores propostos, assim como a metodologia utilizada nas caracterizações desses catalisadores e nos testes catalíticos.

### 4.1 REAGENTES

Pode-se visualizar através da Tabela 2 os reagentes utilizados para a síntese dos catalisadores.

Tabela 2: Informações sobre os reagentes.

Reagentes	Formula Molecular	Marca	Pureza
Nitrato de Zirconila Hidratada (Branca)	$ZrO(NO_3)_2 \cdot xH_2O$	Sigma - Aldrich	99%
Nitrato Cérico de Amônio	$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	Sigma - Aldrich	$\geq 98,5\%$
Nitrato de Níquel (II) hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma - Aldrich	$\geq 97\%$
Nitrato de Ferro (III) nonohidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	Sigma - Aldrich	$\geq 98\%$
Cloreto de Rutênio (III)	$RuCl_3 \cdot xH_2O$	Sigma - Aldrich	98%
Hidróxido de Amônio	$NH_4OH$	Sigma - Aldrich	28-30%

Fonte: do Autor, 2022

## 4.2 SÍNTESE DOS CATALISADORES.

### 4.2.1 Síntese do Suporte.

O suporte foi sintetizado pelo método da coprecipitação, conforme patente em andamento (Figueira *et al*). O suporte recebeu a denominação de CeZr.

A coprecipitação é a precipitação simultânea de um componente, normalmente solúvel, com um macrocomponente da mesma solução por meio da formação de cristais mistos. Entretanto, o termo pode ser utilizado de uma forma mais geral, não sendo necessário que uma espécie seja solúvel. Em muitos casos, os componentes a serem precipitados são insolúveis sob as condições de precipitação, mas os produtos diferem substancialmente. A coprecipitação é adequada para a geração de componentes catalíticos distribuídos homoganeamente. (NEIMARK; SING; THOMMES, 2008)

### 4.2.2 Síntese dos Catalisadores.

Para o preparo dos catalisadores foi utilizado o método de impregnação a seco, o qual consiste em dissolver o precursor metálico em uma quantidade de água suficiente para que o volume de poros do suporte seja totalmente preenchido.

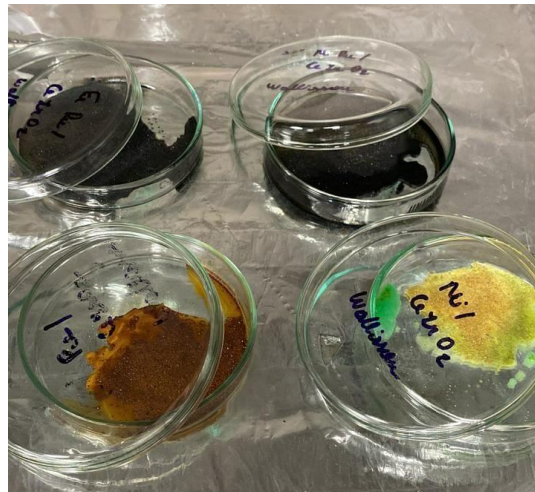
Após o suporte ser calcinado foi feita a impregnação a seco dos metais. Foi pesado 0,160g de Nitrato de Níquel (II) hexahidratado e 0,065g de Cloreto de Rutênio (III), a fim de obter 2% de ambos os metais no catalisador. Cada um foi dissolvido em 1,425mL de água deionizada. Com auxílio de uma pipeta automática foram despejados aos poucos em 1,5g de suporte, que posteriormente foi colocado em estufa para secagem. O catalisador foi denominado 2%NiRu/CeZr. O mesmo foi feito para o catalisador 2%FeRu/CeZr, no qual foram utilizados 0,231g de Nitrato de Ferro (III) nonohidratado e 0,065g de Cloreto de Rutênio (III).

Para os catalisadores monometálicos de Ni e Fe, foram pesados 0,308g de Nitrato de Ferro (III) nonohidratado e 0,213g de Nitrato de Níquel (II) hexahidratado. Cada precursor foi dissolvido em 0,95ml de água deionizada. Com auxílio de uma pipeta, as soluções preparadas foram despejadas aos poucos, em 1g de suporte para cada solução, em seguida foram colocados em estufa para secagem. Os catalisadores foram denominados 4%Ni/CeZr e 4%Fe/CeZr.

Para o catalisador monometálico de Ru foram pesados 0,064g de Cloreto de Rutênio (III) e dissolvidos em 1,425mL de água deionizada e com auxílio de uma pipeta foram despejados aos poucos em 1g de suporte e posteriormente foi deixado em estufa para secagem. O catalisador foi denominado 2%Ru/CeZr.

Todos os catalisadores, 2%Ni2%Ru/CeZr; 2%Fe2%Ru/CeZr; 4%Ni/CeZr e 4%Fe/CeZr e 2% Ru/CeZr, após a secagem em estufa foram calcinados em forno mufla tubular a 500°C por 2 horas com uma rampa de 10°C/min e um fluxo de ar sintético de 50mL/min. A Figura 8 apresenta os catalisadores pós-secagem em estufa.

Figura 8: Catalisadores pós-secagem em estufa.



Fonte: do Autor, 2022.

### 4.3 CARACTERIZAÇÕES.

#### 4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA).

Métodos térmicos são utilizados para a análise e caracterização de sistemas (elementos, compostos ou misturas) através de mudanças físico-químicas em temperaturas elevadas, como função do aumento de temperatura. A análise termogravimétrica (TGA) mede a perda de peso com o aumento da temperatura.

A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento DTG-60H da Shimadzu. Para a análise foi utilizado 4mg de cada amostra, que foi aquecida até uma



temperatura de 1000°C, à uma taxa de 10°C/min, em uma atmosfera de ar sintético com um fluxo de 100mL/min.

#### 4.3.2 Redução à Temperatura Programada De H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>-TPR)

A redução dos metais óxidos (H<sub>2</sub>-TPR) foi realizada em aparelho Micromeritics® AutoChem II *Chemisorption Analyzer* utilizando como gás de redução de 10%Vol H<sub>2</sub>/Ar em tubo de Quartzo de com aumento de temperatura de 40°C a 1000°C, a uma taxa de 10°C/min.

#### 4.3.3 Propriedades Texturais

A área superficial e o volume de poros foram determinados utilizando-se o aparelho Micromeritics® ASAP 2020 PLUS localizado no laboratório de Reciclagem, tratamento de Resíduos e Extração (LAREX) – USP. . . O método foi realizado por fisissorção de N<sub>2</sub> a 77K.

#### 4.3.4 Espectroscopia Raman.

A espectroscopia Raman é uma das principais técnicas utilizadas para detecção de vibração em moléculas. Para a análise foi utilizado um laser de 50mW com comprimento de onda de 532nm, no equipamento Raman RemishawInViaReflex, para fornecer dados de estruturas químicas e formas físicas, e identificar, quantitativamente, substâncias a partir dos padrões espectrais das substâncias na amostra.

#### 4.3.5 Difração de Raios-X (DRX).

As análises foram realizadas em um equipamento Rigaku Miniflex 300/600. O DRX é uma técnica baseada na habilidade dos cristais de difratar os raios-X de forma característica que permita um estudo preciso da estrutura das fases cristalinas (EPP, 2016), além de dar informações estruturais, da composição química, estrutura do cristal, tamanho do cristalito, entre outras informações (MALVERN PANALYTICAL, 2020).

Os espectros foram tomados com ângulos de Bragg ( $2\theta$ ) crescentes de 3 a  $90^\circ$ , com passo de 0,5 grau/min. As fases presentes no material foram identificadas usando o banco de dados ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*.

#### 4.4 TESTES CATALÍTICOS.

A performance dos catalisadores para a reação RWGS foi feita utilizando uma unidade Microactivity-Efficient modelo MAE18163 da PID Eng&TechMicromeritics®, os produtos foram analisados por cromatografia no equipamento (GC) da Shimadzu, modelo Gc2010 Plus. O sistema utilizado para os testes e análise pode ser visto na Figura 9.

Foi utilizado um reator de aço inox de leito fixo e 0,250g dos catalisadores para as reações, com uma velocidade espacial (*weight hourly space velocity*, WHSV) de 24000mL/g<sub>cat</sub>.h.

Inicialmente, o catalisador foi reduzido a  $750^\circ\text{C}$ , utilizando uma mistura com fluxo de 90mL/min de  $\text{N}_2$  e 10mL/min de  $\text{H}_2$ . Em seguida, foi resfriado a  $400^\circ\text{C}$ . Os testes ocorreram numa faixa de temperatura de  $400^\circ\text{C}$  a  $750^\circ\text{C}$ , com variação em  $50^\circ\text{C}$ , em fluxo gasoso de 100mL/min, na proporção 5:1 de  $\text{H}_2:\text{CO}_2$ . As análises dos produtos reacionais foram feitas em quintuplicata através de cromatografia gasosa.

Figura 9: Sistema utilizado para os testes catalíticos.



Fonte: do Autor, 2022.

A análise do desempenho catalítico foi feita através determinando a conversão de CO<sub>2</sub> ( $X_{CO_2}$ ) (Equação 19) (SCHMAL, 2016) e seletividade global (Equação 20) dos reagentes e produtos.

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{F_{CO_2(entrada)} - F_{CO_2(saída)}}{F_{CO_2(entrada)}} \times 100 \quad (19)$$

Em que  $F_{CO_2(entrada)}$  é a vazão volumétrica do reagente na entrada do reator e  $F_{CO_2(saída)}$  é a vazão volumétrica do reagente na saída do reator.

$$S_i(\%) = \frac{F_{i(saída)}}{F_t} \times 100 \quad (20)$$

Sendo  $F_{i(saída)}$  a vazão volumétrica na saída do reator e  $F_t$  a soma das vazões volumétrica dos produtos.

Os testes de redispersão com os catalisadores de Ru foram feitos nas temperaturas 450, 550 e 650°C. Após essa primeira corrida (Corrida 1), ocorreu o resfriamento do catalisador até a temperatura de 450°C e se iniciou a segunda corrida (Corrida 2), até 650°C. Os testes também foram feitos em quintuplicata e foram utilizadas a Equação 17 e Equação 18 para os cálculos da conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade dos produtos.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.

Nesta seção serão apresentados os resultados de caracterização, dos testes catalíticos e a discussão dos resultados.

### 5.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).

A Figura 10 (a - d) apresenta os perfis TGA dos catalisadores sintetizados. É possível observar que os perfis TGA dos catalisadores são qualitativamente parecidos. Os catalisadores apresentaram um pico endotérmico em 30°C que indica perda de umidade, que foi adsorvida pelos materiais a temperatura ambiente (RAHMAN *et al.*, 1995). A Figura 11 apresenta o perfil TGA do catalisador Ru/CeZr.

Figura 10: Perfis de TGA dos catalisadores (a)NiRu/CeZr (b) FeRu/CeZr (c)Ni/CeZr (d)Fe/CeZr.

