

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Maitê Lippel Gothe

**Valorização de CO₂
supercrítico a metanol por
catalisadores de rênio**

Versão Corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

20/09/2021

MAITÊ LIPPEL GOTHE

Valorização de CO₂ supercrítico a metanol por catalisadores de rênio

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de Concentração: Química

Orientador: Prof. Dr. Pedro Vidinha

São Paulo

2021

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.

Ficha Catalográfica elaborada eletronicamente pelo autor, utilizando o programa desenvolvido pela Seção Técnica de Informática do ICMC/USP e adaptado para a Divisão de Biblioteca e Documentação do Conjunto das Químicas da USP

Bibliotecária responsável pela orientação de catalogação da publicação: Marlene Aparecida Vieira - CRB - 8/5562

G684v Gothe, Maitê Lippel
Valorização de CO₂ supercrítico a metanol por catalisadores de rênio / Maitê Lippel Gothe. - São Paulo, 2021.
102 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Vidinha, Pedro

1. Catálise. 2. Hidrogenação. 3. Rênio. 4. CO₂.
I. T. II. Vidinha, Pedro, orientador.



Universidade de São Paulo
Instituto de Química

"Valorização de CO₂ supercrítico a metanol por catalisadores de rênio"

MAITÊ LIPPEL GOTHE

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutora em Ciências - no Programa de Química.

Prof. Dr. Pedro Miguel Vidinha Gomes
(Orientador e Presidente)

APROVADO(A) POR:

Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino
IQ - USP

Prof. Dr. Douglas Gouvêa
EP - USP

Profa. Dra. Lucia Gorenstin Appel
INT

SÃO PAULO
11 de novembro de 2021

Para minhas queridas avós, eternas inspirações de mulheres fortes e inteligentes, Adelina Jacques Lippel e Judith de Verney Gothe.

E para todas as professoras que tive, por me trazerem até aqui.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Pedro Vidinha, pela orientação, incentivo e paciência. Ao RCGI (*Research Center for Gas Innovation*), convênio FAPESP/Shell pelo financiamento da bolsa de doutorado e do projeto (#2014/50279-4). Ao Dr. Fernando J. Pérez-Sanz, por toda paciência e dedicação em me ensinar os fundamentos da físico-química e termodinâmica. À Prof^a. Dr^a. Liane M. Rossi e aos seus alunos, por todas as frutíferas colaborações e inspirações. Em especial, ao Dr. Adriano H. Braga, pelos ensinamentos no tema de caracterização de materiais, e pelas microscopias realizadas no LNNano (#TEM-C1-25292).

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, por proporcionar o ambiente físico e intelectual que possibilitou a realização deste doutorado. A todos os colegas de laboratório, em especial Adolfo Figueredo, Astrid Perez, Bruno Manduca, Carolina F. Torres, Karla L.C. Silva, Maria Villegas, Miguel R.I. Guerra e Vinício Simizu, por compartilharem conhecimento, e também por encherem meu dia a dia de risadas e café, tornando os fracassos mais suportáveis, e as conquistas, mais deliciosas.

Ao meu namorado Lucas J. Krotoszynski, por me apoiar durante todos os anos do doutorado, e me acolher depois de dias difíceis e noites cansativas no laboratório, com um ombro amigo, comida quente e cerveja gelada. Por fim, ao meu início, aos meus pais, Thais H. Lippel e Carlos A.V. Gothe, por me botarem no mundo e me ensinarem a ter dedicação e amor pelo trabalho que eu escolhesse. A toda minha família, especialmente à minha prima Moema, por me ensinar a ter orgulho de ser cientista.

"Ever tried. Ever failed. No matter.

Try again.

Fail again.

Fail better."

(Beckett, S. *Worstward Ho*. New York. 1983.)

GOTHE, M.L. **Valorização de CO₂ supercrítico em metanol por catalisadores de rênio**. 2021. (102p). Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

RESUMO

A valorização de CO₂ é um tema de extrema importância na atualidade, devastada por mudanças climáticas. O metanol é um dos produtos de interesse industrial que pode ser obtido a partir da hidrogenação de CO₂. Embora seja termodinamicamente favorável, o processo de conversão de CO₂ a metanol necessita de catalisadores eficientes para que seja economicamente viável. Rênio tem despontado como uma opção de metal ativo em forma de óxido para catálise de hidrogenação, em especial de grupos oxigenados. Esta tese de doutorado apresenta um processo em fluxo contínuo em condições supercríticas de hidrogenação de CO₂ a metanol catalisado por óxido de rênio suportado em óxido de titânio (ReO_x/TiO₂), no qual se obtiveram excelentes resultados, destacando-se a conversão de 33% de CO₂ com seletividade para CH₃OH de 98% em condições otimizadas de $T = 200$ °C, $P = 100$ bar e proporção de CO₂:H₂ de 1:4, bem como a capacidade do processo de ainda operar com resultados satisfatórios de 13% de conversão de CO₂ e 96% de seletividade mesmo quando se utilizam condições desfavoráveis, com proporção de CO₂:H₂ de 1:1. Esse processo foi patentado, e deu origem ao desenvolvimento de um projeto de aumento de escala para planta piloto, indicando boas perspectivas de aplicação prática dos conhecimentos desenvolvidos durante este doutorado.

Palavras chave: CO₂, hidrogenação, rênio, catálise, metanol, supercrítico

GOTHE, M.L. **Valorization of supercritical CO₂ into methanol by rhenium catalysts**. 2021. (102p). PhD Thesis (Graduate Program in Chemistry – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021).

ABSTRACT

The valorisation of CO₂ is of extreme importance amidst the current devastation caused by climate change. Methanol is one of the products of industrial importance that can derive from the hydrogenation of CO₂. Although it is thermodynamically favourable, the conversion of CO₂ into methanol needs efficient catalysts to be economically feasible. Rhenium has recently gained some notoriety as an option of active metal in the form of oxide in hydrogenation catalysis, particularly targeting oxygenated groups. This PhD thesis presents a continuous flow process in supercritical conditions of CO₂ hydrogenation to CH₃OH catalysed by rhenium oxide supported on titanium oxide (ReO_x/TiO₂), in which excellent results were obtained, highlighting the conversion of 33% CO₂ with 98% selectivity to methanol in optimized conditions of $T = 200\text{ °C}$, $P = 100\text{ bar}$ and CO₂:H₂ ratio of 1:4, as well as the feasibility of the process to yield satisfactory results of 13% CO₂ conversion with 96% selectivity to CH₃OH even when unfavourable conditions such as a CO₂:H₂ ratio of 1:1 was employed. This process has been patented, and led to the development of a scale up project to a pilot plant, indicating good perspectives of practical application of the knowledge developed during this PhD.

Keywords: CO₂, hydrogenation, rhenium, catalysis, methanol, supercritical

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplo de ciclo de carbono em combustível derivado de CO ₂	27
Figura 2. Imagens STEM de Re(5)/TiO ₂ , Re(5)/Al ₂ O ₃ , Re(5)/carbono, e Re(5)/SiO ₂ . Catalisadores reduzidos a 500 °C sob H ₂ . Adaptado da ref. ^[75] Copyright (2019), com permissão da <i>Royal Society of Chemistry</i>	33
Figura 3. Imagem SEM de nanoestruturas de Re na forma bi pirâmides e prismas hexagonais. Reproduzido da ref ^[83] . Copyright 2015, com permissão da Springer Nature.	34
Figura 4. Estrutura de clusters de Re com 3 (esquerda) e 13 (direita) átomos no suporte de alumina. Reproduzido da ref. ^[95] Copyright (2011), com permissão da <i>American Chemical Society</i>	35
Figura 5. Diferentes modos de ativação do H ₂ em óxidos metálicos estequiométricos e não estequiométricos, respectivamente de cima para baixo, dissociação de H ₂ : heterolítica, homolítica e heterolítica. Reproduzido da ref ^[99] . Copyright (2017) com permissão da <i>Royal Society of Chemistry</i>	36
Figura 6. Ilustração da estrutura e ligações de possíveis intermediários de reação que podem se formar na superfície durante a hidrogenação catalítica de dióxido de carbono em óxidos metálicos com defeitos. Reproduzido da ref. ^[99] Copyright (2017) com permissão da <i>Royal Society of Chemistry</i>	37
Figura 7. Aparato experimental para reações em fluxo supercrítico: (a) cilindros de gás reagente; (b) bomba de seringa; (c) reator tubular; (d) forno tubular; (e) válvula de contrapressão; (f) válvula de seis vias para amostragem; (O1) saída do fluxo; (O2) saída de amostra.	45
Figura 8. Diagrama de fases da mistura binária metanol-água em a $T = 80$ e 200 °C...	47
Figura 9. Regimes de fluxo observados em misturas gás-líquido em reatores tubulares de fluxo contínuo. Reproduzido da ref ^[107] . Copyright (2021) com permissão da <i>Royal Society of Chemistry</i>	48
Figura 10. Isotherma de adsorção-dessorção de N ₂ de ReO _x /TiO ₂	53
Figura 11. Redução em temperatura programada (TPR) do catalisador ReO _x /TiO ₂ . Pré-tratamento a 100 °C por 30 min sob 100 mL.min ⁻¹ de argônio. Rampa de aquecimento 10 °C.min ⁻¹ sob 30 mL.min ⁻¹ de argônio e 1 mL.min ⁻¹ H ₂	54
Figura 12. Padrões de difração de XRD do catalisador ReO _x /TiO ₂ (P25) e do suporte TiO ₂ (P25).	54
Figura 13. Padrões de difração de XRD do catalisador ReO _x /TiO ₂ (P25) e do suporte TiO ₂ (P25) reduzidos a 500 °C sob H ₂	55
Figura 14. Refinamento de Rietveld do XRD da TiO ₂ P25 comercial pré-tratada sob H ₂ a 500 °C.	56

Figura 15. Refinamento de Rietveld do XRD do catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ pré-tratado sob H_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$.	56
Figura 16. Imagens de STEM do catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (reduzido a $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 20\text{ bar}$ H_2) e histograma de tamanho de partícula	57
Figura 17. XPS das espécies da (a) região 4f do rênio e (b) região 2p do titânio em $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ 5 wt% pré-reduzido a $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ sob H_2 , exposto ao ar previamente à análise.	59
Figura 18. Espectros de refletância UV-Vis e absorvância calculada pelo método de Kubelka-Munk, para as amostras do catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ e do suporte TiO_2 puro. Amostras submetidas a pré-redução com H_2 estão sinalizadas, incluindo a temperatura de redução.	61
Figura 19. Efeito da temperatura de reação na hidrogenação de CO_2 sobre $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ pré-reduzido a $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, reação a $P = 100\text{ bar}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$, $\text{GHSV} = 10.000\text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$.	63
Figura 20. Efeito da porcentagem em massa (wt%) de Re na hidrogenação de CO_2 sobre $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ a $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$ (a) e $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ (b). Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ pré-reduzido a $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, reação a $P = 100\text{ bar}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$, $\text{GHSV} = 10.000\text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$.	64
Figura 21. Efeito da temperatura de pré-redução do catalisador na hidrogenação de CO_2 sobre $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$, $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 100\text{ bar}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$, $\text{GHSV} = 10.000\text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$.	66
Figura 22. Efeito da velocidade espacial na hidrogenação de CO_2 sobre $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ pré-reduzido a $500\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 100\text{ bar}$, $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$.	67
Figura 23. Efeito da velocidade espacial na hidrogenação de CO_2 sobre $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ pré-reduzido a $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 100\text{ bar}$, $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$.	68
Figura 24. Efeito da pressão na hidrogenação de CO_2 sobre $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ pré-reduzido a $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, reação a $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$, $\text{GHSV} = 20.000\text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$.	69
Figura 25. Efeito da proporção $\text{CO}_2:\text{H}_2$ na hidrogenação de CO_2 sobre $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ pré-reduzido a $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, reação a $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 100\text{ bar}$, $\text{GHSV} = 20.000\text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$.	70
Figura 26. Possíveis vias reacionais da hidrogenação de CO_2 . Espécies adsorvidas estão marcadas com *.	73
Figura 27. Espectros de infravermelho do $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ sob fluxo de H_2 (30 mL.min^{-1}) e CO_2 (10 mL.min^{-1}) em argônio (50 mL.min^{-1}), pressão atmosférica. O catalisador foi pré-reduzido sob fluxo de H_2 (10 mL.min^{-1}) em argônio (50 mL.min^{-1}) a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.	76
Figura 28. Equilíbrio termodinâmico obtido por minimização de energia de Gibbs com $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$ pelo Aspen Plus para (a) conversão de CO_2 e seletividades de (b) CH_3OH , (c) CH_4 e (d) CO .	79