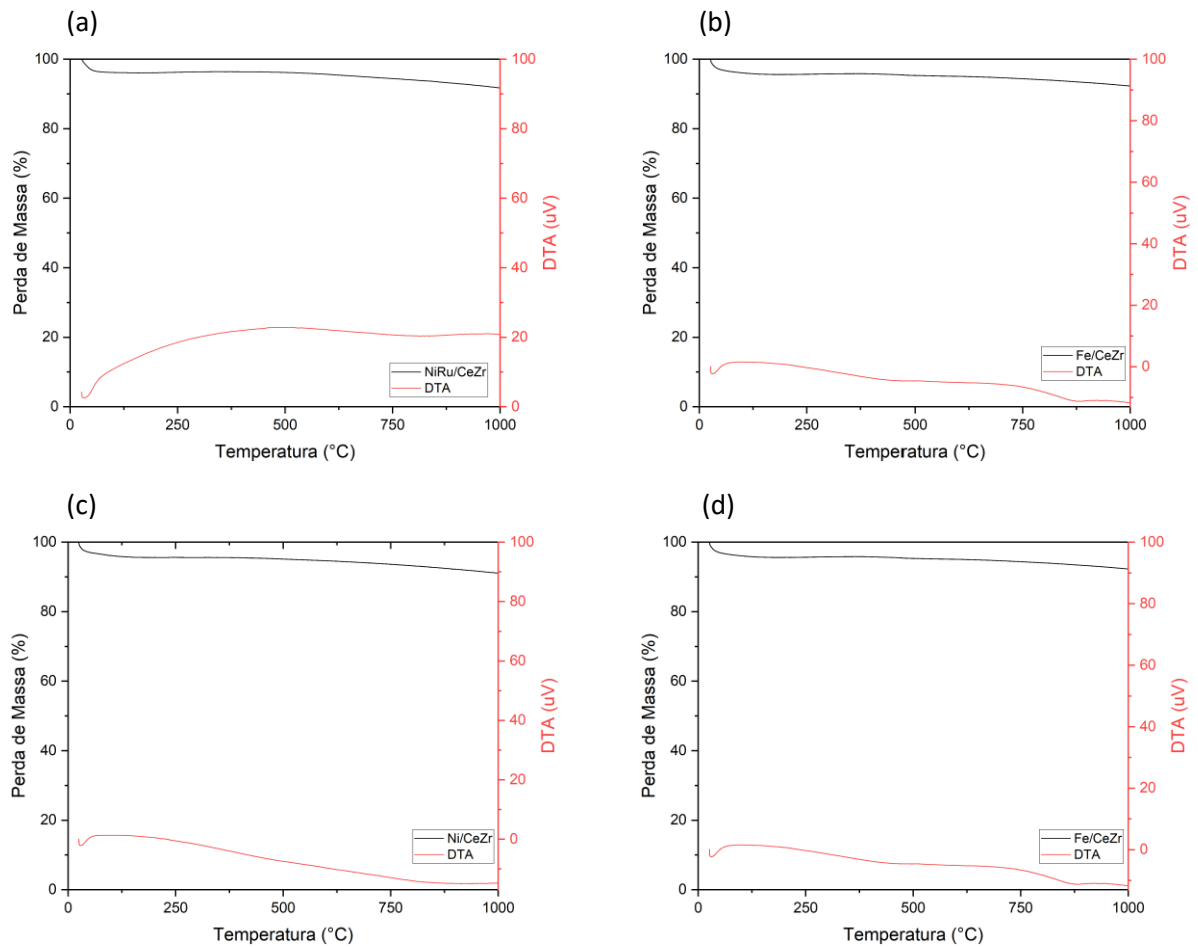
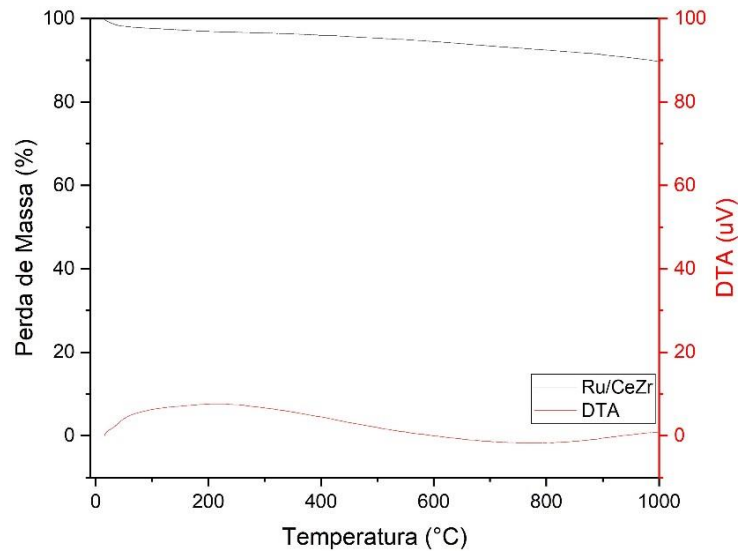


Figura 11: Perfis de TGA do catalisador Ru/CeZr.



Fonte: do Autor, 2022.

A Tabela 3 apresenta a perda total de massa do suporte e dos catalisadores. Observa-se uma perda de massa similar dos catalisadores monometálicos. Já o catalisador Ru/CeZr apresentou maior perda de massa. A perda de massa constante dos catalisadores e a ausência de picos nos DTA, mostra estabilidade térmica dos catalisadores sintetizados.

Tabela 3: Perda de massa do suporte e catalisadores.

Suporte e Catalisadores	Perda de Massa (%)
CeZr	9,56
NiRu/CeZr	8,31
Ni/CeZr	8,98
FeRu/CeZr	7,71
Fe/CeZr	7,77
Ru/CeZr	10,36

Fonte: do Autor, 2022.

## 5.2 PROPRIEDADES TEXTURAIS

As áreas superficiais específicas, tamanhos e volumes dos poros estão listadas na Tabela 4.

Tabela 4: Área superficial BET, Tamanho do poro e volume do poro para os catalisadores.

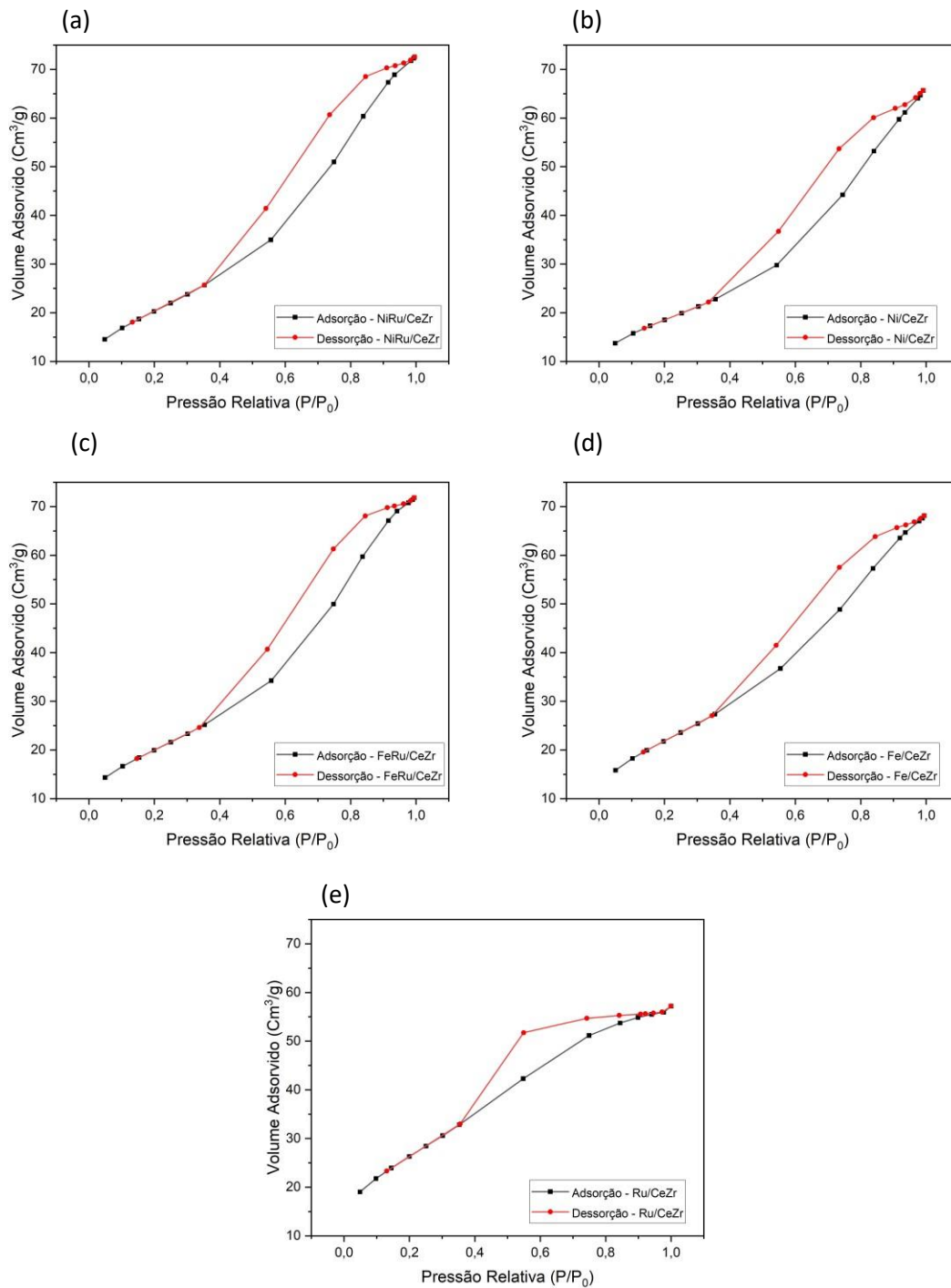
Amostra	BET (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho do Poro (nm)	Volume do poro (cm <sup>3</sup> /g)
NiRu/CeZr	74	6	0,11
Ni/CeZr	66	6	0,10
FeRu/CeZr	73	6	0,11
Fe/CeZr	79	5	0,10
Ru/CeZr	95	3	0,08

Fonte: autor, 2023.

A área superficial variou de 66 a 95 m<sup>2</sup>/g. O tamanho dos poros variou de 3 a 6nm e o volume dos poros entre 0,08 a 0,11. Esses valores indicam que os catalisadores são mesoporosos (ALOTHMAN, 2012; ZHAO; LU; MILLAR, 1996).

As isotermas de adsorção-dessorção dos catalisadores, apresentados na Figura 12, correspondem ao isoterma tipo IV, característico de materiais mesoporosos com histerese tipo H1, que é caracterizado por isotermas quase paralelos e é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme

Figura 12: Isotermas de Adsorção-Dessorção dos catalisadores (a) NiRu/CeZr (b) Ni/CeZr (c) FeRu/CeZr (d) Fe/CeZr (e) Ru/CeZr



Fonte: autor, 2023

### 5.3 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DE H<sub>2</sub> (H<sub>2</sub> - TPR)

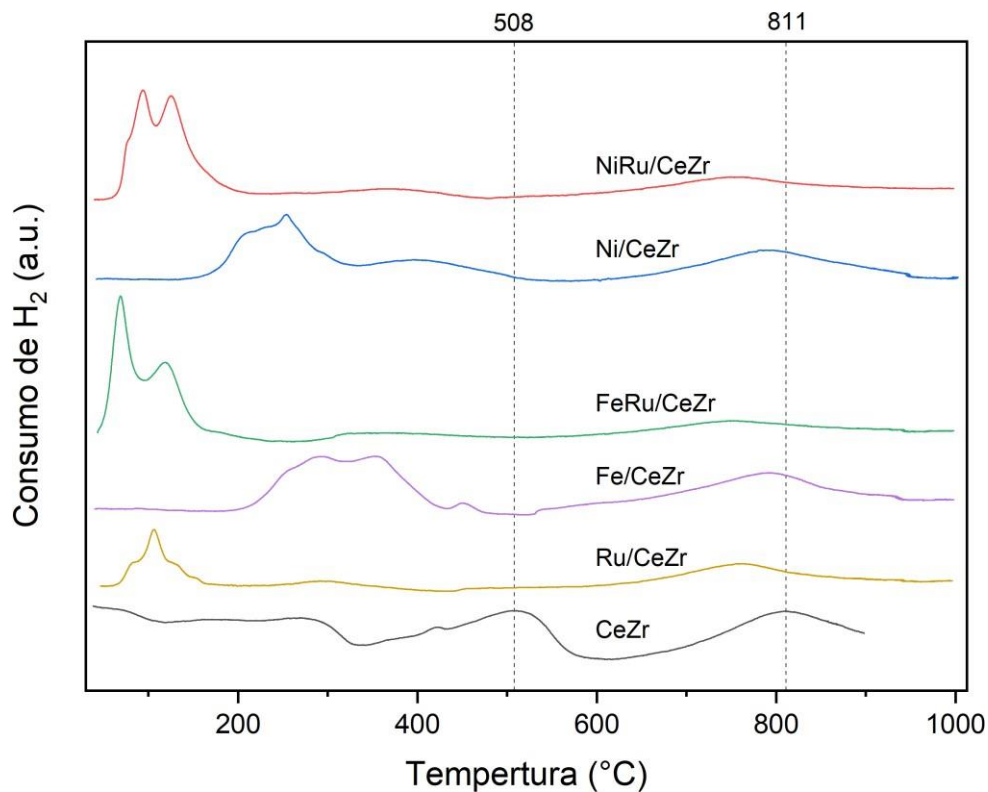
As propriedades redox e interações entre os metais e os catalisadores podem ser observadas através dos resultados de H<sub>2</sub> – TPR exibidos na Figura 13. No Geral, pode-se observar que houve uma diminuição na temperatura de redução ao adicionar os metais ao suporte.

O suporte, CeZr, apresentou dois picos. Um em temperatura mais baixa, cerca de 508°C que pode ser atribuído a redução na superfície e o outro em temperatura mais alta, cerca de 811°C, que pode ser atribuído a redução do cério no “bulk” do catalisador, formando Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (DAMYANOVA; BUENO, 2003; YAMAGUCHI *et al.*, 1981). Ao adicionar os metais ao suporte é possível observar uma diminuição na temperatura de redução do pico de menor temperatura do suporte (Ru/CeZr = 288°C; Fe/CeZr = 298 – 350°C; FeRu/CeZr = 352°C; Ni/CeZr = 401°C e NiRu/CeZr = 367°C). Para o pico de maior temperatura, houve também uma diminuição na temperatura de redução (Ru/CeZr = 759°C; Fe/CeZr = 792°C; FeRu/CeZr = 752°C; Ni/CeZr = 794°C e NiRu/CeZr = 747°C).

Os picos por volta de 200°C e 300°C no catalisador Ni/CeZr podem indicar a redução do de Ni<sup>2+</sup> para Ni<sup>0</sup> e também a redução do oxigênio presente na superfície do suporte devido a interação com o Ni<sup>2+</sup> (WANG *et al.*, 2014). No catalisador Fe/CeZr, os picos em menor temperatura 298 -250°C indicam a redução dos óxidos de Ferros ocorrendo em mais de dois estágios separados (LE SACHÉ *et al.*, 2020)

Os catalisadores que contêm Ru em sua composição apresentaram picos em temperaturas mais baixas. Os catalisadores FeRu/CeZr e NiRu/CeZr apresentaram dois picos bem definidos, que são atribuídos ao rutênio que vai de Ru<sup>4+</sup> para Ru<sup>0</sup> em dois passos, indicando que sua interação com o suporte leva a vários estados de oxidação. Já o catalisador Ru/CeZr apresentou picos, que indicam a mudança de forma do Ru diretamente de Ru<sup>4+</sup> para Ru<sup>0</sup>, sem a formação de intermediários, como Ru<sup>3+</sup> ou Ru<sup>2+</sup> (HOSOKAWA *et al.*, 2003).



Figura 13: H<sub>2</sub> – TPR dos catalisadores e suporte

Fonte: autor, 2023

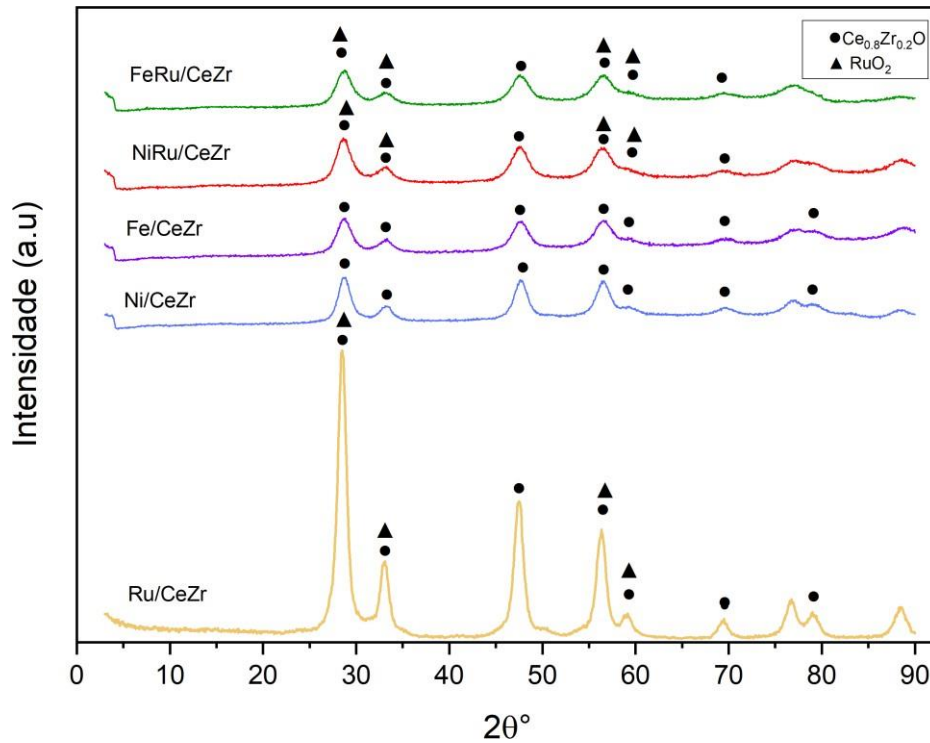
#### 5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).

A Figura 14 mostra os padrões DRX dos catalisadores. Para a identificação da estrutura cristalina dos catalisadores foi utilizada a base de estruturas cristalinas ICSD – *Inorganic Crystal Structure Database*. Inicialmente, foi identificada a formação do óxido de cério-zircônio, de fórmula  $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  (*Collection Code* 183868), sua estrutura se sobressaiu em todos os catalisadores devido a quantidade de suporte presente nos catalisadores. Notou-se também que o material tem uma estrutura cristalina e está na fase cúbica de fluorita (JIMENEZ *et al.*, 2011).

Também, verificou-se uma possível formação de Óxido de Rutênio (IV) de fórmula  $RuO_2$  (*Collection Code* 142339), na estrutura dos catalisadores. Alguns picos característicos do  $RuO_2$  ( $2\theta^\circ = 28,1; 35,1$  e  $54,4$ ) são muito próximos aos do

$\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ , o que dificultou a identificação, porém ao observar os picos de  $2\theta^\circ = 59,6$  e  $79,0$  em todos os catalisadores (BURNETT *et al.*, 2020).

Figura 14: DRX dos catalisadores.

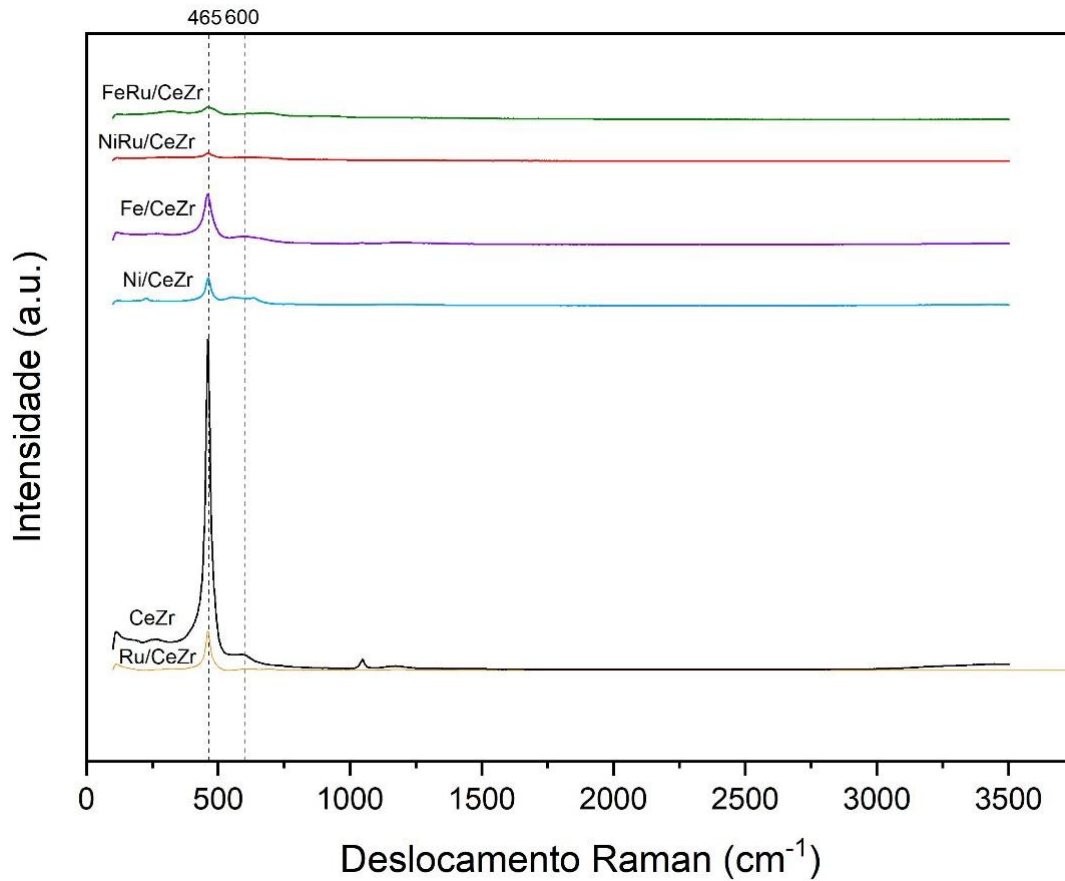


Fonte: do Autor, 2022.