Figura 29. Equilíbrio termodinâmico obtido por minimização de energia de Gibbs com $P = 100$ bar pelo Aspen Plus para conversão de CO_2	80
Figura 30. Conversão e seletividade da hidrogenação de CO_2 sobre $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ à pressão ambiente. Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 50 mg de $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ pré-reduzido a $T = 250$ °C, fluxo à pressão ambiente, $\text{GHSV} = 120.000 \text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (2% CO_2 + 6% H_2 + 92% Ar)	84
Figura 31. Reator de batelada (10 mL)	99
Figura 32. Reator de fluxo supercrítico	100
Figura 33. Sistema reacional de fluxo supercrítico.....	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Seletividade de diversos catalisadores na hidrogenação de CO ₂ em batelada	50
Tabela 2. Rendimento de diversos catalisadores na hidrogenação de CO ₂	52
Tabela 3. Picos referentes ao Re 4f _{7/2} identificados por XPS.....	58
Tabela 4. Reatividade do catalisador ReO _x /TiO ₂ na hidrogenação do CO ₂ a CH ₃ OH em diferentes condições	71
Tabela 5. Catalisadores reportados na literatura para hidrogenação de CO ₂ a CH ₃ OH. Reproduzido ref. ^[27] Copyright (2020) com permissão da ACS.....	82
Tabela 6. Comparação do catalisador ReO _x /TiO ₂ com catalisador comercial CZA Megamax da Clariant.....	83
Tabela 7. Conversão e seletividade da hidrogenação de CO ₂ sobre ReO _x /TiO ₂ à pressão ambiente.....	85
Tabela 8. Conversão de CO ₂ e seletividade de catalisadores de Co/Al ₂ O ₃ na hidrogenação de CO ₂ em batelada.	86
Tabela 9. Conversão de CO ₂ e seletividade de catalisadores de Ni/Al ₂ O ₃ na hidrogenação de CO ₂ em batelada.	87

LISTA DE ABREVIACOES

- ❖ CZA: catalisador comercial de composição Cu/ZnO/Al₂O₃
- ❖ NP: nanopartícula
- ❖ XRD: difracção de raio X (*X ray diffraction*)
- ❖ XPS: espectroscopia de fotoelétron de raio X (*X ray photoelectron spectroscopy*)
- ❖ CVD: deposição por vapor químico (*chemical vapor deposition*)
- ❖ SEM: microscopia eletrônica de varredura (*scanning electron microscopy*)
- ❖ EXAFS: estrutura fina estendida de absorção de raios x (*extended x ray absorption fine structure*)
- ❖ TEM: microscopia eletrônica de transmissão (*transmission electron microscopy*)
- ❖ TPR: redução em temperatura programada (*temperature programmed reduction*)
- ❖ TON: turn over number
- ❖ RWGS: reao reversa gs-água (*reverse water gas shift*)
(CO₂ + H₂ → CO + H₂O)
- ❖ DRIFTS: espectroscopia de refletância difusa no infravermelho (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy*)
- ❖ DFT: density-functional theory
- ❖ GC: cromatografia gasosa (*gas chromatography*)
- ❖ TCD: detector de condutividade térmica (*thermal conductivity detector*)
- ❖ MS: espectrometria de massas (*mass spectrometry*)
- ❖ HPLC-RID: cromatografia líquida de alta performance acoplada a detector de ndice de refração (*high performance liquid chromatography coupled to refraction index detector*)
- ❖ SRK-EOS: equação de estado Soave-Redlich-Kwong (*Soave-Redlich-Kwong equation of state*)

SUMÁRIO

1	Introdução	25
2	Objetivos	39
	2.1 Análise do material do catalisador	39
	2.2 Otimização das condições reacionais.....	39
3	Materiais e métodos	40
	3.1 Materiais	40
	3.2 Síntese do Catalisador	40
	3.3 Caracterizações.....	41
	3.4 Testes catalíticos.....	43
	3.4.1 Triagem dos catalisadores em batelada	43
	3.4.2 Reações em fluxo supercrítico	43
	3.4.3 Metodologia analítica	45
	3.4.4 Comportamento de fase no reator de fluxo contínuo pressurizado...	45
	3.4.5 RWGS à pressão ambiente.....	48
	3.5 Análise do equilíbrio termodinâmico.....	49
4	Resultados	50
	4.1 Triagem de catalisadores em batelada	50
	4.2 Caracterização do catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$	53
	4.3 Reações em fluxo supercrítico do catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$	61
	4.3.1 Otimização de condições reacionais	62
	4.3.2 Perspectiva de mecanismo de reação	72
	4.3.3 Equilíbrio termodinâmico da hidrogenação de CO_2	78
	4.4 Comparação com catalisadores do estado da arte.....	81
	4.5 RWGS em pressão ambiente.....	84
	4.6 Rênio como dopante em catalisadores de Ni ou Co	85
5	Conclusões.....	88
6	Sugestões para trabalhos futuros.....	89
	Bibliografia	91
	Apêndice I: Fotografias dos sistemas reacionais utilizados	99

1 INTRODUÇÃO

Transformar a nossa sociedade baseada em derivados de petróleo em uma economia verde e sustentável é um dos desafios mais cruciais da nossa geração^[1,2]. Mitigar a poluição do ar e as mudanças climáticas causadas pela emissão de gases do efeito estufa através da conversão destes em produtos químicos relevantes é um caminho interessante a ser explorado pela química verde. Uma das estratégias possíveis é a hidrogenação de CO₂ a produtos de valor agregado^[3,4]. Nas últimas décadas, uma variedade de catalisadores baseados em metais de transição foram reportados para essa reação^[5].

Emissões antropogênicas de dióxido de carbono (CO₂) atingiram o valor máximo de 33,5 Gt em 2018^[6], e após a leve queda para 31,5 Gt em 2020 ocasionada pela pandemia de Covid-19^[7], voltou a subir até 33 Gt em 2021^[8]. Dessa forma, sem medidas eficazes de abatimento de CO₂, será impossível atingir as metas estabelecidas pelo Acordo de Paris^[9]. Por isso, variados esforços têm sido feitos para desenvolver estratégias economicamente viáveis de captura e valorização de CO₂.

Diversas estratégias já foram propostas na literatura para a conversão de CO₂ em combustíveis ou outros produtos químicos em geral, as quais podem incluir processos catalíticos químicos, eletroquímicos, fotoquímicos ou bioquímicos^[10-18]. Utilizando essas estratégias, uma grande diversidade de produtos pode ser obtido a partir do CO₂, como carbonatos orgânicos ou inorgânicos, amidas, ureia, ácido salicílico, gás de síntese, hidrocarbonetos e álcoois combustíveis^[19].

Devido a uma preocupação crescente com as mudanças climáticas e com a flutuação dos preços do petróleo, cada vez mais esforços são

direcionados para tornar os combustíveis sintéticos uma realidade^[20]. De fato, estudos de viabilidade econômica sugerem que os combustíveis sintéticos atingem a equivalência de preço com combustíveis fósseis a U\$ 34/barril, dependendo da matéria prima e do processo utilizados na síntese^[21].

Combustíveis alternativos à gasolina e ao diesel tradicionalmente extraídos de petróleo atraem interesse desde o século passado – na Alemanha, onde não há reservas de petróleo, mas há muitas de carvão, Friedrich Bergius desenvolveu em 1910 um processo de hidrogenação de carvão em alta pressão, e cerca de uma década depois, Franz Fischer e Hans Tropsch inventaram outro processo de síntese de combustível a partir de carvão, que viria a se tornar o processo Fischer Tropsch conhecido atualmente^[22,23]. O processo conhecido como Fischer-Tropsch (FT) é o método de síntese de combustíveis mais utilizado, o qual consiste na conversão de uma mistura de gás hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), também chamada de gás de síntese, em hidrocarbonetos^[20].

O investimento em combustíveis alternativos aos derivados de petróleo precede a preocupação ambiental, tendo sido historicamente motivado pela segurança doméstica do país de ter um suprimento garantido independente de importação, sendo assim menos suscetível a questões internacionais político-econômicas. Por exemplo, os Estados Unidos investiram em combustíveis sintéticos na década de 70 e 80 devido à crise nos preços de importação de petróleo^[24], enquanto o Brasil investiu em biodiesel e bioetanol^[25].

Os combustíveis sintéticos podem ser ainda mais verdes se derivados de CO_2 em lugar de CO, pois embora seja emitido o CO_2 na combustão, o ciclo de carbono do combustível estaria fechado, já que o CO_2 é utilizado para fabricação do combustível novamente (Figura 1). Dessa forma, o ciclo de vida de um combustível sintetizado a partir do CO_2 seria mais sustentável do que os de combustíveis fósseis em todos os aspectos ambientais^[26].

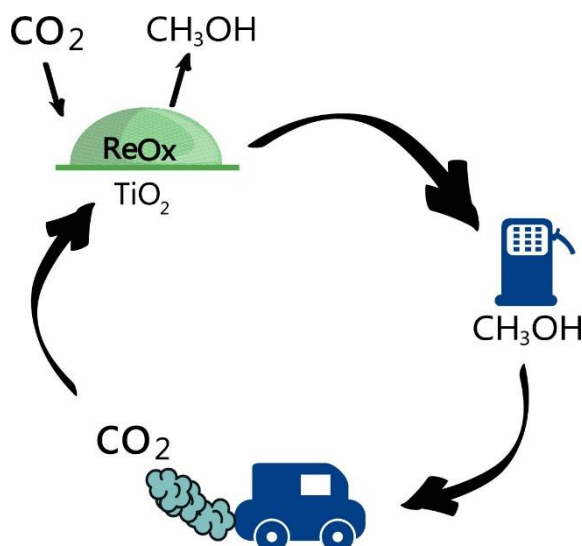
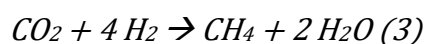
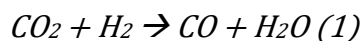


Figura 1. Exemplo de ciclo de carbono em combustível derivado de CO₂

Apesar de ser bastante estável termodinamicamente, o CO₂ pode ser hidrogenado a hidrocarbonetos, metano, metanol, além de a CO para compor o gás de síntese, entre outros produtos, desde que um catalisador eficiente seja utilizado^[27]. As principais reações envolvendo a hidrogenação de CO₂ estão representadas nas equações 1, 2 e 3.



Embora existam numerosos conceitos catalíticos desenvolvidos para a valorização do CO₂, a catálise heterogênea tem sido um dos mais estudados, especialmente devido à familiaridade da indústria com processos de larga escala envolvendo essa tecnologia.

Metanol (CH₃OH) é considerado uma das moléculas plataforma mais promissoras dentre as que podem ser obtidas diretamente do CO₂. Já que é um produto líquido nas condições ambientes, seu armazenamento e transporte são mais baratos e seguros que os de gases, além da facilidade de separação dos reagentes gasosos durante o processo de produção. O metanol também pode ser integrado a inúmeros processos de valorização subsequentes, viabilizando uma economia baseada em um ciclo de carbono

fechado^[28]. A substituição direta de combustíveis baseados em petróleo por metanol em motores a combustão também é possível^[29,30].

Ademais, diferentemente de metanol sintético derivado de CO₂, a queima de combustíveis fósseis causa poluição urbana do ar por emissão de NO_x e material particulado, o que leva a um aumento no número de ocorrências de internação e morte por doenças respiratórias ou cardíacas devido a inflamação alveolar, conforme demonstrado por estudos epidemiológicos^[31]. Portanto, uma economia baseada em metanol poderia auxiliar na melhora da poluição urbana e da saúde pública, além de mitigar o efeito estufa, caso o metanol seja derivado de CO₂. O consumo e demanda mundial de metanol têm crescido intensamente, e essa tendência de crescimento é ainda mais evidente na China, onde o governo recentemente determinou metas concretas para combater a poluição do ar^[32].

A estabilidade termodinâmica do CO₂ faz com que sua hidrogenação a produtos químicos e combustíveis seja desafiadora, ainda que seja excitante e promissora^[33]. A maioria das publicações sobre síntese de álcoois a partir de CO₂ foca na produção de metanol uma vez que álcoois superiores não são atingíveis em grande quantidade^[34]. Entretanto, álcoois superiores também são desejáveis – por exemplo, em motores a combustão, suas maiores taxas de octanagem levam a menores emissões de ozônio, NO_x, CO, e compostos aromáticos voláteis^[35].

A utilização de altas pressões e temperaturas tem sido uma das abordagens de maior sucesso no aumento da seletividade para metanol^[36-38]. A condição supercrítica é atingida pelo CO₂ em pressões acima de 74 bar e temperaturas maiores que 31 °C^[39]. A utilização de CO₂ supercrítico (scCO₂) em sua hidrogenação foi estudada por Evdokimenko et al.^[40] e Bogdan et al.^[41], que reportaram respectivamente a hidrogenação de CO₂ a CO e CH₄ em condições supercríticas utilizando diferentes catalisadores. Em reações em fluxo, o uso de fluidos supercríticos, os quais combinam a grande difusibilidade dos gases com a alta densidade de líquidos, leva a

produtividades maiores, devido à alta densidade dos reagentes gasosos em contato com o catalisador durante o tempo de residência.

À luz desse contexto, metanol como combustível ou como molécula plataforma para produção de outras tem despontado como uma promissora solução para a transição energética. Logo, o desenvolvimento de materiais catalíticos inovadores focados na produção seletiva de metanol a partir de CO_2 se encaixa no desafio da solução das mudanças climáticas antropogênicas e da poluição urbana.

A primeira planta industrial de larga escala para a conversão de CO_2 a metanol foi o processo Vulcanol, desenvolvido pela *Carbon Recycling International* na planta George Olah na Islândia. Esse processo utiliza um catalisador heterogêneo contendo óxido de cobre (CuO), óxido de zinco (ZnO) e/ou óxido de alumínio (Al_2O_3)^[42], também conhecido como CZA. Há também uma planta de larga escala em construção em Anyang na China, financiada pela *joint venture* Shunli^[43] e empregando um catalisador de composição CZA desenvolvido pela Clariant^[44], e mais alguns processos em diferentes estágios de implementação, como o da Mitsui no Japão^[45].