## 5.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Figura 15 mostra o espectro Raman das amostras. O pico observado em  $465\text{ cm}^{-1}$  corresponde à estrutura cúbica de fluorita do  $\text{CeO}_2$ , que pode ser considerada como um alongamento simétrico M-O (M=Zr, Ce). O pico observado em  $600\text{ cm}^{-1}$  representa o  $\text{ZrO}_2$ , confirmando a presença de fases monocíclicas e tetragonais (SHANMUGA PRIYA; SOMAYAJI; KANAGARAJ, 2013).

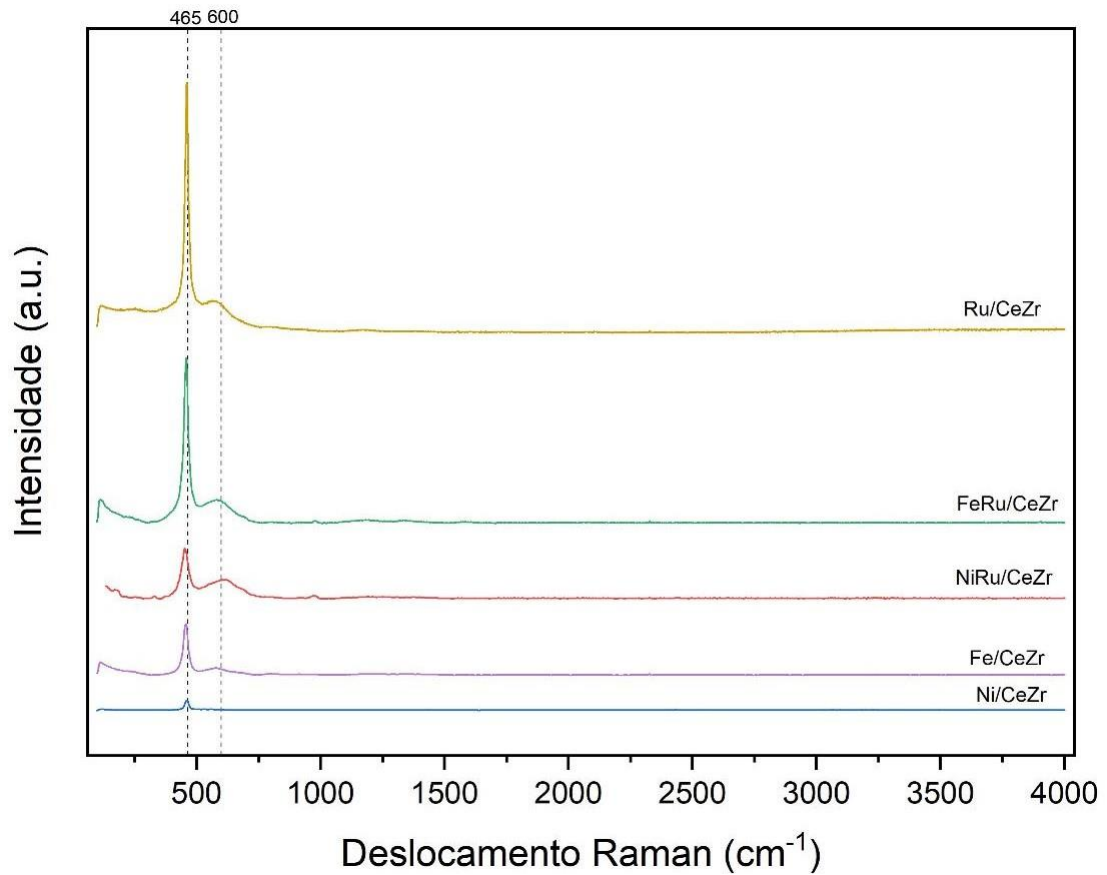
Figura 15: Espectroscopia Raman do suporte e catalisadores.



Fonte: do Autor, 2022.

Como forma de monitoramento de mudanças estruturais, foi feita a Espectroscopia RAMAN dos catalisadores pós-reação. A Figura 16 mostra que não houve deslocamento dos picos observados em 465 e 600 cm<sup>-1</sup>, quando comparada com a Figura 15, podendo indicar que não houve variação na estrutura desses materiais.

Figura 16: Espectroscopia Raman dos catalisadores pós-reação.

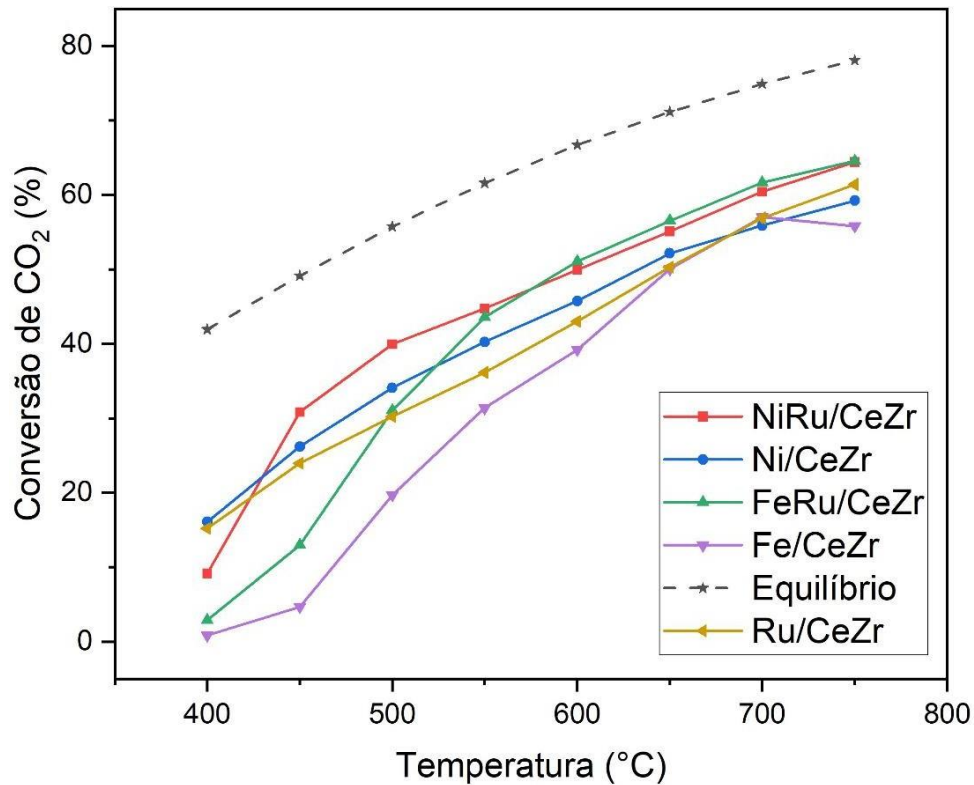


Fonte: do Autor, 2022.

## 5.6 TESTES CATALÍTICOS.

A performance dos catalisadores sintetizados para a RWGS é mostrada em relação a conversão de  $\text{CO}_2$  e equilíbrio da reação (GHODOOSI; KHOSRAVI-NIKOU; SHARIATI, 2017; REDDY; SMIRNIOTIS, 2015) (Figura 17) e das seletividades para CO e  $\text{CH}_4$  (Figura 19a e Figura 19b, respectivamente). Em função da temperatura de 400 a 750°C.

Figura 17: Conversão de CO<sub>2</sub> para todos os catalisadores em função da temperatura.



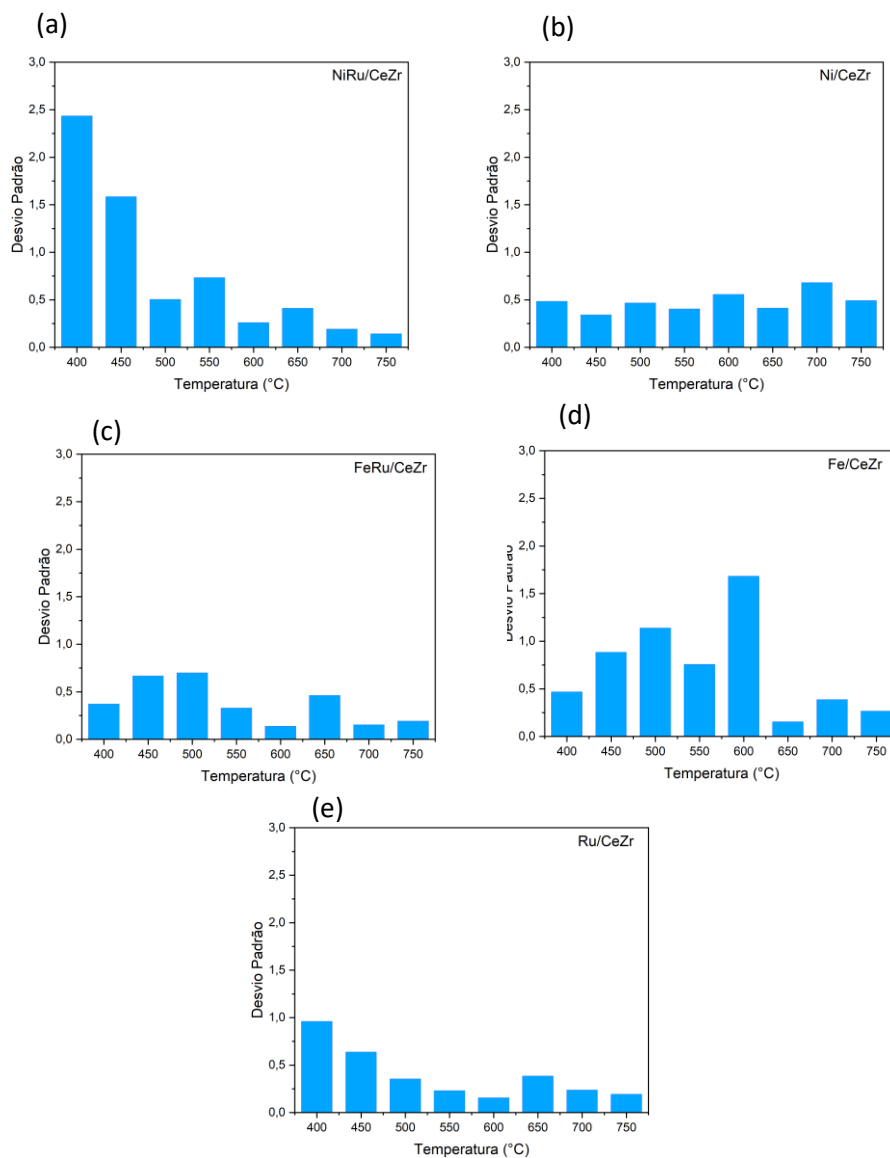
Fonte: do Autor, 2022.