Diversos estudos vêm sendo realizados para melhorar a performance dos catalisadores de CuO/ZnO através da modificação ou combinação dos óxidos utilizados para suportar o cobre. Óxido de zircônio (ZrO_2) foi adicionado ao suporte pela sua menor afinidade com a água, levando a melhoria da atividade devido a sua melhor sinergia com Cu em relação a outros metais, obtendo-se uma seletividade para metanol de 45,8% a 240 °C^[46]. Também com catalisador CuO/ZnO/ZrO_2 , uma seletividade de 97% foi reportada por Arena et al., em um processo em fluxo pressurizado a 50 bar e 180 °C, embora a conversão de CO_2 tenha sido apenas 2,7%^[47].

A despeito dos esforços para a melhoria dos catalisadores de cobre, esse tipo de catalisador carrega a desvantagem de uma significativa coprodução de CO e conseqüente baixa seletividade para metanol quando a conversão de CO_2 é alta^[48-50]. Apenas uma variável foi capaz de levar o

catalisador clássico de CuO/ZnO/Al₂O₃ a apresentar ao mesmo tempo alta seletividade e alta conversão (seletividade de 98% para metanol e conversão de 95% do CO₂) que foi a razão de CO₂:H₂ de 1:10 e pressão de 360 bar^[51].

O gás hidrogênio constitui o principal custo econômico em um processo industrial de conversão de CO₂ a metanol^[52], mesmo que o hidrogênio seja produzido a partir da eletrólise da água e utilizado em uma razão de 1:3^[53], indicando que um processo que emprega 1:10 de razão de CO₂:H₂ dificilmente seria economicamente viável. Portanto, o desenvolvimento de um processo para hidrogenar o CO₂ seletivamente a metanol com altas taxas de conversão utilizando uma razão CO₂:H₂ com menor proporção possível de H₂ é desejável.

Embora o custo econômico dos metais envolvidos no catalisador seja de grande importância na viabilidade de qualquer processo industrial, catalisadores de metais mais baratos como cobre ou zinco sofrem algumas desvantagens significativas, como sua incompatibilidade com água, desativando quando em contato com umidade presente na mistura de gases reagentes ou sob alta pressão parcial de CO₂^[54], o que se torna um problema caso o fluxo de gases reagentes contenha umidade, ou em altas conversões, uma vez que a água é um coproduto da reação de hidrogenação do CO₂ a metanol.

A hidrogenação de CO₂ a metanol também pode ser catalisada por metais nobres, mas ainda assim a seletividade permanece um problema – particularmente quando a conversão de CO₂ é maior que 10% – com o uso de metais nobres comumente ativos em hidrogenações, como Pd, Pt, Ir, Rh ou Ag levando a CO^[55-57] ou metano (CH₄) como produto principal^[58-62].

Nessa perspectiva, catalisadores baseados em rênio têm sido subestimados, especialmente comparando com a grande atenção dada a platina, paládio ou níquel como catalisadores de hidrogenação^[63,64]. Apesar de ser um dos metais mais raros na crosta terrestre, rênio é obtido como

impureza em diversos minérios de outros metais mais comuns, principalmente cobre e molibdênio, e também pode ser reciclado de catalisadores Re-Pt, amplamente utilizados na reforma da fração nafta do petróleo na década de 70^[65], potencialmente viabilizando seu uso como componente de catalisadores em escala industrial, desde que em porcentagem mássica não muito alta.

Contudo, o rênio pode apresentar múltiplas valências, e tal propriedade permite que seus compostos, seja em forma metálica ou de óxido, apresentem propriedades químicas fascinantes. Por exemplo, o rênio é mais estável no seu estado de oxidação mais alto (+7), em oposição a outros metais do grupo-VII, como Mn^{+7} , que é uma espécie instável e altamente oxidante e reativa. De fato, rênio tem muitos estados de oxidação estáveis: +3, +4, +6, +7, e sua forma metálica Re^0 . Curiosamente, todas essas espécies são reportadas como ativas em reações de hidrogenação^[66].

Interessantemente, nanopartículas (NPs) de ReO_3 apresentam propriedades metálicas, como uma banda plasmônica por volta de 520 nm, que se desloca para comprimentos de onda mais baixos com a redução do tamanho das partículas – propriedade também observada em nanopartículas de ouro – o que poderia explicar por que catalisadores de óxido de rênio reagem de maneira similar a catalisadores metálicos^[67].

Rênio é capaz de formar óxidos anidros de diversos estados de oxidação com características distintas. Por exemplo, o heptóxido de rênio(VII) possui uma impressionante solubilidade em água e solventes oxigenados, bastante útil na síntese de catalisadores suportados de rênio pelo método amplamente utilizado de impregnação úmida^[66]. Logo, compostos baseados em rênio apresentam propriedades químicas únicas, as quais podem ser exploradas em diversas aplicações relevantes.

Em catálise de hidrogenação, rênio tem sido reconhecido por sua notável atividade e seletividade em converter ácidos carboxílicos a álcoois,

e sua menor susceptibilidade a envenenamento e desativação do catalisador, principalmente devido ao trabalho de Broadbent et al.^[63,68,69]. Algumas décadas atrás, rênio em óxido de cério (Re/CeO₂) e rênio em dióxido de zircônio (Re/ZrO₂) foram estudados na hidrogenação de CO₂ a metanol por Hattori et al., embora os produtos principais tenham sido CO e CH₄, respectivamente^[70]. Catalisadores de rênio também foram frequentemente estudados na hidrogenação de grupos carbonílicos e carboxílicos, mostrando bons resultados de seletividade para o grupo hidroxila^[71-76].

Diversos métodos podem ser utilizados para a síntese de nanopartículas de rênio suportadas são encontradas na literatura^[72,77,86,87,78-85]. Impregnação aquosa do suporte com precursores de rênio é uma opção interessante devido à alta solubilidade em água de compostos de Re(VII), como NH₄ReO₄ ou Re₂O₇, o que torna essa abordagem a mais comumente encontrada^[72,73,77-82,88]. Esse processo normalmente leva a *nanoclusters* de ReO_x menores que 2 nm, os quais não são observáveis por difração de raio X (XRD) devido ao seu pequeno tamanho, e uma mistura de estados de oxidação de rênio é gerada, de acordo com estudos de espectroscopia de fotoelétrons de raio X (XPS)^[77,78,89].

A síntese de materiais de rênio suportado por deposição por vapor químico (CVD) também já foi estudada. De maneira geral, em CVD, rênio metálico é aquecido na presença de suportes de carbono^[90]. Como alternativa, decacarbonila de dirrênio (Re₂(CO)₁₀) também pode ser aquecida na presença do suporte, levando a uma decomposição térmica do Re₂(CO)₁₀ e formação *in situ* de NPs metálicas de Re e monóxido de carbono^[83].

Métodos de CVD e decomposição de Re₂(CO)₁₀ normalmente são utilizados com suportes baseados em carbono em vez de óxidos ou zeolitas, e as NPs de rênio geradas por esses métodos tendem a ser maiores do que

as NPs obtidas por impregnação úmida, que são menores que 2 nm^[91]. Ainda assim, aditivos como ácido oleico podem ser adicionados à solução com objetivo de controlar o tamanho de partículas e sua distribuição^[92,93].

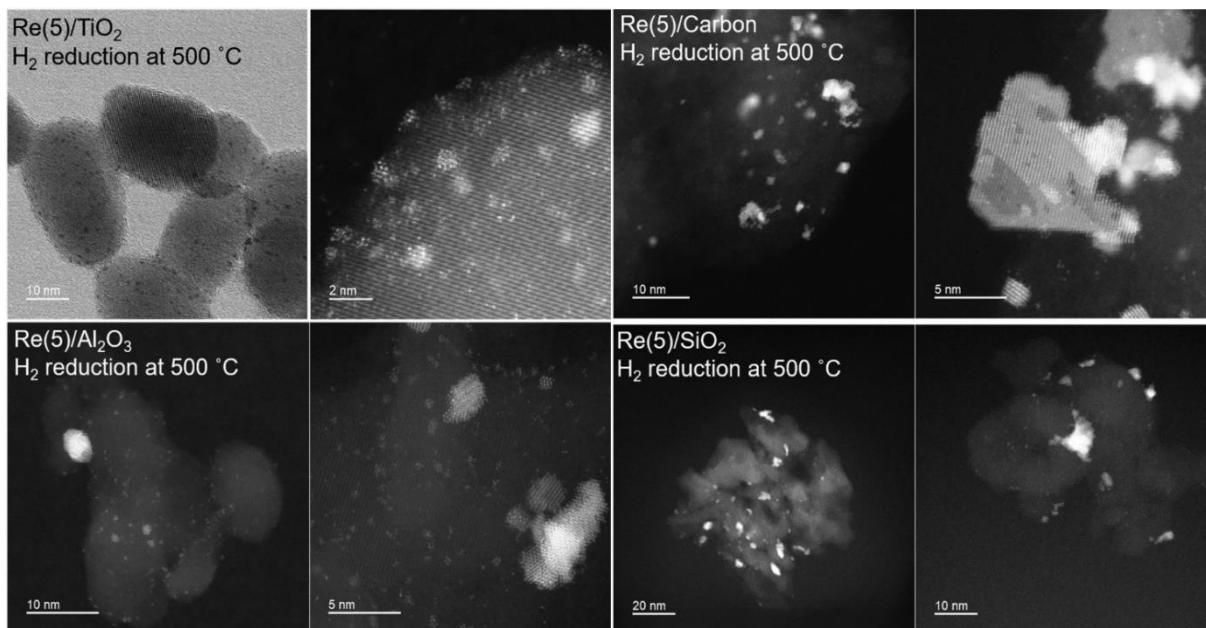


Figura 2. Imagens STEM de Re(5)/TiO₂, Re(5)/Al₂O₃, Re(5)/carbono, e Re(5)/SiO₂. Catalisadores reduzidos a 500 °C sob H₂. Adaptado da ref.^[75] Copyright (2019), com permissão da *Royal Society of Chemistry*.

O maior tamanho observado nas NPs sintetizadas via decomposição térmica ou CVD também pode estar relacionado com o suporte de carbono, já que Re/C sintetizado via impregnação úmida gerou partículas de 5 nm, enquanto partículas de Re/TiO₂ sintetizadas pelo mesmo método eram menores que 2 nm^[75], conforme visto na Figura 2.

Embora existam particularidades em cada método de síntese, NPs originadas de CVD ou decomposição tendem a apresentar uma estrutura cristalina hexagonal, que é visível por XRD, e também é possível ver cristalitos hexagonais de rênio através de microscopia eletrônica de varredura (SEM), dependendo do tamanho, como evidenciado por Kremlev et al^[83] e exibido na Figura 3.

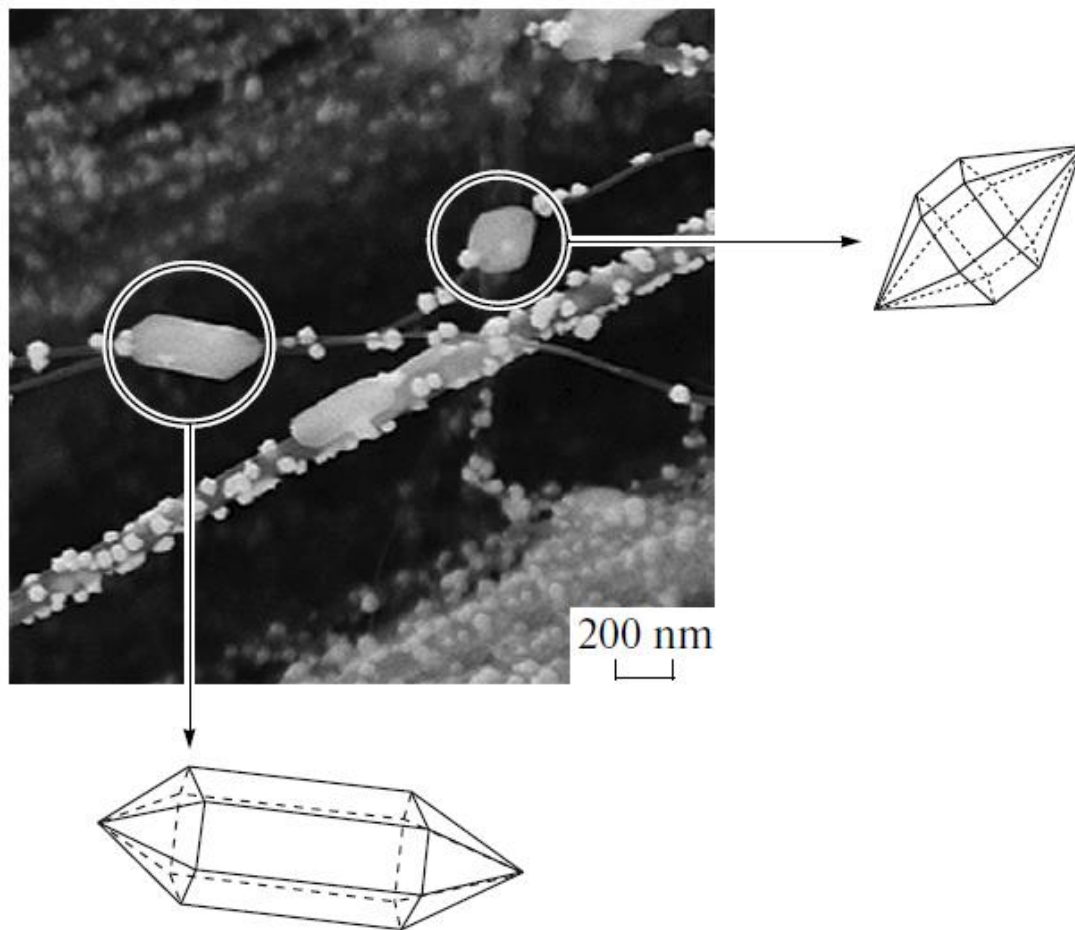


Figura 3. Imagem SEM de nanoestruturas de Re na forma bi pirâmides e prismas hexagonais. Reproduzido da ref ^[83]. Copyright 2015, com permissão da Springer Nature.

O estado de oxidação do rênio é de difícil determinação, pois mesmo um curto tempo de exposição ao ar pode oxidar rênio metálico, ou aumentar o número de oxidação de óxidos reduzidos, efeito que é mais pronunciado quanto menor o tamanho das NPs^[94]. Logo, os resultados obtidos de análises de XPS realizadas em atmosfera ambiente são afetados, mesmo que a amostra tenha sido sintetizada e armazenada em atmosfera inerte e tenha sido exposta ao ar apenas durante a análise^[79,94], o que destaca a importância de análises em condições *in situ*.

De maneira geral, todas as análises de XPS de rênio mostram uma mistura de estados de oxidação, e a presença de estados mais reduzidos está mais relacionada ao fato da análise ter sido realizada com redução *in situ* ou com exposição da amostra ao ar do que ao método de síntese^[91].

Bare et al. analisou um catalisador suportado de rênio em alumina ($\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$) sintetizado por impregnação evaporativa utilizando estrutura fina estendida de absorção de raios x (EXAFS), microscopia eletrônica de varredura por transmissão (STEM) e XPS para determinar o estado de oxidação e a distribuição do rênio no material^[95]. No catalisador oxidado, rênio estava presente como trióxido(oxoaluminato)Re(VII) ligado ao suporte alumina e altamente disperso. Quando o catalisador é reduzido a 500 °C ou 700 °C, rênio é detectado como *nanoclusters* de <1 nm e átomos de rênio isolados interagindo com o suporte de alumina em forma de óxido. As estruturas de clusters de rênio utilizada nos cálculos de EXAFS são apresentadas na Figura 4.

Curiosamente, espécies de óxido de rênio ainda estão presentes mesmo quando uma temperatura de redução relativamente alta de 700 °C é empregada, apesar do pico da redução ser 375 °C, conforme encontrado em estudos de redução em temperatura programada (TPR)^[95]. Adicionalmente, foi verificado que a temperatura e extensão da redução em catalisadores de rênio depende da rampa de aquecimento e da presença de umidade^[95], além da pressão parcial de hidrogênio^[96].

Em suma, o estado de oxidação da espécie cataliticamente ativa de rênio é geralmente controverso. É difícil de determinar, mesmo utilizando técnicas avançadas como XPS e EXAFS, uma vez que uma mistura de

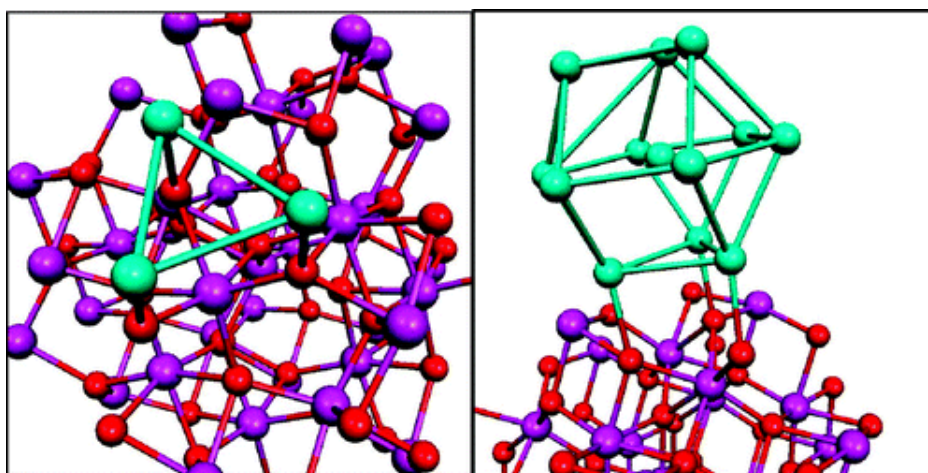


Figura 4. Estrutura de clusters de Re com 3 (esquerda) e 13 (direita) átomos no suporte de alumina. Reproduzido da ref.^[95] Copyright (2011), com permissão da *American Chemical Society*.

estados de oxidação é comumente encontrada na maior parte das temperaturas de redução utilizadas^[76-78]. Além disso, rênio reduzido rapidamente oxida em exposição ao ar, o que significa que caracterizações do estado de oxidação de amostras que foram expostas ao ar antes ou durante a análise são pouco confiáveis^[94]. Embora não tenha sido determinado, a possibilidade de que a mistura de vários estados de oxidação possa, de fato, ser responsável pela particular atividade catalítica vista em materiais de rênio não pode ser descartada.

Rênio é comumente utilizado como dopante em outros metais nobres que são mais reconhecidos como capazes de dissociar H₂, como Au, Pd, Pt, Ir ou Rh^[88,97]. Por exemplo, a combinação de Re e Pd para hidrogenação do ácido fumárico a butirolactona se mostrou bastante ativa em estudos realizados em colaboração com outros alunos dentro do grupo de pesquisa^[88].

Todavia, rênio também pode ser o único metal ativo em certas reações de hidrogenação, mesmo em forma de óxido^[78,97]. De fato, óxidos metálicos são capazes de adsorver e dissociar H₂ de forma heterolítica em um próton e um hidreto, ou homoliticamente em dois prótons, conforme ilustrado na Figura 5. Adicionalmente, a quimissorção de H₂ em Re/C foi demonstrada experimentalmente em T > 150 °C após uma pré-redução a 300 °C^[98].

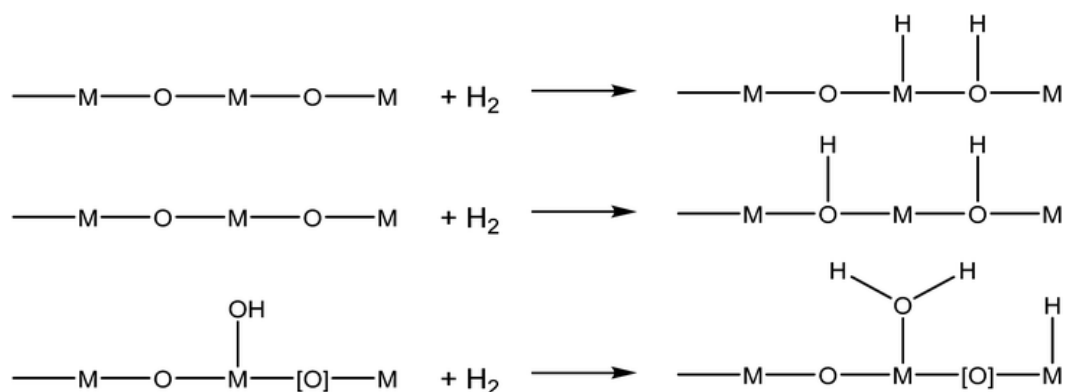


Figura 5. Diferentes modos de ativação do H₂ em óxidos metálicos estequiométricos e não estequiométricos, respectivamente de cima para baixo, dissociação de H₂: heterolítica, homolítica e heterolítica. Reproduzido da ref^[99]. Copyright (2017) com permissão da *Royal Society of Chemistry*.

Também o CO_2 pode adsorver e interagir na superfície de óxidos metálicos de diversas maneiras durante reações de hidrogenação, levando a variados intermediários e produtos^[99], conforme ilustrado na Figura 6. Essas espécies superficiais podem reagir com prótons, hidretos e hidroxilas, formando produtos que incluem ácido fórmico, formaldeído, metanol, monóxido de carbono e metano.

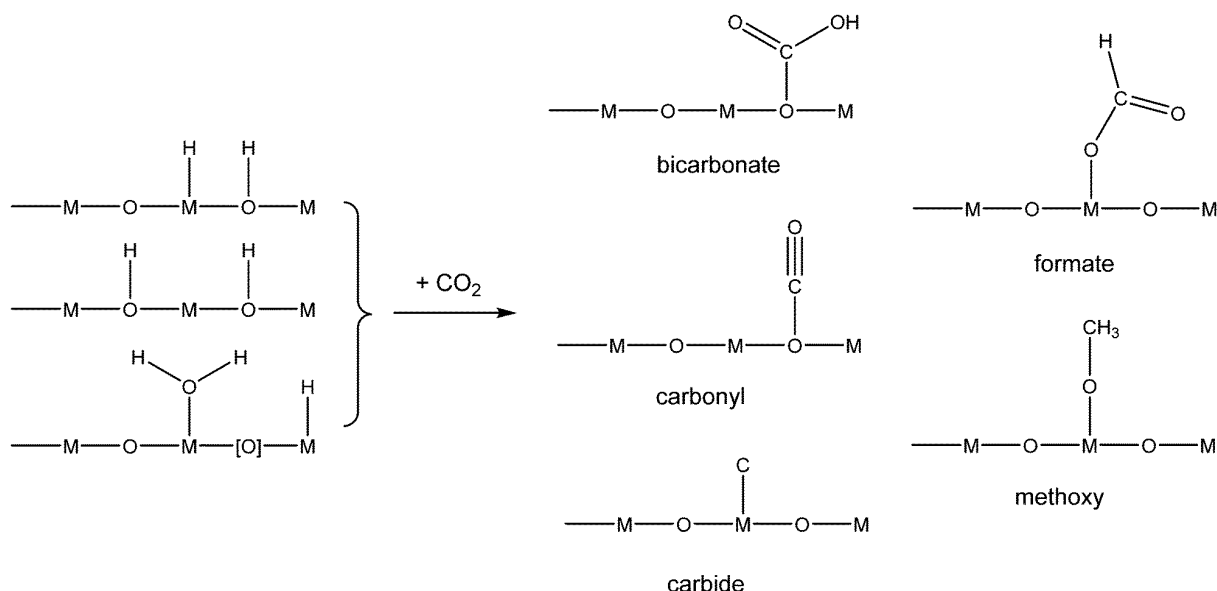


Figura 6. Ilustração da estrutura e ligações de possíveis intermediários de reação que podem se formar na superfície durante a hidrogenação catalítica de dióxido de carbono em óxidos metálicos com defeitos. Reproduzido da ref.^[99] Copyright (2017) com permissão da *Royal Society of Chemistry*.

Rênio pode ser aplicado como dopante em catalisadores de metanação de CO_2 para aumentar a seletividade para CH_4 , particularmente combinado com níquel, como descrito por Yuan et al.^[100], que estudaram o mecanismo da metanação de CO_2 e atribuíram o ganho em seletividade CH_4 a uma menor barreira energética para a dissociação de ligações C-O em espécies derivadas de CO_2 adsorvido (i.e., HCOO^* ou CHO^*) quando rênio estava presente, devido a sua forte afinidade por oxigênio.

Dong et al. demonstraram experimentalmente que catalisadores de níquel combinados com rênio eram mais ativos e mais seletivos na metanação do CO_2 , especialmente em temperaturas maiores que $375\text{ }^\circ\text{C}$. Esses autores também apontaram que as partículas de níquel eram menores e mais dispersas quando rênio também estava presente;

adicionalmente, rênio evitou a sinterização de NPs de níquel no catalisador usado^[101]. Catalisadores de níquel combinados com rênio também foram patenteados como um catalisador seletivo na metanação de CO^[102]. Para gerar maior valor agregado ao produto, CH₄ pode ser convertido a etano, benzeno e naftaleno utilizando catalisadores de ReO_x/zeolita^[103].

Nanopartículas de óxido de rênio ancoradas em diversos suportes foram utilizadas na hidrogenação de CO₂ a metanol. A primeira literatura de catalisadores de rênio para a conversão de CO₂ a CH₃OH é de Iizuka et al., 1983, que estudou rênio suportado em SiO₂, MgO, Nb₂O₆, e ZrO₂ em uma reação em fluxo sob 10 atm, sendo que a formação de metanol foi mais eficiente sobre ZrO₂^[104]. Em avanços recentes, Ting et al. (2019) também avaliou variados suportes para um catalisador de rênio em uma reação pressurizada em batelada e constatou que TiO₂ é mais ativo e mais seletivo para metanol que outros suportes, incluindo ZrO₂, gerando metanol em 82% de seletividade e *turnover-number* (TON) 44 em 24 h, a 60 bar e 150 °C^[77].

Nesta tese será descrito um processo de alta pressão em fluxo supercrítico contínuo para a eficiente e seletiva produção de metanol a partir de CO₂ sobre um catalisador heterogêneo de ReO_x/TiO₂, projetado para maximizar a conversão de CO₂ sem comprometer a seletividade. A alta pressão permite que o sistema converta uma grande quantidade de CO₂ quase que exclusivamente a metanol, uma vez que a 200 °C a seletividade é de 98% e a conversão de CO₂ de 18%. Essa é a melhor combinação de seletividade para metanol e conversão de CO₂ já encontrada na literatura para essa reação em condições similares.