É possível observar que acima de 700°C as conversões de CO<sub>2</sub> de todos os catalisadores são próximas, já esperado devido à natureza endotérmica da reação.

Também se verificou que com a adição do Ru aos catalisadores NiRu/CeZr e FeRu/CeZr houve um aumento na conversão de CO<sub>2</sub>. Esse efeito ocorre devido ao Ru aprimorar a conversão do CO<sub>2</sub>, principalmente em faixas que favorecem a metanação, até 450°C, desde que o Ru é efetivo para a dissociação/adsorção do H<sub>2</sub> (QUINDIMIL *et al.*, 2020). Já o catalisador Ru/CeZr demonstrou um desempenho próximo ao catalisador Ni/CeZr e melhor que o catalisador Fe/CeZr.

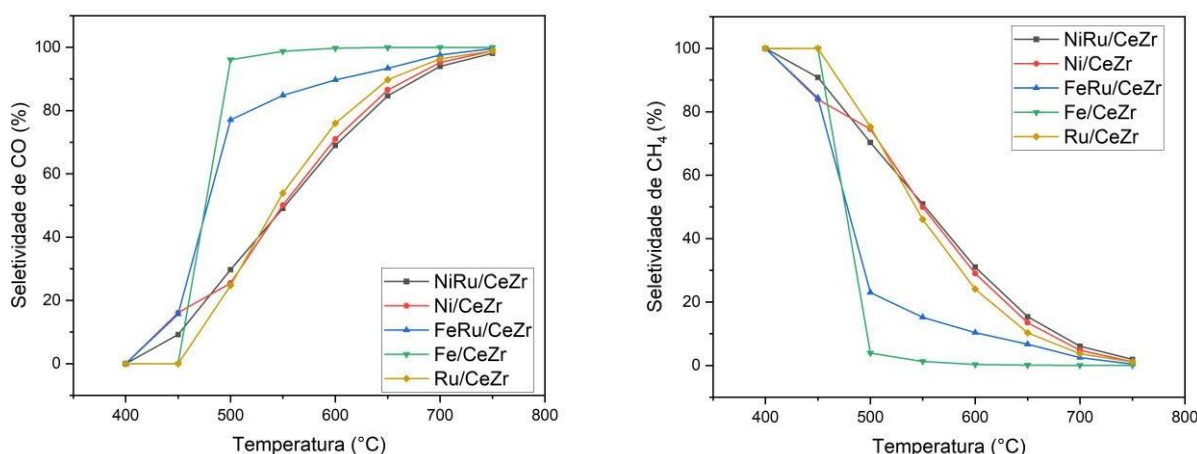
A figura 18 (a – e) exibe os Desvios Padrões de cada quintuplicada de reações em cada uma das temperaturas estudadas, para todos os catalisadores. Observa-se que, quando os desvios padrões são comparados entre si (em cada catalisador), apresentam comportamento semelhante. Apenas no catalisador NiRu/CeZr, nas temperaturas 400°C e 450°C, o desvio padrão apresenta um valor mais distinto que os Desvios Padrões nas outras temperaturas, apesar disso não aparenta existir *outliers* (ponto fora dos parâmetros normais) nas reações nessas temperaturas.

Figura 18: Desvio Padrão dos testes catalíticos dos catalisadores em cada temperatura (a) NiRu/CeZr (b) Ni/CeZr (c) FeRu/CeZr (d) Fe/CeZr (e) Ru/CeZr



Para a seletividade para CO (Figura 19a) foi observado que o catalisador monometálico de ferro (Fe/CeZr) teve o melhor desempenho. A seletividade para CH<sub>4</sub> (Figura 19b), mostra os catalisadores NiRu/CeZr e Ni/CeZr apresentaram comportamento semelhante, exceto na temperatura de 450°C, em que o catalisador NiRu/CeZr se destacou. O Fe e Ru possuem baixa energia de ativação para a dissociação do CO<sub>2</sub>, tanto sozinhos como em composições bimetálicas (KO, KIM, HAN, 2016). A presença de óxidos de ferro enfraquece a força de ligação entre os catalisadores e o CO, o que facilita sua dessorção, assim impedindo a continuidade da metanação (WINTER *et al.*, 2018).

Figura 19: (a) seletividade para CO e (b) seletividade para CH<sub>4</sub> de todos os catalisadores em função da temperatura.



Fonte: do Autor, 2022.

Os catalisadores NiRu/CeZr, Ni/CeZr e FeRu/CeZr apresentaram a formação de Etano (Equação 21 (MUETTERTIES; STEIN, 1979)) em pequena quantidade, em baixas temperaturas. A quantidade produzida foi tão baixa, que os cálculos de rendimento apresentam um valor aproximado de 0%. O catalisador Fe/CeZr apresentou maiores valores que os outros catalisadores, na produção de Etano, como pode ser observado na Tabela 5, além disso foi o único a produzir Eteno (equação 22 (MUETTERTIES; STEIN, 1979)), mas seus valores de rendimento são aproximadamente 0%. Já o catalisador Ru/CeZr não apresentou produção de Etano nem Eteno.

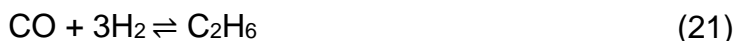


Tabela 5: Rendimento de Etano do catalisador Fe/CeZr

Temperatura (°C)	Rendimento (%)
400	0,013
450	0,001

Fonte: autor, 2023.

A Tabela 6 apresenta comparação entre os catalisadores deste trabalho com outros propostos na literatura. Os catalisadores de Le Saché *et al.*, são semelhantes, em estrutura, aos apresentados neste trabalho. Se observa na temperatura de 700°C, que eles obtiveram conversões mais altas que as mostradas neste estudo. Elas variaram de 71-72% enquanto que, neste trabalho, as conversões variaram de 55,9-61,6%. Já para seletividade, os catalisadores deste texto apresentaram maior valor, variando entre 93,9-99,9%, enquanto que os catalisadores de Le Saché *et al.*, demonstraram uma seletividade por volta de 91%.

Pode-se observar que os catalisadores de Yang *et al.*, apresentam conversão maior que os catalisadores presentes nesse trabalho (exceto FeMo/CeAl, que apresentou uma conversão menor, aproximadamente 50%), já para seletividade ambos trabalhos apresentaram valores próximos.

Essas comparações mostram um comportamento semelhante entre os catalisadores desse trabalho e os presentes na literatura em alta temperatura.

Quando se compra os catalisadores na temperatura de 400°C, os catalisadores desse trabalho apresentaram conversões baixas (0,8-16,1%) e seletividade nula. Os catalisadores de Le Saché *et al.*, apresentaram conversões de 35–60% e seletividade de 9-35%. Já Yang *et al.*, apresentaram conversões de 11-35% e seletividades muito altas variando de 85-99% (exceto pelo catalisador FeNi/CeAl, que apresentou seletividade de 30%). Isso mostra que os catalisadores apresentam comportamento mais distinto em temperatura mais baixa.



Tabela 6: Comparação entre os catalisadores deste trabalho e outros presentes na literatura.

Catalisador	Temperatura (°C)	Proporção H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub>	Conversão de CO <sub>2</sub> (%)	Seletividade de CO (%)	WSHV	Referência
NiRu/CeZr	700	5:1	60,4	93,9	24000	
Ni/CeZr	700	5:1	55,9	95,2	24000	
FeRu/CeZr	700	5:1	61,6	97,5	24000	Este Trabalho
Fe/CeZr	700	5:1	57,0	99,9	24000	
Ru/CeZr	700	5:1	56,9	96,3	24000	
RuNi/CZ	700	4:1	72	91	24000	
FeNi/CZ	700	4:1	71	91	24000	Le Saché <i>et al.</i> ,
Ni/CZ	700	4:1	~72	~91	24000	2020
RuFeNi/CZ	700	4:1	~72	~91	24000	
Fe/CeAl	700	4:1	~70	~100	30000	
FeMo/CeAl	700	4:1	~50	~100	30000	Yang <i>et al.</i> , 2020
FeNi/CeAl	700	4:1	~70	~95	30000	
FeCu/CeAl	700	4:1	~70	~100	30000	
NiRu/CeZr	400	5:1	9,2	0	24000	
Ni/CeZr	400	5:1	16,1	0	24000	
FeRu/CeZr	400	5:1	2,8	0	24000	Este Trabalho
Fe/CeZr	400	5:1	0,8	0	24000	
Ru/CeZr	400	5:1	15,2	0	24000	
RuNi/CZ	400	4:1	~60	~9	24000	
FeNi/CZ	400	4:1	~35	~35	24000	Le Saché <i>et al.</i> ,
Ni/CZ	400	4:1	~50	~15	24000	2020
RuFeNi/CZ	400	4:1	~57	~15	24000	
Fe/CeAl	400	4:1	~20	~85	30000	
FeMo/CeAl	400	4:1	~11	~99	30000	Yang <i>et al.</i> , 2020
FeNi/CeAl	400	4:1	~35	~30	30000	
FeCu/CeAl	400	4:1	~25	~99	30000	