2 OBJETIVOS

O propósito principal dessa tese de doutorado é o desenvolvimento de um processo catalítico em pressão supercrítica para a hidrogenação do gás carbônico a metanol. Para tal, serão estudadas inicialmente reações em batelada, por serem mais simples para a avaliação de potenciais materiais catalíticos e suas performances e seletividade. A seguir, será desenvolvido um reator em fluxo em pressão supercrítica para realização da conversão de CO_2 a CH_3OH .

2.1 ANÁLISE DO MATERIAL DO CATALISADOR

O catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$, considerado ótimo para a catálise da hidrogenação de CO_2 a metanol, será caracterizado por técnicas analíticas diversas para o conhecimento de sua estrutura, de forma a indicar quais as formas de interação química do catalisador com os substratos, e assim possibilitar a conjectura de um mecanismo reacional.

2.2 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

As variáveis físicas da reação, por exemplo, pressão, temperatura e velocidade espacial dos reagentes, exercem um papel quase tão importante quanto o próprio catalisador na conversão e seletividade de um processo reacional. Portanto, essas variáveis também serão avaliadas quanto ao seu impacto na produtividade de metanol a partir do CO_2 .

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Óxido de rênio (VII) (Re_2O_7), cloreto de irídio hidratado ($\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e cloreto de paládio (PdCl_2) foram comprados da Sigma-Aldrich com pureza $\geq 99,9\%$, dióxido de titânio P25 (TiO_2) foi comprado da Degussa com pureza $99,9\%$ e tamanho de partícula 20 nm, sílica pirogênica HDK foi obtida da Wacker com pureza $>99,8\%$, e óxido de alumínio foi comprado da Vetec com pureza $99,5\%$. Os gases hidrogênio e dióxido de carbono foram adquiridos da Special Gases em $99,5\%$ de pureza. Monóxido de carbono e metano foram adquiridos da White Martins em $99,99\%$ de pureza. Padrões analíticos dos álcoois metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) e 2-propanol ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) foram obtidos da Sigma Aldrich em pureza $99,999\%$. Todas as válvulas do sistema de fluxo foram compradas da HiP (*high pressure company*), empresa especializada em equipamentos para alta pressão. Todos os reatores utilizados foram fabricados pelo grupo de pesquisa utilizando aço inoxidável 316L ou Inconel 600[®], conectores e válvulas de alta pressão da HiP da Swagelok.

3.2 SÍNTESE DO CATALISADOR

O catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ foi obtido do precursor Re_2O_7 , o qual foi dissolvido em água, em quantidade suficiente para gerar 5 wt% de rênio no suporte de TiO_2 P25. Ao se dissolver em água, o óxido de rênio (VII) se converte em ácido perrênico (HReO_4), sendo o ânion ReO_4^- a espécie que interage com o suporte. Por exemplo, para 500 mg de suporte, são adicionados 50 mg de Re_2O_7 e 500 mL de H_2O . A seguir, adiciona-se o suporte, de modo a realizar a impregnação aquosa. Após 12 horas em agitação, o material é seco na estufa, exposto ao ar, a $120\text{ }^\circ\text{C}$, durante mais 12 horas.

O restante dos catalisadores avaliados para comparação, $\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$, $\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, Ir/TiO_2 , Pd/TiO_2 , $\text{ReO}_x\text{-Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{ReO}_x\text{-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ foram sintetizados em metodologia análoga (impregnação aquosa seguida de secagem a 120 °C) a partir de seus precursores Re_2O_7 , $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ e PdCl_2 com o suporte correspondente. Todos os catalisadores foram pré-reduzidos *in situ* a 250 °C sob 1 mL.min⁻¹ de H_2 a 20 bar por 1 hora, ou *ex situ* a 500 °C sob 1 mL.min⁻¹ a pressão ambiente por 1 hora previamente aos testes catalíticos em batelada. Para as reações em fluxo, todas as pré-reduções foram realizadas *in situ* sob 1 mL.min⁻¹ a pressão ambiente por 1 hora, a 250 ou 500 °C, conforme indicado.

3.3 CARACTERIZAÇÕES

A análise de área superficial foi realizada com isotermas de adsorção-desorção de N_2 com um analisador de área superficial da Quantachrome modelo Nova 1200e no laboratório do grupo. As amostras foram pré-tratadas sob vácuo a 250 °C por 3 horas. Padrões de difração de raio x (XRD) foram obtidos após pré-redução a 250 °C, utilizando um difratômetro Rigaku Miniflex com radiação de $\text{Cu K}\alpha$ de 40 kV de tensão e 30 mA de corrente, com intervalo de 2θ de 0.02° em 2°/min, disponível na central analítica do IQ-USP, ou em um difratômetro Bruker AXS D2 com radiação $\text{Cu K}\alpha$ filtrada por Ni, disponível no laboratório do Prof. Koiti Araki (IQ-USP). Espectroscopia de fotoelétron de raio x (XPS) foi realizada pelo Prof. Renato Gonçalves no IFSC-USP, com equipamento Scienta Omicron ESCA+ com um analisador hemiesférico de alta performance (EAC2000) utilizando radiação monocromática $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV) como a fonte de excitação. Espectros de XPS de alta resolução foram obtidos com intervalos de 0,05 eV. O ajuste dos picos nos espectros de XPS foi feito com o software CasaXPS. As porcentagens em massa de rênio foram avaliadas por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) em um espectrômetro Spectro Arcos na central analítica do IQ-USP.

As amostras foram previamente digeridas por aquecimento em $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ 1:3.

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram adquiridas no LNNano-CNPEM, em um microscópio JEOL 2100F, operando em 200 kV de voltagem de aceleração. As imagens foram adquiridas em modo convencional e varredura (STEM) para aumentar o contraste entre os clusters de ReO_x e o suporte TiO_2 . O catalisador foi previamente reduzido antes da obtenção das imagens de modo a obter uma dispersão similar à observada nos testes catalíticos. Uma pequena quantidade do catalisador reduzido foi dispersada em isopropanol, e 3 μL foram pipetados sobre um grid de cobre coberto com filme de carbono ultrafino (Ted Pella). Imagens de STEM foram obtidas por detector de campo escuro de alto ângulo com tamanho de ponto de 1 nm. O histograma de distribuição de tamanho das nanopartículas foi avaliado através da realização de medidas de 350 das partículas vistas nas imagens com o software ImageJ, e do ajuste de distribuição de tamanho com o Origin 2020, utilizando uma função log-normal sobre o histograma.

A redução em temperatura programada (TPR) foi realizada em um micro reator CatLab[®] acoplado a um espectrômetro de massas, ambos da Hiden Analytical, no laboratório da Prof. Liane Rossi (IQ-USP). O catalisador foi pré-tratado a 100 °C por 30 minutos sob argônio para remoção da umidade, e a seguir foram acompanhadas as massas de H_2 , H_2O e argônio (Ar) durante uma rampa de aquecimento de 50 a 950 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob 30 mL.min⁻¹ Ar e 1 mL.min⁻¹ H_2 . Estudos de espectrometria de infravermelho foram realizados em um espectrômetro Shimadzu IR Prestige 21, também no laboratório da Prof. Liane Rossi, medindo espectros de 64 scans em uma resolução espectral de 4 cm⁻¹. Uma amostra de 20 mg de $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ foi pastilhada e colocada em uma cela de transmissão Specac IR para alta temperatura. O catalisador foi pré-tratado a 250 °C sob fluxo de 10 mL.min⁻¹ de H_2 e 50 mL.min⁻¹ Ar previamente às medidas. A reação foi estudada com fluxo de 10 mL.min⁻¹ de CO_2 e

30 mLmin⁻¹ de H₂ diluídos em 50 mL.min⁻¹ de Ar, à pressão ambiente e várias temperaturas. Espectrometria de refletância difusa de UV-Vis foram adquiridos no laboratório do grupo, em espectrofotômetro UV 2550 – Shimadzu com dispositivo de esfera integradora, utilizando BaSO₄ como padrão de refletância.

3.4 TESTES CATALÍTICOS

3.4.1 Triagem dos catalisadores em batelada

De modo a avaliar a atividade e seletividade dos catalisadores, foram adicionados 10 mg do catalisador (5 wt% de metal ativo) em um reator de batelada de aço inox para alta pressão de 10 mL de volume, fabricado por CITUA. O reator foi degaseado com um fluxo de 1 mL.min⁻¹ de N₂ por 5 minutos, e então pressurizado com 5 bar de H₂ e aquecido a 250 °C. Após um pré-tratamento de 1 hora, a pressão de hidrogênio foi aumentada para 50 bar, e então foi introduzido CO₂ até que a pressão total atingisse 100 bar. A reação prosseguiu por 18 horas.

Após o término do tempo de reação, uma fração da reação gasosa foi coletada em um recipiente de amostragem de $V = 5$ mL, permitindo que a pressão total do reator fosse reduzida em 5 bar, e a amostra gasosa foi analisada por cromatografia gasosa (GC) utilizando um detector de condutividade térmica (TCD) para quantificação dos produtos gasosos, CO e CH₄. O restante da pressão no reator foi aliviada lentamente, borbulhando em um tubo plástico contendo 2 mL de água, de forma a conter os produtos mais polares, solúveis em água, mas que condensariam nas condições ambientes. A água contendo os produtos foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS).

3.4.2 Reações em fluxo supercrítico

O sistema de reação em fluxo supercrítico foi construído da seguinte maneira: cilindros de gás hidrogênio e dióxido de carbono (a) de pureza industrial (99,5%) preenchem uma bomba de seringa de 500 mL (b) da

marca Isco, modelo 500D, a qual era utilizada para pressurizar a mistura de CO₂ e H₂ e controlar o fluxo da reação. A mistura reacional é empurrada pela bomba de seringa através de um reator (c) – tubo de Inconel 600® de alta pressão de 1/4" preenchido com 290 mg de catalisador heterogêneo ReO_x/TiO₂ e areia de quartzo suficiente para ocupar todo o restante da parte interior do reator, contendo o catalisador na parte central de um forno tubular (d) da WT indústria. A pressão dentro do reator tubular é verificada com um medidor de pressão da Novus Huba 520 e controlada por uma válvula de contrapressão de mola e pistão (e) instalada no final do sistema. Entre o reator e a válvula de contrapressão, está uma válvula de amostragem de seis vias com *loop* de amostragem de 100 µL (f) da Rheodyne, utilizada para coletar amostrar da reação. O aparato experimental pode ser visualizado na Figura 7. De forma a minimizar a condensação no sistema, as linhas entre a saída do reator e a saída da válvula de contrapressão, incluindo a válvula de amostragem de seis vias, foram mantidas a 80 °C utilizando uma fita de aquecimento.

A válvula de seis vias foi montada de forma que na posição *load* da válvula, o *loop* de amostragem de volume calibrado estivesse conectado à saída do reator e à entrada da válvula de contrapressão, e ao alterar a posição da válvula para *inject*, o *loop* de amostragem é então conectado a entrada e saída independentes do sistema reacional, utilizadas apenas para coleta de amostras. Amostras foram coletadas com intervalo de 30 minutos durante 4 horas. Para análise dos produtos gasosos, um recipiente de amostragem foi ligado à saída de amostragem da válvula de seis vias, e esta foi aberta e fechada 7 vezes, de forma a pressurizar o recipiente de amostragem com aproximadamente 5 bar da mistura reacional, para que esta pudesse ser analisada por GC-TCD. Para análise do metanol e outros produtos não-voláteis, a saída da válvula de seis vias foi colocada em um tubo plástico contendo 450 µL de água, e a válvula foi virada para a posição *inject*, de modo a isolar o *loop* de amostragem do sistema de reação em fluxo, e seu conteúdo foi despressurizado lentamente em água. A seguir,

450 μL de água foram injetados no *loop* de amostragem de forma a arrastar qualquer conteúdo líquido precipitado em seu interior. A seguir, a válvula de seis vias é retornada para a posição *load* e o *loop* de amostragem está novamente conectado ao sistema reacional.

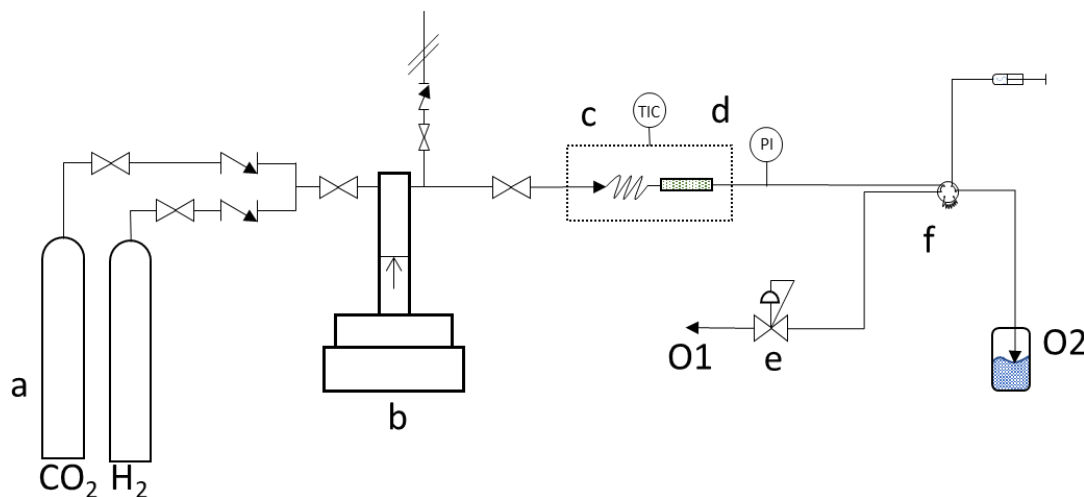


Figura 7. Aparato experimental para reações em fluxo supercrítico: (a) cilindros de gás reagente; (b) bomba de seringa; (c) reator tubular; (d) forno tubular; (e) válvula de contrapressão; (f) válvula de seis vias para amostragem; (O1) saída do fluxo; (O2) saída de amostra.