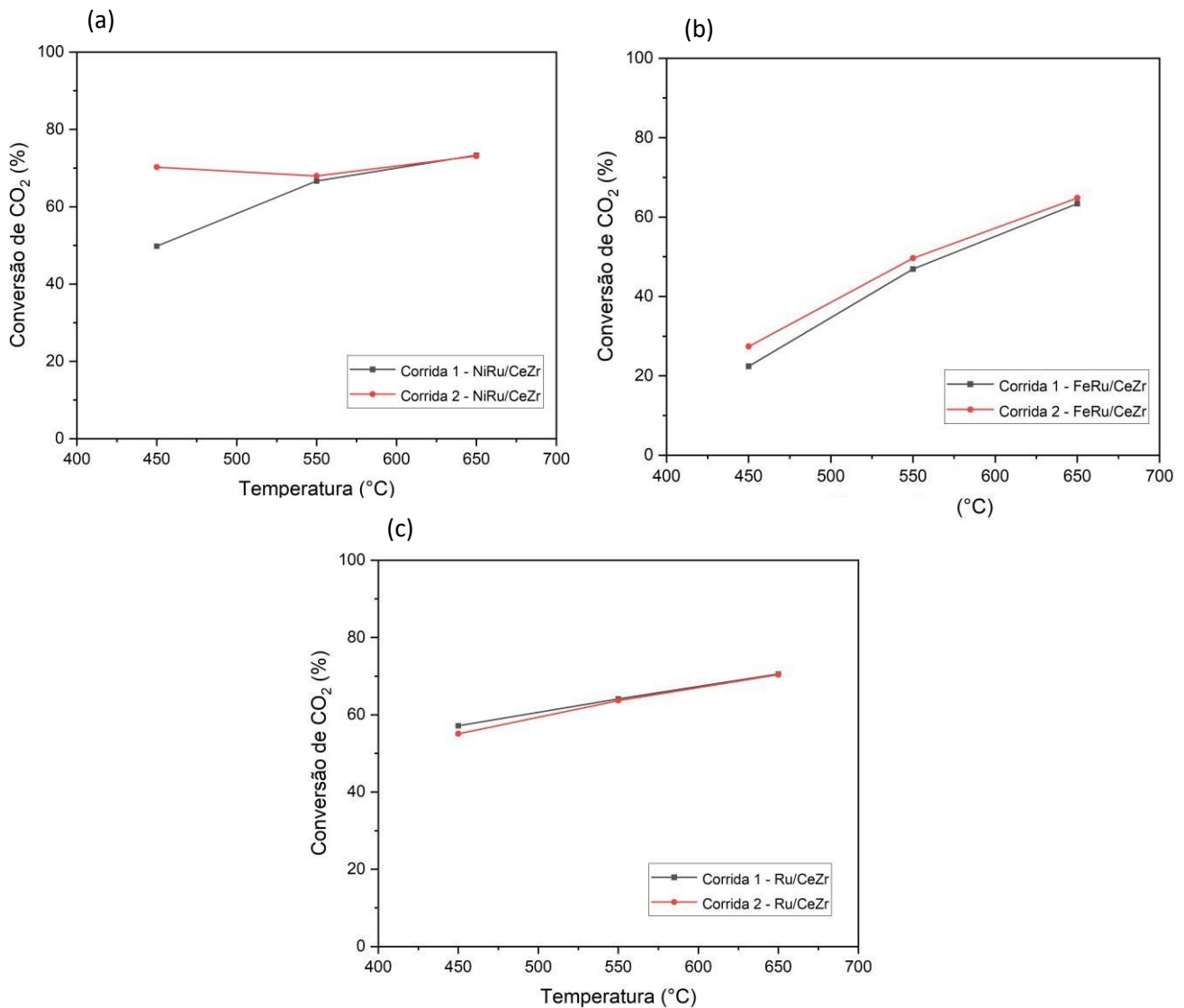
Fonte: autor, 2023.

Os testes de redispersão dos catalisadores que contêm Ru foram realizados sem pré-tratamento dos catalisadores, a fim de verificar o efeito de reações sequenciais na dispersão do Ru presente nos catalisadores. Isso foi avaliado através

da mudança de seletividade, de  $\text{CH}_4$  para  $\text{CO}$ , dos catalisadores (AITBEKOVA *et al.*, 2018).

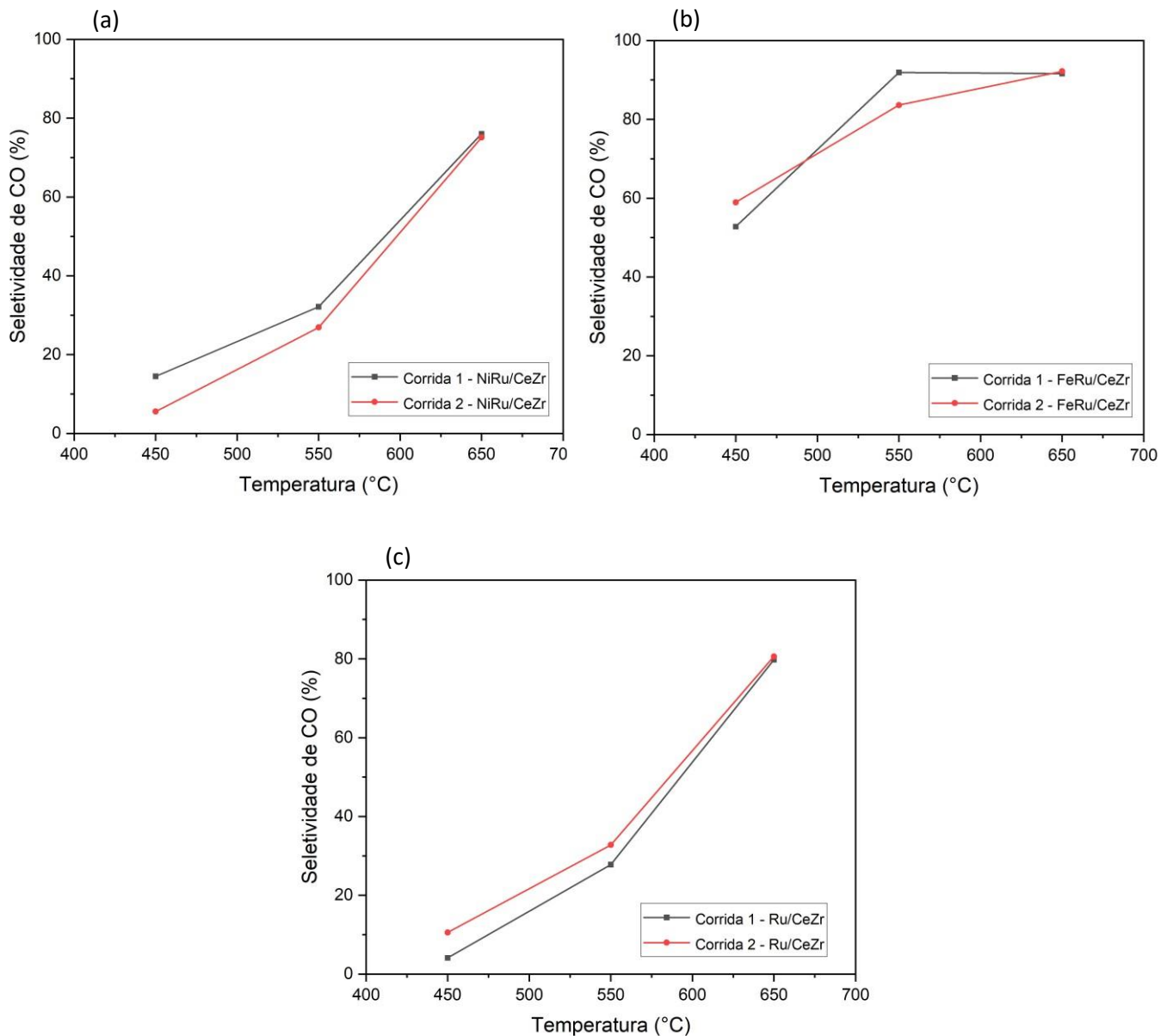
A Figura 20 apresenta os testes de redispersão de Ru para conversão de  $\text{CO}_2$  nos catalisadores NiRu/CeZr, FeRu/CeZr e Ru/CeZr. No catalisador NiRu/CeZr houve um grande aumento na conversão de  $\text{CO}_2$  a  $450^\circ\text{C}$ , e à medida que a temperatura cresce, os valores de conversão vão se igualando. O catalisador FeRu/CeZr mostra um aumento na conversão em  $450^\circ\text{C}$ , que decresce levemente conforme o aumento de temperatura. Já o catalisador Ru/CeZr não melhorou a conversão de  $\text{CO}_2$ , após redispersão

Figura 20: Testes de redispersão de Ru para conversão de  $\text{CO}_2$  para os catalisadores (a) NiRu/CeZr (b) FeRu/CeZr e (c) Ru/CeZr.



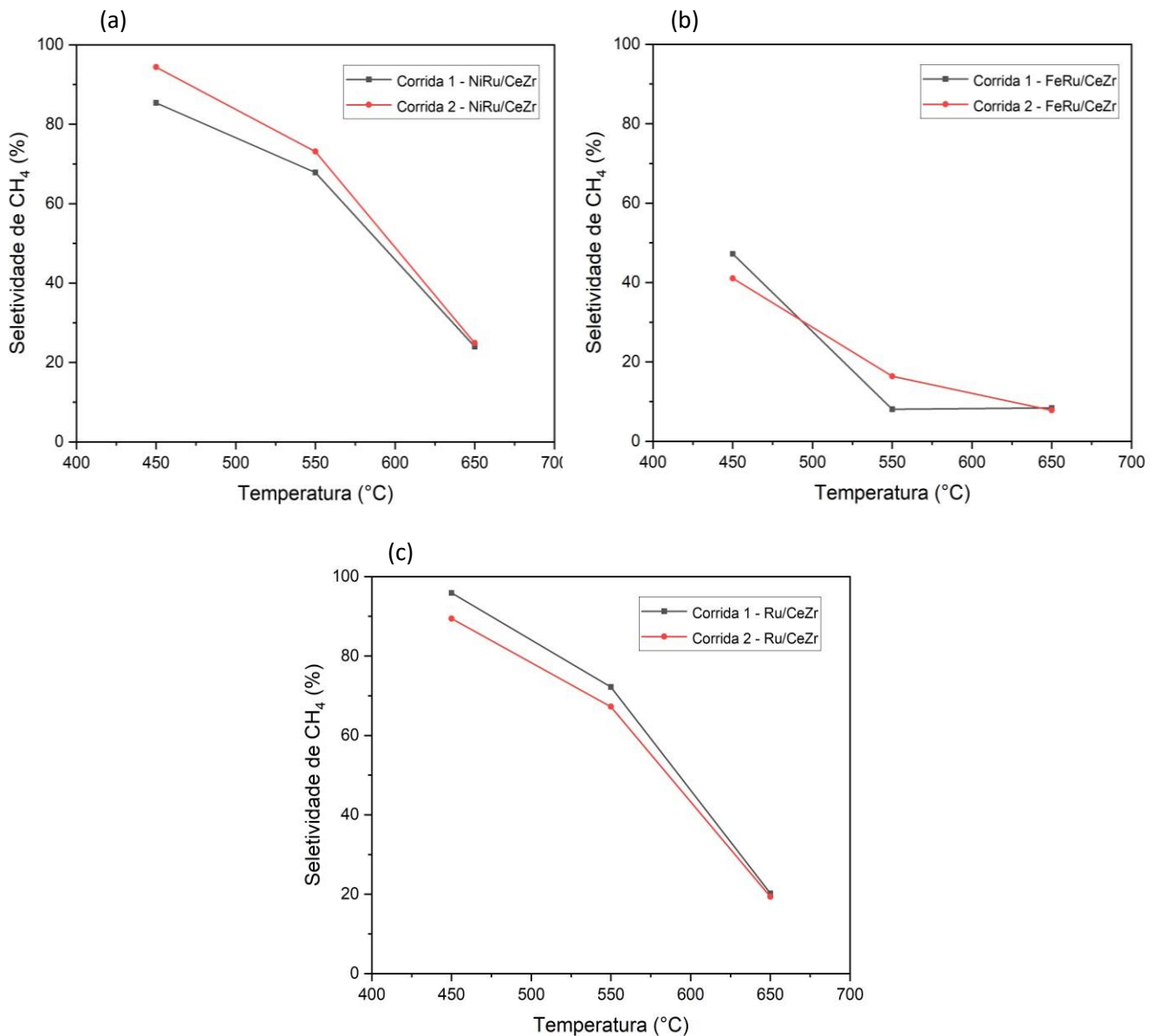
A Figura 21 mostra a seletividade para CO dos catalisadores no processo de redispersão de Ru. No catalisador NiRu/CeZr houve uma redução da seletividade de CO, principalmente em temperaturas mais baixas. No catalisador FeRu/CeZr observou-se um aumento apenas em temperaturas mais baixas e no catalisador Ru/CeZr houve aumento da seletividade para CO em toda a faixa de temperatura, sendo maior em temperaturas mais baixas.

Figura 21: Testes de redispersão de Ru para seletividade para CO para os catalisadores (a) NiRu/CeZr (b) FeRu/CeZr e (c) Ru/CeZr.



Já na seletividade de  $\text{CH}_4$ , ocorreu o oposto da seletividade para  $\text{CO}$ , como mostra a Figura 22. A seletividade de  $\text{CH}_4$  para o catalisador  $\text{NiRu/CeZr}$  aumentou em toda a faixa de temperatura, enquanto que para o  $\text{FeRu/CeZr}$  aumentou em temperaturas mais baixas, e para o catalisador  $\text{Ru/CeZr}$  diminuiu em toda a faixa de temperatura.

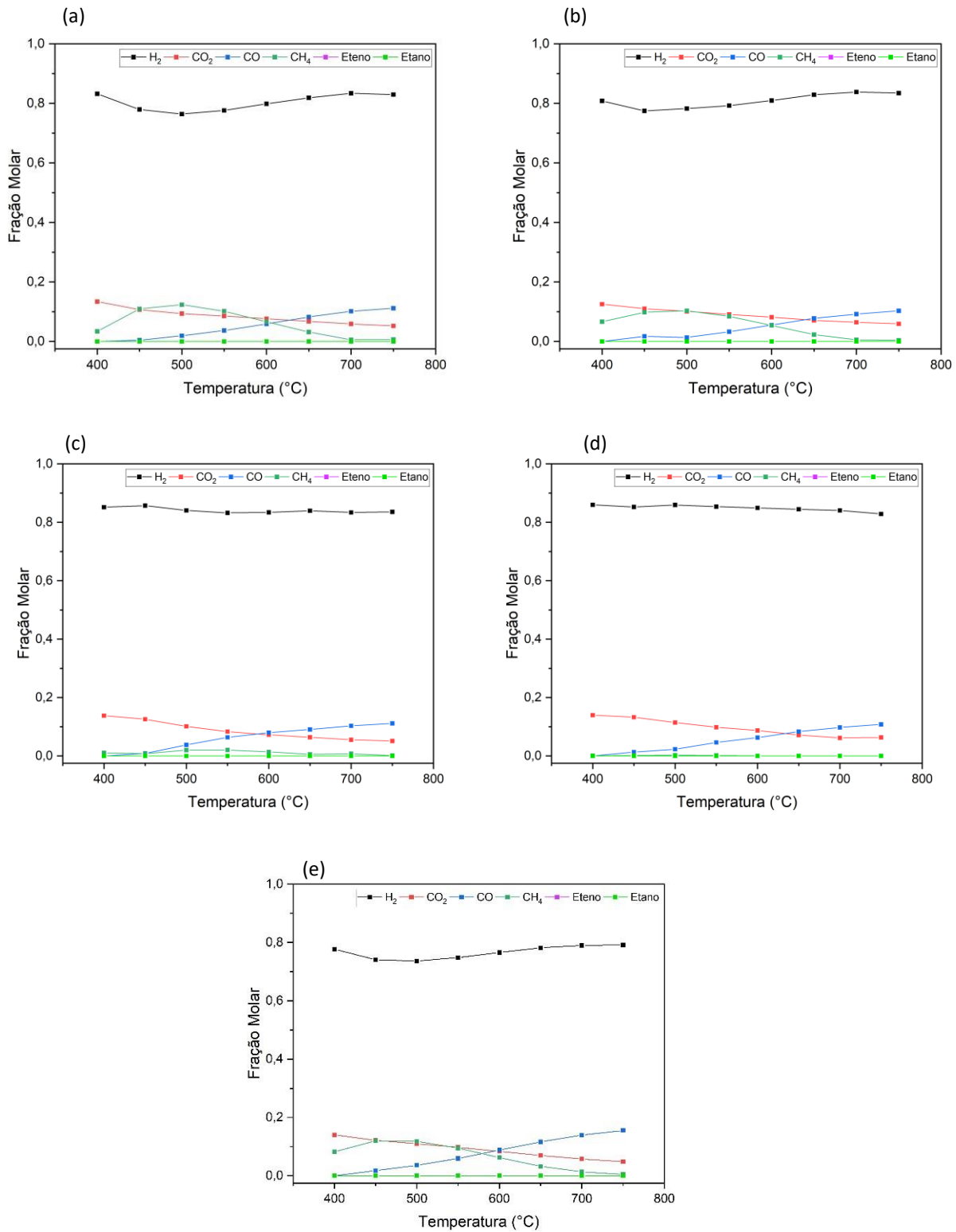
Figura 22: Testes de redispersão de Ru para seletividade para  $\text{CH}_4$  para os catalisadores (a)  $\text{NiRu/CeZr}$  (b)  $\text{FeRu/CeZr}$  e (c)  $\text{Ru/CeZr}$ .



A Figura 23a mostra a fração molar dos produtos do catalisador NiRu/CeZr em função da temperatura e a Figura 23b mostra a fração molar dos produtos do catalisador Ni/CeZr. Observou-se uma alta fração molar de H<sub>2</sub> em ambas as figuras, isso ocorreu devido ao excesso de H<sub>2</sub> utilizado como reagente. Também se verificou um maior consumo de H<sub>2</sub> em temperaturas mais baixas, isso ocorre devido à alta afinidade de adsorção de H<sub>2</sub> do Ni em baixas temperaturas (BENTON; WHITE, 1930). Nesta faixa de temperatura os catalisadores desse trabalho que contêm Ni têm maior conversão de CO<sub>2</sub> e maior seletividade para CH<sub>4</sub>. A Figura 23e mostra um comportamento parecido com as duas citadas acima.

A Figura 24c mostra a fração molar dos produtos do catalisador FeRu/CeZr em função da temperatura e a Figura 23d mostra a fração molar dos produtos do catalisador Fe/CeZr. A fração molar do H<sub>2</sub> se manteve, de certa forma, mais constante em ambos os catalisadores. À medida que a quantidade de CO<sub>2</sub> diminuiu mais CO foi formado e quase não houve produção de CH<sub>4</sub>.

Figura 23: Frações molares pela temperatura do catalisador (a) NiRu/CeZr (b) Ni/CeZr (c) FeRu/CeZr (d) Fe/CeZr (e) Ru/CeZr



Fonte: do Autor, 2022.

## 6 CONCLUSÕES

Através das caracterizações dos catalisadores foi possível verificar seu comportamento e estrutura. A TGA mostrou que os catalisadores perderam uma baixa porcentagem de massa com o aumento da temperatura. O DRX mostrou que houve a formação do óxido de cério-zircônio ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ ), possivelmente a formação, também, do óxido de rutênio (IV) ( $\text{RuO}_2$ ) e que os metais apresentaram boa dispersão na superfície dos catalisadores. Com a Espectroscopia Raman foi possível observar as estruturas dos óxidos que se formaram, estrutura cúbica fluorita do  $\text{CeO}_2$  e fases monocíclicas e tetragonais do  $\text{ZrO}_2$ . Através do método BET, foi possível concluir que os catalisadores são materiais mesoporosos e a  $\text{H}_2$ -TPR mostrou as propriedades de redução e interação dos metais nos catalisadores. Os resultados das caracterizações foram compatíveis com os descritos na literatura.

Com relação aos testes catalíticos, observa-se que após a adição de Ru aos catalisadores monometálicos, houve um aumento de conversão de  $\text{CO}_2$  devido ao Ru ser efetivo para dissociação/adsorção de  $\text{H}_2$ . O catalisador NiRu/CeZr apresentou a maior conversão entre os catalisadores sintetizados, em temperaturas mais baixas, exceto na temperatura de  $400^\circ\text{C}$  na qual o catalisador Ni/CeZr se destacou. Já em temperaturas mais altas o catalisador FeRu/CeZr apresentou maior conversão, mas valores bem próximos ao NiRu/CeZr. Já para a seletividade para CO, o catalisador Fe/CeZr foi o mais ativo, seguido do FeRu/CeZr, algo já esperado devido à alta seletividade para Fe para CO em temperaturas mais baixas e seletividade para  $\text{CH}_4$  nessas temperaturas, por parte do Ru. Para os testes de redispersão, não foram obtidos resultados satisfatórios, principalmente, no aumento de seletividade para CO, foco desses testes. Esses resultados podem indicar que não houve a redispersão do Ru nos catalisadores, após a primeira corrida reacional.

## Referências

AITBEKOVA, A.; WU, L.; WRASMAN, C. J.; BOUBNOV, A.; HOFFMAN, A. S.; GOODMAN, E. D.; BARE, S. R.; CARGNELLO, M. Low-Temperature Restructuring of CeO<sub>2</sub>-Supported Ru Nanoparticles Determines Selectivity in CO<sub>2</sub> Catalytic Reduction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 42, p. 13736–13745, 2018.

AJAYI, T.; GOMES, J. S.; BERA, A. A review of CO<sub>2</sub> storage in geological formations emphasizing modeling, monitoring and capacity estimation approaches. **Petroleum Science**, v. 16, n. 5, p. 1028–1063, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12182-019-0340-8>>.

ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, n. 12, p. 2874–2902, 2012.

AMPELLI, C.; PERATHONER, S.; CENTI, G. <div xmlns="http://www.w3.org/1999/xhtml">CO<sub>2</sub> utilization: an enabling element to move to a resource- and energy-efficient chemical and fuel production</div>.

**Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 373, n. 2037, 2015. Disponível em: <<http://rsta.royalsocietypublishing.org/content/373/2037/20140177.abstract>>.

AYDIN, G.; KARAKURT, I.; AYDINER, K. Evaluation of geologic storage options of CO<sub>2</sub>: Applicability, cost, storage capacity and safety. **Energy Policy**, v. 38, n. 9, p. 5072–5080, 2010.

BENTON, A. F.; WHITE, T. A. ADSORPTION OF HYDROGEN BY NICKEL AT LOW TEMPERATURES 1. **Journal of the American Chemical Society**, v. 52, n. 6, p. 2325–2336, 1 jun. 1930. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01369a020>>.