3.4.3 Metodologia analítica

Os produtos não-voláteis coletados em água foram analisados por GC-FID em um Trace GC da ThermoScientific e por GC-MS em um QP2020 da Shimadzu, ambos equipados com uma coluna capilar Stabilwax DA 60m \times 0.25mm \times 0.25 μm da Restek. Os produtos gasosos foram analisados por GC-TCD em um Shimadzu QP2010 equipado com uma coluna Carboxen 1010 Plot de 30m \times 0.53mm da Supelco. As amostras coletadas em água também foram analisadas por HPLC-RID para descartar produtos não detectáveis com a coluna de GC escolhida, formaldeído e ácido fórmico, em um cromatógrafo Shimadzu equipado com uma coluna Shodex SH1011 e ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.05% como eluente.

3.4.4 Comportamento de fase no reator de fluxo contínuo pressurizado

No caso da hidrogenação de CO_2 a metanol, temos reagentes e produtos com características físico-químicas bastante diferentes. A mistura

reagente de CO_2 e H_2 permanece gasosa mesmo nas altas pressões utilizadas – para condensar a $0\text{ }^\circ\text{C}$ e 100 bar, a proporção de CO_2 na mistura precisaria ser de 85%, bastante superior à maior proporção usada neste estudo, de 50%. Uma mistura de CO_2 e H_2 em 1:4, mesmo a 100 bar, condensaria a $-173\text{ }^\circ\text{C}$ ^[105,106]. Porém, o mesmo não pode ser dito a respeito dos produtos desejados, metanol e água. Logo, é necessário estudar o comportamento de fase nas condições experimentais para determinar se a mistura reacional é composta por uma fase única ou duas fases após passagem pelo reator.

O reator é composto de um tubo de aço de 1/4" aquecido por um forno tubular na temperatura da reação. Todavia, as linhas após a saída do reator, incluindo a válvula de contrapressão e a válvula de amostragem de seis vias, são tubos de 1/16" aquecidos a $80\text{ }^\circ\text{C}$, que é a maior temperatura atingida com segurança pelas fitas de aquecimento utilizadas.

A mistura $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{-CH}_4\text{-CO-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ é um sistema bastante complexo, e a construção de um diagrama de fase da mistura completa demandaria um estudo mais aprofundado. Porém, uma simplificação razoável é a suposição da mistura binária de metanol e água em um ambiente não condensável. Logo, um diagrama de fase contendo as isotermas de vapor e líquido na temperatura das linhas pós-reator ($80\text{ }^\circ\text{C}$) e do reator ($200\text{ }^\circ\text{C}$) em função da pressão e composição da fase líquida contendo os produtos metanol e água foi gerado a partir do software Refprop 9.0 e pode ser visualizado na Figura 8.

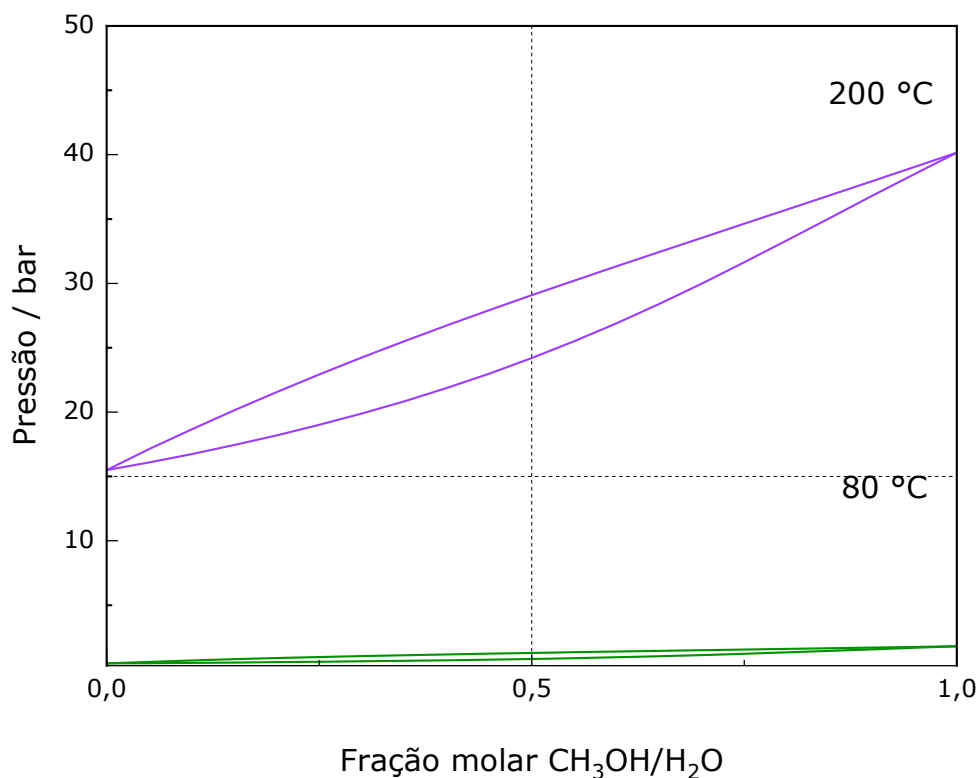


Figura 8. Diagrama de fases da mistura binária metanol-água em a $T = 80$ e 200 °C

Na maior conversão de CO_2 para CH_3OH obtida neste estudo, de 33% e 98% de seletividade para CH_3OH nas condições de 200 °C e 100 bar, a composição da mistura pós-reator contém fração molar 0,075 de CH_3OH e 0,078 de H_2O , sendo o restante excesso de CO_2 e H_2 não convertidos. Logo, a pressão parcial referente a compostos com probabilidade de condensação é de 15 bar. Analisando as isothermas presentes no gráfico de pressão por fração molar (linhas tracejadas na Figura 8), é determinado que os produtos estariam em fase gasosa, portanto em condição homogênea com os gases reagentes e subprodutos CO e CH_4 , apenas na temperatura de 200 °C dentro do reator. Porém, nas linhas pós-reator a 80 °C e 100 bar, a mistura se torna heterogênea, pois o metanol e a água condensam. Para que a mistura reacional pós-reator fosse homogênea a 80 °C, a soma da pressão parcial de água e metanol não poderia ser maior que 0,8 bar. Ou seja, na maior parte das condições reacionais testadas, o fluxo após o reator é composto de duas fases.

Fluxos bifásicos em reatores tubulares de fluxo contínuo são relativamente comuns, e podem tomar diversas formas, conforme ilustrado pela Figura 9. Como o diâmetro interno das linhas 1/16" de alta pressão utilizadas após o reator é muito pequeno ($< 1\text{mm}$), estima-se que o fluxo se encontre na configuração de fluxo segmentado, em que há seções transversais intercaladas de gás e líquido se movendo com igual velocidade linear, porém, como estão em fases separadas, seções líquidas e gasosas têm densidades bastante diferentes^[107].

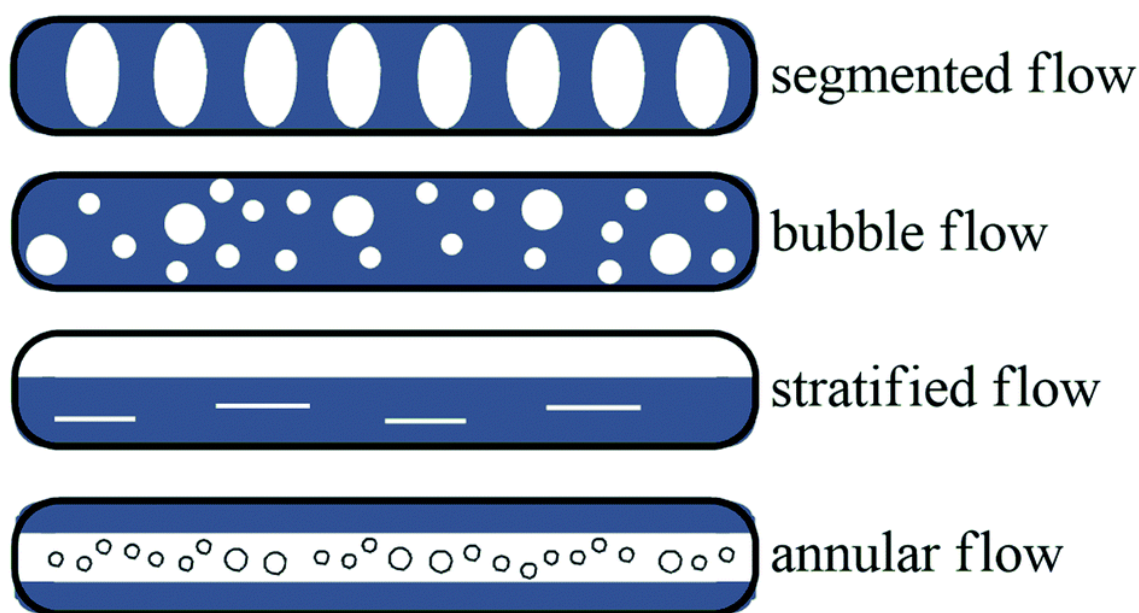


Figura 9. Regimes de fluxo observados em misturas gás-líquido em reatores tubulares de fluxo contínuo. Reproduzido da ref^[107]. Copyright (2021) com permissão da *Royal Society of Chemistry*.

3.4.5 RWGS à pressão ambiente

A reação reversa gás-água (RWGS) foi realizada em um micro reator CatLab acoplado a um espectrômetro de massas, ambos da Hiden Analytical. Uma massa de 50 mg do catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ foi pré-tratada a $250\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos sob $90\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de Ar e $10\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 , resfriado a $50\text{ }^\circ\text{C}$ sob $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de Ar, e a seguir foram introduzidos os gases reagentes em $2\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de CO_2 , $6\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 e $92\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de Ar. Foram acompanhados de graus de temperatura a cada $50\text{ }^\circ\text{C}$, mantendo-se a temperatura constante durante 20 minutos, e utilizando uma taxa de

aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ entre cada degrau (50, 100, 150, 200, 250, 300 e $350\text{ }^{\circ}\text{C}$).

3.5 ANÁLISE DO EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

A conversão e a seletividade dos produtos no equilíbrio termodinâmico foram estimados usando o software Aspen Plus V.8.8. O estado de equilíbrio de um sistema reacional em determinada condição de pressão e temperatura, com um determinado conjunto de componentes químicos, é obtido através da minimização da energia livre de Gibbs, a qual foi calculada utilizando o módulo RGibbs para equilíbrio de fases e reações químicas^[108]. A análise utilizando o módulo RGibbs requer apenas condições de pressão e temperatura, sem especificar as reações ou estequiometria envolvidas, meramente considerando o balanço atômico. Neste estudo, foi empregada a equação de estado Soave-Redlich-Kwong (SRK-EOS) modificada por Mathias^[109], utilizando parâmetros de interação binários descritos por Bennekom et al.^[110]. Os reagentes e produtos selecionados foram H_2 , CO_2 , CO , CH_3OH , CH_4 e H_2O . Álcoois superiores e alcanos C_{2+} não foram considerados devido a sua concentração ser negligenciável nos produtos reacionais obtidos nas condições estudadas. Após uma primeira corrida a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 100 bar, foi realizada uma análise de sensibilidade à temperatura (150-250 $^{\circ}\text{C}$), pressão (1, 40, 80, 100 e 120 bar) e $\text{CO}_2:\text{H}_2$.

4 RESULTADOS

4.1 TRIAGEM DE CATALISADORES EM BATELADA

Para avaliar como o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ se compara com outras combinações de metais ativos e suportes na redução do CO_2 , variados catalisadores foram preparados pelo método de impregnação aquosa do suporte e testados na hidrogenação do CO_2 em batelada. Os catalisadores testados incluem metais comumente utilizados em hidrogenações (Ir e Pd) suportados em TiO_2 , bem como ReO_x suportado em outros óxidos metálicos. Foi utilizada uma quantidade nominal em massa de 5 wt% de metal ativo. Os efeitos do metal ativo e do suporte na seletividade e atividade catalítica foram avaliados.

Também foi incluído na comparação um catalisador comercial, cedido pela empresa Clariant, de composição genérica $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (CZA), o qual vem sendo utilizado em instalações de escala industrial para a conversão de CO_2 a CH_3OH ^[44], com objetivo de comparar o $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ a um catalisador considerado economicamente viável para esse processo. Para o estudo comparativo, foi utilizado um reator de batelada de 10 mL contendo 10 mg de catalisador e 100 bar de mistura reagente $\text{CO}_2:\text{H}_2$ em proporção 1:1, a 250 °C. A atividade e seletividade dos catalisadores pode ser analisada na Tabela 2 e na Tabela 1.

Tabela 1. Seletividade de diversos catalisadores na hidrogenação de CO_2 em batelada

Seletividade ^a (%)	$\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$	$\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	ReO_x/ZnO	$\text{ReO}_x/\text{ZrO}_2$	$\text{ReO}_x/\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$	Ir/TiO_2	Pd/TiO_2	CZA ^b
CH_4	69	63	45	21	81	32	73	2	0
CO	12	6	10	47	4	13	20	94	63
CH_3OH	18	30	43	32	10	53	6	3	37
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	0	0	1	0	0	2	1	0	0

^aSeletividade = mol produto/mol de CO_2 convertido $\times 100$. ^bCZA = catalisador comercial cedido por empresa. Condições reacionais: $T = 250$ °C, $P = 100$ bar, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:1$, $t = 18$ h, reator de $V = 10$ mL contendo 10 mg de catalisador com 5 wt% de metal ativo, exceto TiO_2 (sem metal ativo) e CZA (desconhecido), sem solvente.

Em condições de batelada, o catalisador comercial teve o melhor desempenho em termos de atividade, seguido de ReO_x/ZnO e então $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. No entanto, o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ apresentou melhor seletividade para metanol, sendo 53% seletivo para CH_3OH , e, portanto, foi selecionado para o desenvolvimento do processo em fluxo supercrítico. O catalisador ReO_x/ZnO teve o segundo melhor desempenho em termos de seletividade para metanol, com 43%. Já o catalisador comercial CZA produziu grande quantidade de CO, sendo este o produto principal com 63% de seletividade, enquanto metanol constituía os 37% restantes.

O produto principal depende do metal ativo e do suporte. Observa-se que, com Ir/TiO_2 , há majoritariamente a formação de CH_4 , enquanto com CZA e Pd/TiO_2 o produto principal foi CO. O catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ teve como produto principal CH_3OH , enquanto que CH_4 foi o produto principal obtido com ReO_x suportado em óxido de ferro, sílica ou alumina, e CO no caso do suporte de zircônia.

A catálise heterogênea é influenciada pela energia de adsorção dos reagentes e dos possíveis produtos no sítio ativo. De maneira geral, é necessário que o substrato seja fortemente adsorvido no sítio ativo para que a reação prossiga, e que essa interação seja mais fraca entre o produto desejado e o sítio ativo, para que o produto seja dessorvido e libere o sítio ativo para interagir novamente^[46,111,112].

Em reações de hidrogenação com diversos produtos possíveis, como é o caso com o CO_2 , a diferença na energia de adsorção dos intermediários e produtos será impactante na seletividade^[100,111,112]. Caso o sítio ativo tenha fraca interação com produtos parcialmente hidrogenados, como CO, este será dessorvido e a hidrogenação não prosseguirá para CH_3OH ou CH_4 . Analogamente, caso o CO e/ou CH_3OH tenham interação demasiadamente forte com o sítio ativo, pode ocorrer a hidrogenação completa até CH_4 , perdendo seletividade^[113].

Adicionalmente, a rota de mecanismo reacional também deve ser considerada. O mecanismo de reação mais favorável para cada catalisador é diferente, pois a energia de ativação de cada etapa reacional depende do intermediário em questão e do sítio ativo da catálise^[56,100,112]. O sítio cataliticamente ativo depende da composição elementar do material, mas também pode variar com o tamanho de partícula, face exposta preferencial e suporte^[27,56,111,114,115]. Na seção 2.3.2, o mecanismo de reação sobre o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ será discutido com maior profundidade.

O fato do suporte influenciar significativamente a seletividade indica que diferentes espécies ativas de rênio são formadas em cada suporte, como já apontado pela diferença em tamanho de partícula de ReO_x suportado em C, Al_2O_3 , SiO_2 e TiO_2 observada por Toyao et al.^[75], embora maiores caracterizações seriam necessárias para afirmar quais são essas espécies. Ademais, também é possível que o suporte consista em uma fase ativa na catálise, uma vez que óxidos metálicos tais como o dióxido de titânio são capazes de adsorver o CO_2 .

O modo de adsorção do CO_2 varia entre os diferentes óxidos metálicos utilizados como suportes, gerando espécies como carbonatos e formatos^[99], o que também poderia influenciar a seletividade mesmo que a espécie de rênio fosse a mesma em todos os suportes^[56,116]. Nota-se que reação em branco foi realizada com TiO_2 sem metal ativo, onde apenas uma pequena quantidade de CO foi formada ($<1 \text{ mmol.g}_{\text{cat}}^{-1}$).

Tabela 2. Rendimento de diversos catalisadores na hidrogenação de CO_2

Rendimento ^a	$\text{ReO}_x/\text{SiO}_2$	$\text{ReO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$	ReO_x/ZnO	$\text{ReO}_x/\text{ZrO}_2$	$\text{ReO}_x/\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$	Ir/TiO_2	Pd/TiO_2	CZA ^b	TiO_2
CH_4	14	3	29	5	25	12	8	<1	-	-
CO	2	<1	7	12	1	5	2	13	61	<1
CH_3OH	4	1	27	8	3	20	<1	<1	35	-
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	<1	-	<1	<1	<1	<1	<1	-	-	-

^aRendimento: mmol produto por grama de catalisador. Condições reacionais: T = 250 °C, P = 100 bar, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:1$, t = 18 h, reator de V = 10 mL contendo 10 mg de catalisador com 5 wt% de metal ativo, exceto TiO_2 (sem metal ativo) e CZA (desconhecido), sem solvente.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$

O catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ foi preparado com sucesso sem uso de aditivos de síntese, utilizando água como solvente, aderindo aos princípios de química verde^[117], e caracterizado por diversas técnicas. A análise elementar realizada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) confirmou a quantidade de 6% de rênio em massa no catalisador, bastante próxima à concentração nominal pretendida de 5 wt%. Análise superficial por BET mostrou uma área superficial de $59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, tamanho de poro 9 nm e volume de poro $0,290 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, valores bastante próximos aos reportados para o suporte de TiO_2 comercialmente vendido como P25^[118]. A isoterma de adsorção-dessorção de N_2 pode ser encontrada na Figura 10.

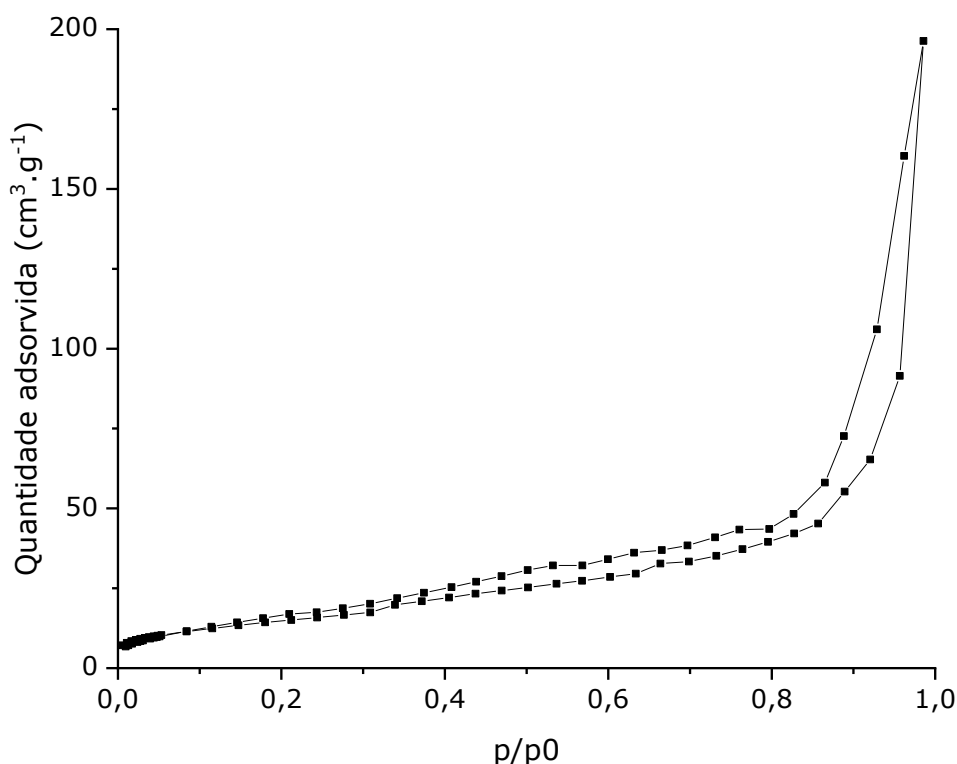


Figura 10. Isotherma de adsorção-dessorção de N_2 de $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$.

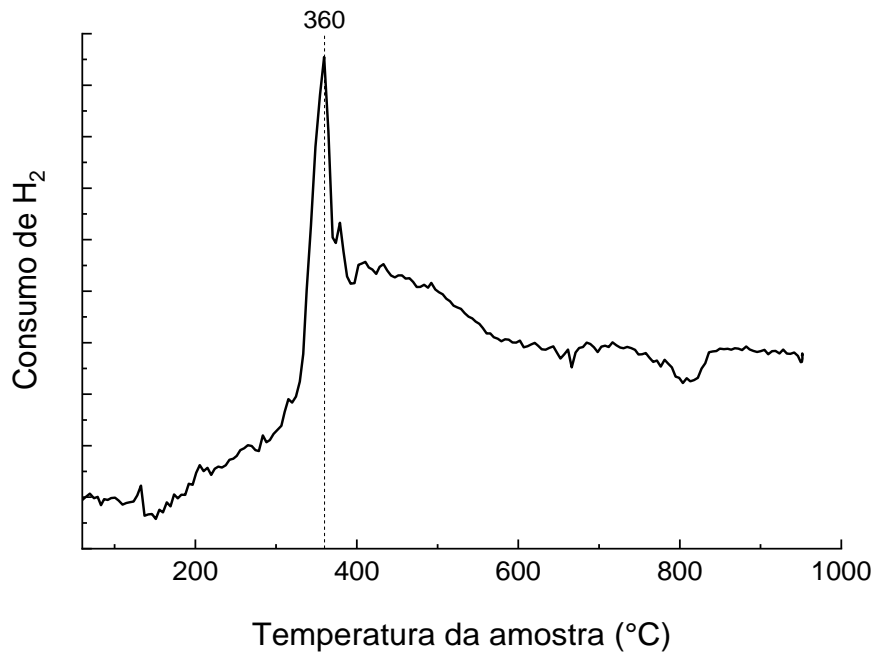


Figura 11. Redução em temperatura programada (TPR) do catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. Pré-tratamento a 100 °C por 30 min sob 100 mL.min⁻¹ de argônio. Rampa de aquecimento 10 °C.min⁻¹ sob 30 mL.min⁻¹ de argônio e 1 mL.min⁻¹ H₂.

A análise de TPR do catalisador (Figura 11) revela que há pouco consumo de H₂ em temperaturas menores que 350 °C, indicando que em reações de 250 °C o estado de oxidação do rênio é bastante alto caso não seja realizada etapa de pré-redução.

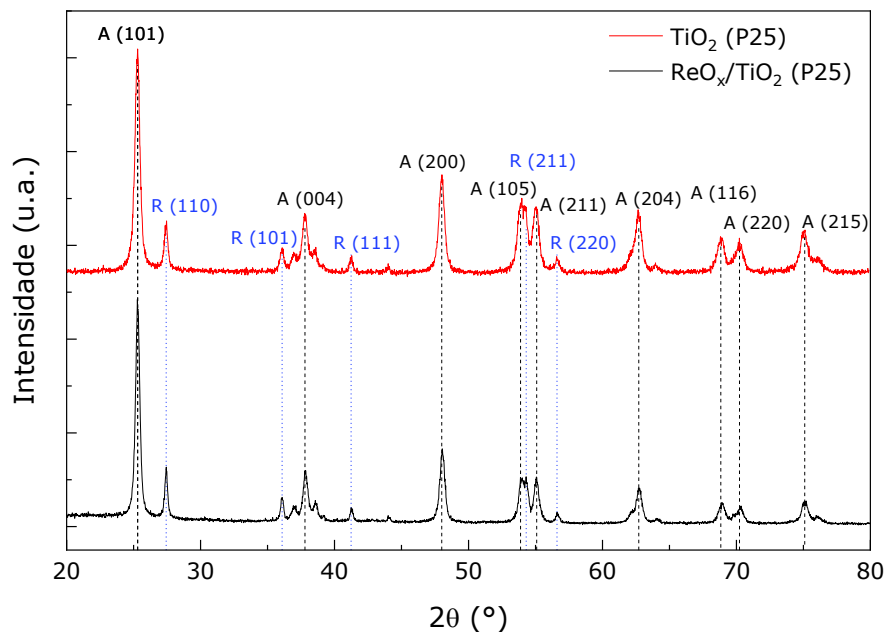


Figura 12. Padrões de difração de XRD do catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (P25) e do suporte TiO_2 (P25).