BUI, M.; ADJIMAN, C. S.; BARDOW, A.; ANTHONY, E. J.; BOSTON, A.; BROWN, S.; FENNEL, P. S.; FUSS, S.; GALINDO, A.; HACKETT, L. A.; HALLETT, J. P.; HERZOG, H. J.; JACKSON, G.; KEMPER, J.; KREVER, S.; MAITLAND, G. C.; MATUSZEWSKI, M.; METCALFE, I. S.; PETIT, C.; PUXTY, G.; REIMER, J.; REINER, D. M.; RUBIN, E. S.; SCOTT, S. A.; SHAH, N.; SMIT, B.; TRUSLER, J. P. M.; WEBLEY, P.; WILCOX, J.; MAC DOWELL, N. Carbon capture and storage



(CCS): The way forward. **Energy and Environmental Science**, v. 11, n. 5, p. 1062–1176, 2018.

BURNETT, D. L.; PETRUCCO, E.; RIGG, K. M.; ZALITIS, C. M.; LOK, J. G.; KASHTIBAN, R. J.; LEES, M. R.; SHARMAN, J. D. B.; WALTON, R. I. (M,Ru)O<sub>2</sub>(M = Mg, Zn, Cu, Ni, Co) Rutilos and Their Use as Oxygen Evolution Electrocatalysts in Membrane Electrode Assemblies under Acidic Conditions. **Chemistry of Materials**, v. 32, n. 14, p. 6150–6160, 2020.

CAPODAGLIO, A. G.; BOLOGNESI, S. **Ecofuel feedstocks and their prospects**. [s.l.] Elsevier Ltd., 2019. 15–51 p.

CHEN, X.; CHEN, Y.; SONG, C.; JI, P.; WANG, N.; WANG, W.; CUI, L. Recent Advances in Supported Metal Catalysts and Oxide Catalysts for the Reverse Water-Gas Shift Reaction. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, n. August, p. 1–21, 2020.

DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C. Effect of CeO<sub>2</sub> loading on the surface and catalytic behaviors of CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Pt catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 253, n. 1, p. 135–150, 2003.

DENG, L.; AI, X.; XIE, F.; ZHOU, G. Efficient Ni-based catalysts for low-temperature reverse water-gas shift (RWGS) reaction. **Chemistry - An Asian Journal**, p. 1–11, 2021.

FRIEDLINGSTEIN, P.; JONES, M. W.; SULLIVAN, M. O.; ANDREW, R. M.; BAKKER, D. C. E.; HAUCK, J.; QUÉRÉ, C. Le; PETERS, G. P.; PETERS, W. Global Carbon Budget 2021. p. 1917–2005, 2022.

FRONTERA, P.; MACARIO, A.; FERRARO, M.; ANTONUCCI, P.; LOUIS, B.; WANG, Q.; PEREIRA, M. M. catalysts Supported Catalysts for CO<sub>2</sub> Methanation: A Review. 2017. Disponível em: <[www.mdpi.com/journal/catalysts](http://www.mdpi.com/journal/catalysts)>. Acesso em: 4 out. 2022.

GHODOOSI, F.; KHOSRAVI-NIKOU, M. R.; SHARIATI, A. Mathematical Modeling of Reverse Water-Gas Shift Reaction in a Fixed-Bed Reactor. **Chemical Engineering and Technology**, v. 40, n. 3, p. 598–607, 2017.

GONZÁLEZ-CASTAÑO, M.; DORNEANU, B.; ARELLANO-GARCÍA, H. The reverse water gas shift reaction: A process systems engineering perspective. **Reaction**

**Chemistry and Engineering**, v. 6, n. 6, p. 954–976, 2021.

HOSOKAWA, S.; KANAI, H.; UTANI, K.; TANIGUCHI, Y. I.; SAITO, Y.; IMAMURA, S. State of Ru on CeO<sub>2</sub> and its catalytic activity in the wet oxidation of acetic acid.

**Applied Catalysis B: Environmental**, v. 45, n. 3, p. 181–187, 2003.

IEA. Putting CO<sub>2</sub> to Use. **Energy Report**, n. September, p. 86, 2019. Disponível em: <<https://www.iea.org/topics/carbon-capture-and-storage/policiesandinvestment/>>.

IEA. CO<sub>2</sub> Emissions in 2022. **International Energy Agency (IEA)**., 2023.

JIMENEZ, R.; BUCHELI, W.; VAREZ, A.; SANZ, J. Humidity related low temperature conductivity hysteresis of Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1) ceramics. Structural disorder relationship. **Fuel Cells**, v. 11, n. 5, p. 642–653, 2011.

LE SACHÉ, E.; PASTOR-PÉREZ, L.; HAYCOCK, B. J.; VILLORA-PICÓ, J. J.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; REINA, T. R. Switchable Catalysts for Chemical CO<sub>2</sub> Recycling: A Step Forward in the Methanation and Reverse Water-Gas Shift Reactions. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 11, p. 4614–4622, 2020.

LOILAND, J. A.; WULFERS, M. J.; MARINKOVIC, N. S.; LOBO, R. F. Fe/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe-K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as reverse water-gas shift catalysts. **Catalysis Science and Technology**, v. 6, n. 14, p. 5267–5279, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5CY02111A>>.

MEDRANO-GARCÍA, J. D.; RUIZ-FEMENIA, R.; CABALLERO, J. A. Multi-objective Optimization of a Carbon Dioxide Utilization Superstructure for the Synthesis of Formic and Acetic Acid. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 43, p. 1419–1424, 2018.

MUETTERTIES, E. L.; STEIN, J. Mechanistic Features of Catalytic Carbon Monoxide Hydrogenation Reactions. **Chemical Reviews**, v. 79, n. 6, p. 479–490, 1979.

NEIMARK, A. V.; SING, K. S. W.; THOMMES, M. Handbook\_Heterogeneous\_Catalysis\_v3\_1997.pdf. v. 3, 2008.

PANARITIS, C.; ZGHEIB, J.; COUILLARD, M.; BARANOVA, E. A. The role of Ru clusters in Fe carbide suppression for the reverse water gas shift reaction over electropromoted Ru/FeO<sub>x</sub> catalysts. **Electrochemistry Communications**, v. 119, n.

July, p. 106824, 2020. Disponible em:  
<<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106824>>.

QUINDIMIL, A.; DE-LA-TORRE, U.; PEREDA-AYO, B.; DAVÓ-QUIÑONERO, A.; BAILÓN-GARCÍA, E.; LOZANO-CASTELLÓ, D.; GONZÁLEZ-MARCOS, J. A.; BUENO-LÓPEZ, A.; GONZÁLEZ-VELASCO, J. R. Effect of metal loading on the CO<sub>2</sub> methanation: A comparison between alumina supported Ni and Ru catalysts. **Catalysis Today**, v. 356, n. May 2019, p. 419–432, 2020.

RAHMAN, A.; MOHAMED, M. H.; AHMED, M.; AITANI, A. M. Characterization of chromia/alumina catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy, proton induced X-ray emission and thermogravimetric analysis. **Topics in Catalysis**, v. 121, n. 2, p. 203–216, 1995.

REDDY, G. K.; SMIRNIOTIS, P. G. Introduction About WGS Reaction. **Water Gas Shift Reaction**, p. 1–20, 2015.

ROSTRUP-NIELSEN, J.; CHRISTIANSEN, L. J. **Concepts in Syngas Manufacture**. [s.l: s.n.]392 p.

SCHMAL, M. Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications. **Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications**, 2016.

SHANMUGA PRIYA, N.; SOMAYAJI, C.; KANAGARAJ, S. Oxygen storage capacity of CexZr1-xO<sub>2</sub> (0.4≤x≤0.8) solid solution using thermogravimetric analysis. **Advanced Materials Research**, v. 747, p. 579–582, 2013.

STOCKER, T. F.; QIN, D.; PLATTNER, G. K.; TIGNOR, M. M. B.; ALLEN, S. K.; BOSCHUNG, J.; NAUELS, A.; XIA, Y.; BEX, V.; MIDGLEY, P. M. Climate change 2013 the physical science basis: Working Group I contribution to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. **Climate Change 2013 the Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**, v. 9781107057, p. 1–1535, 2013.

STYRING, P.; QUADRELLI, E. A.; ARMSTRONG, K. **Carbon Dioxide Utilisation: Closing the Carbon Cycle**. [s.l: s.n.]v. 531–336 p.

SU, X.; YANG, X.; ZHAO, B.; HUANG, Y. Designing of highly selective and high-

temperature durable RWGS heterogeneous catalysts: recent advances and the future directions. **Journal of Energy Chemistry**, v. 26, n. 5, p. 854–867, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jechem.2017.07.006>>.

SUN, X.; GUO, R. tang; LI, M. yuan; SUN, P.; PAN, W. guo; LIU, S. ming; LIU, J.; LIU, S. wei. The promotion effect of Fe on CeZr<sub>2</sub>O<sub>x</sub> catalyst for the low-temperature SCR of NO<sub>x</sub> by NH<sub>3</sub>. **Research on Chemical Intermediates**, v. 44, n. 5, p. 3455–3474, 2018.

TROGLER, W. C. From the chemistry of responsible environmentalism to environmentally responsible chemistry The Environmental Chemistry of Trace Atmospheric Gases. **Journal of Chemical Education**, v. 72, n. 11, p. 973–976, 1995.

WANG, S.; PAN, Q.; PENG, J.; SUN, T.; GAO, D.; WANG, S. CO<sub>2</sub> methanation on Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> catalysts for the production of synthetic natural gas. **Fuel Processing Technology**, v. 123, p. 166–171, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.004>>.

WHITLOW, J. E.; PARRISH, C. F. Operation, Modeling and Analysis of the Reverse Water Gas Shift Process. v. 1116, p. 1116–1123, 2003.

WINTER, L. R.; GOMEZ, E.; YAN, B.; YAO, S.; CHEN, J. G. Tuning Ni-catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation selectivity via Ni-ceria support interactions and Ni-Fe bimetallic formation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 224, n. May 2017, p. 442–450, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.036>>.

YAMAGUCHI, T.; IKEDA, N.; HATTORI, H.; TANABE, K. Surface and catalytic properties of cerium oxide. **Journal of Catalysis**, v. 67, n. 2, p. 324–330, 1981.

YAN, B.; ZHAO, B.; KATTEL, S.; WU, Q.; YAO, S.; SU, D.; CHEN, J. G. Tuning CO<sub>2</sub> hydrogenation selectivity via metal-oxide interfacial sites. **Journal of Catalysis**, v. 374, p. 60–71, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.04.036>>.

YANG, L.; PASTOR-PÉREZ, L.; GU, S.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; REINA, T. R. Highly efficient Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> upgrading via reverse water-gas shift: Effect of selected transition metal promoters. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 232, n. 2010, p. 464–471, 2018.

YANG, L.; PASTOR-PÉREZ, L.; VILLORA-PICO, J. J.; GU, S.; SEPÚLVEDA-ESCRIBANO, A.; REINA, T. R. CO<sub>2</sub> valorisation via reverse water-gas shift reaction using promoted Fe/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Showcasing the potential of advanced catalysts to explore new processes design. **Applied Catalysis A: General**, v. 593, n. January, 2020.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 35, n. 7, p. 2075–2090, 1996.