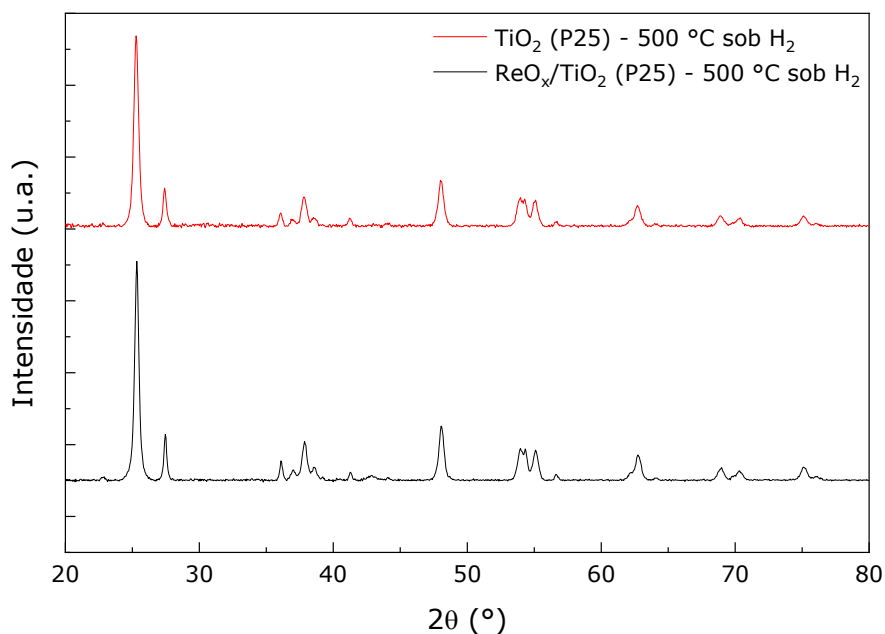


Figura 13. Padrões de difração de XRD do catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ (P25) e do suporte TiO_2 (P25) reduzidos a 500 °C sob H_2 .

Os difratogramas do suporte TiO_2 e do catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ são apresentados na Figura 12 e na Figura 13, respectivamente antes e depois da pré-redução sob H_2 a 500 °C. Não se observa diferença significativa entre o catalisador suportado e o suporte. São observados apenas picos referentes a titânia anatase e rutila, sendo essa última em menor intensidade. Estão presentes os picos de faces da anatase em $2\theta = 25,3^\circ$ (101), $36,9^\circ$ (103), $37,8^\circ$ (004), $48,0^\circ$ (200), $53,9^\circ$ (105), $55,08^\circ$ (211), $62,6^\circ$ (204), $68,9^\circ$ (116), $70,2^\circ$ (220) e $75,1^\circ$ (215), os quais condizem com a referência JCPDS 21-1272. Referentes a rutila, podem ser identificados picos em $27,4^\circ$ (110), $36,1^\circ$ (101), $41,2^\circ$ (111), $54,3^\circ$ (211) e $56,6^\circ$ (220) presentes na referência JCPDS 21-1276.

Através do refinamento de Rietveld (Figura 14 e Figura 15), é obtida a estimativa de composição de 81% anatase e 19% rutila para a amostra P25, a qual não se altera com a redução ou com a adição de rênio. O refinamento Rietveld considerando apenas TiO_2 também mostra um ajuste pior para a amostra $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ reduzida a 500 °C em comparação com as outras, evidenciado por um valor maior de X^2 . Analisando a sobreposição gráfica dos difratogramas calculado e observado, notam-se dois picos

alargados e pouco intensos nos ângulos de $2\theta = 40,4^\circ$ e $42,8^\circ$, os quais correspondem a $Re(002)$ e $Re(101)$ segundo a referência JPCDS 71-6589.

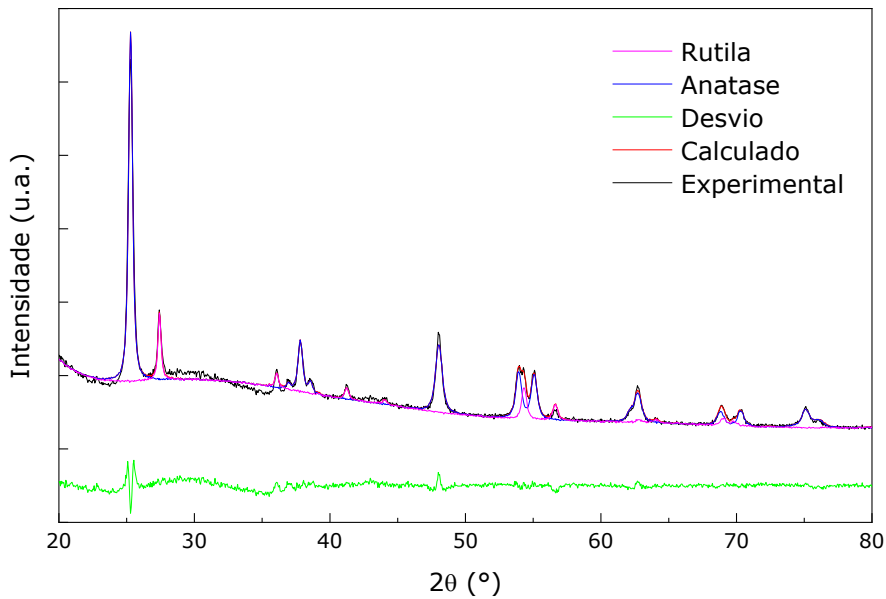


Figura 14. Refinamento de Rietveld do XRD da TiO_2 P25 comercial pré-tratada sob H_2 a $500^\circ C$.

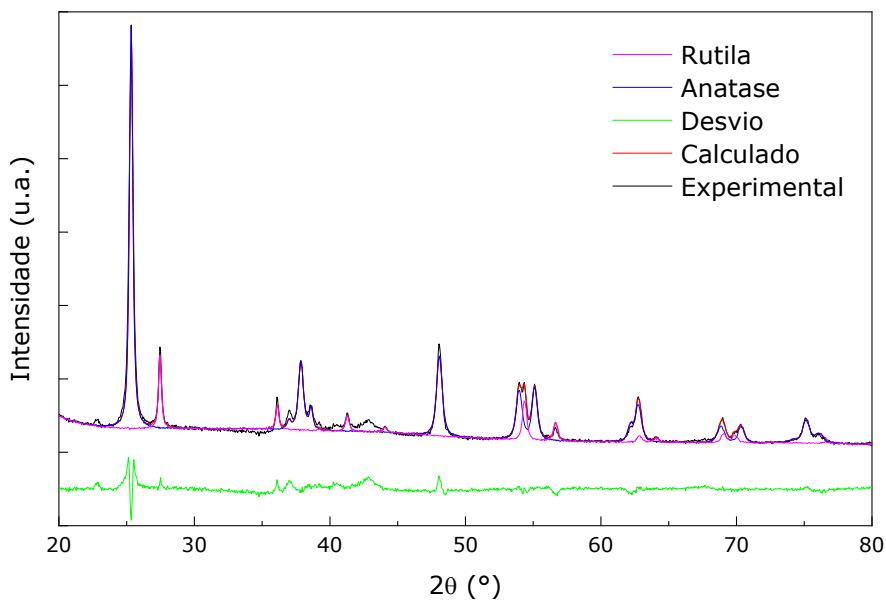


Figura 15. Refinamento de Rietveld do XRD do catalisador ReO_x/TiO_2 pré-tratado sob H_2 a $500^\circ C$.

A razão de que o rênio não é observado nitidamente por XRD pode ser o pequeno tamanho de seus cristalitos, em contraste com a titânia, que é um suporte altamente cristalino. Além disso, observa-se que a redução a

500 °C sob H₂ não alterou significativamente a estrutura cristalina do suporte TiO₂ P25.

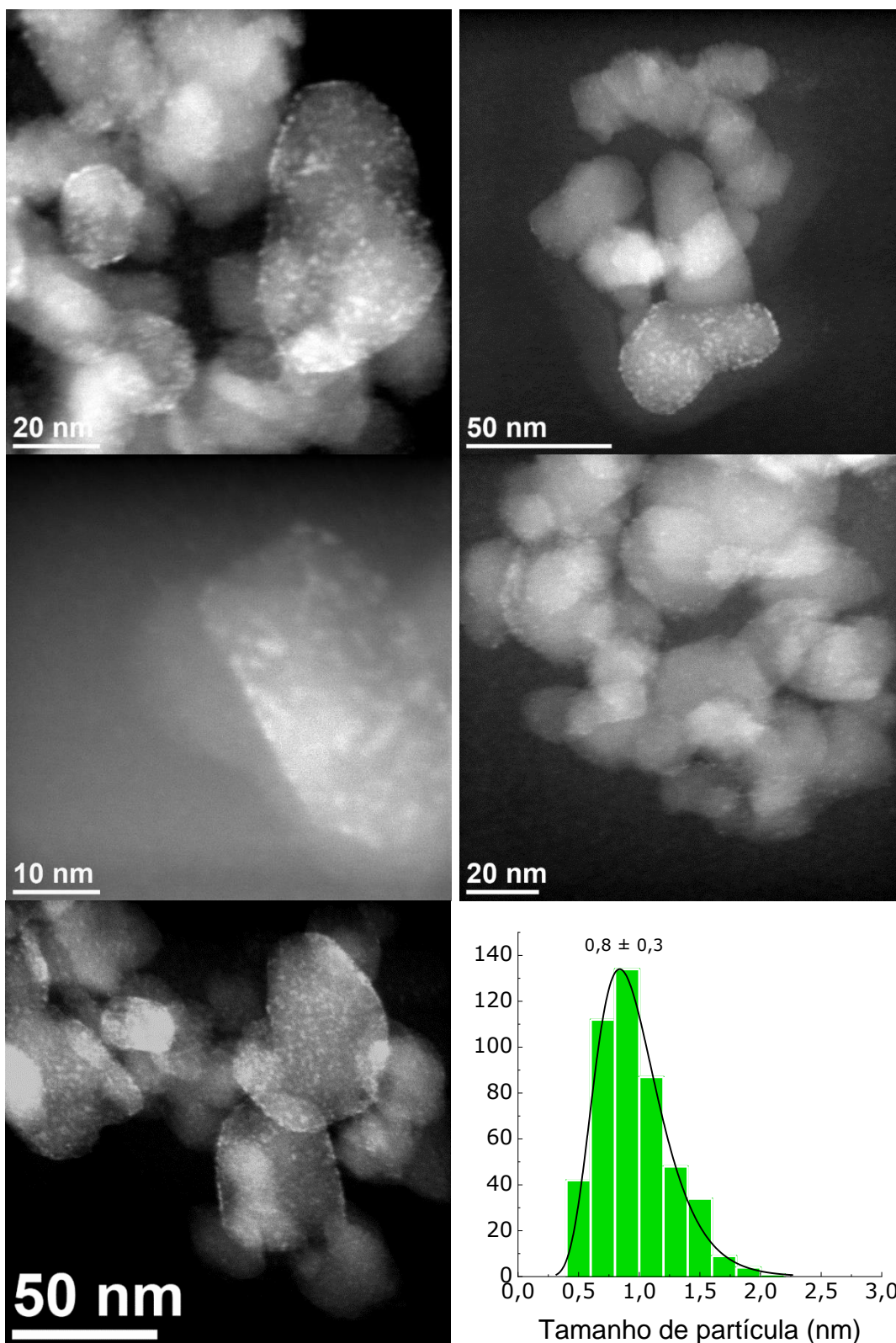


Figura 16. Imagens de STEM do catalisador ReO_x/TiO₂ (reduzido a $T = 250$ °C, $P = 20$ bar H₂) e histograma de tamanho de partícula

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) mostra que o catalisador pré-reduzido a 250 °C apresenta nanopartículas de 1 nm ou menos, bastante distribuídas pelo suporte. Imagem de TEM e histograma do tamanho das nanopartículas de rênio podem ser vistos na Figura 16. Essas caracterizações mostram que o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ é bastante similar em tamanho de partícula a outros catalisadores da literatura de igual composição, os quais também mostram clusters de 1 nm ou menos, estando bastante dispersos no suporte^[72,75,77,79,80].

Os dados de XPS do catalisador reduzido a 250 °C (Figura 17) mostram, na região do Rênio 4f, principalmente Re(VII) (74,3 at%), juntamente com Re(VI) (18,8 at%) e Re(IV) (6,9 at%). Deve ser notado que o catalisador, embora tenha sido pré-reduzido a 250 °C sob H_2 , não foi armazenado em atmosfera inerte, tendo sido exposto ao ar antes e durante a análise, o que pode ter afetado a proporção de Re(IV) presente, uma vez que a exposição ao ar afeta as espécies identificadas por XPS, conforme demonstrado por Rozmysłowicz^[79].

Tabela 3. Picos referentes ao Re 4f_{7/2} identificados por XPS

Energia de ligação (eV)	Espécie
45,88	Re VII
43,44	Re VI
42,23	Re IV

Okal et al.^[94] também estudaram como o tamanho de partícula afeta a oxidação de NPs metálicas de Re^0 , e descobriram que NPs oxidam mais facilmente quanto menor seu tamanho – mesmo em temperatura ambiente, NPs de Re^0 de 2 nm brevemente expostas a oxigênio foram oxidadas para Re(IV), Re(VI) e Re(VII), demonstrando que O_2 produz um efeito dramático na oxidação de pequenos clusters de rênio metálico, mesmo a 20 °C. Um aumento na temperatura para 150 °C leva a uma maior extensão da oxidação das espécies, especialmente para Re(VII), o que significa que mesmo uma pequena quantidade de oxigênio no meio reacional pode afetar as espécies presentes num catalisador de rênio durante a reação^[94].

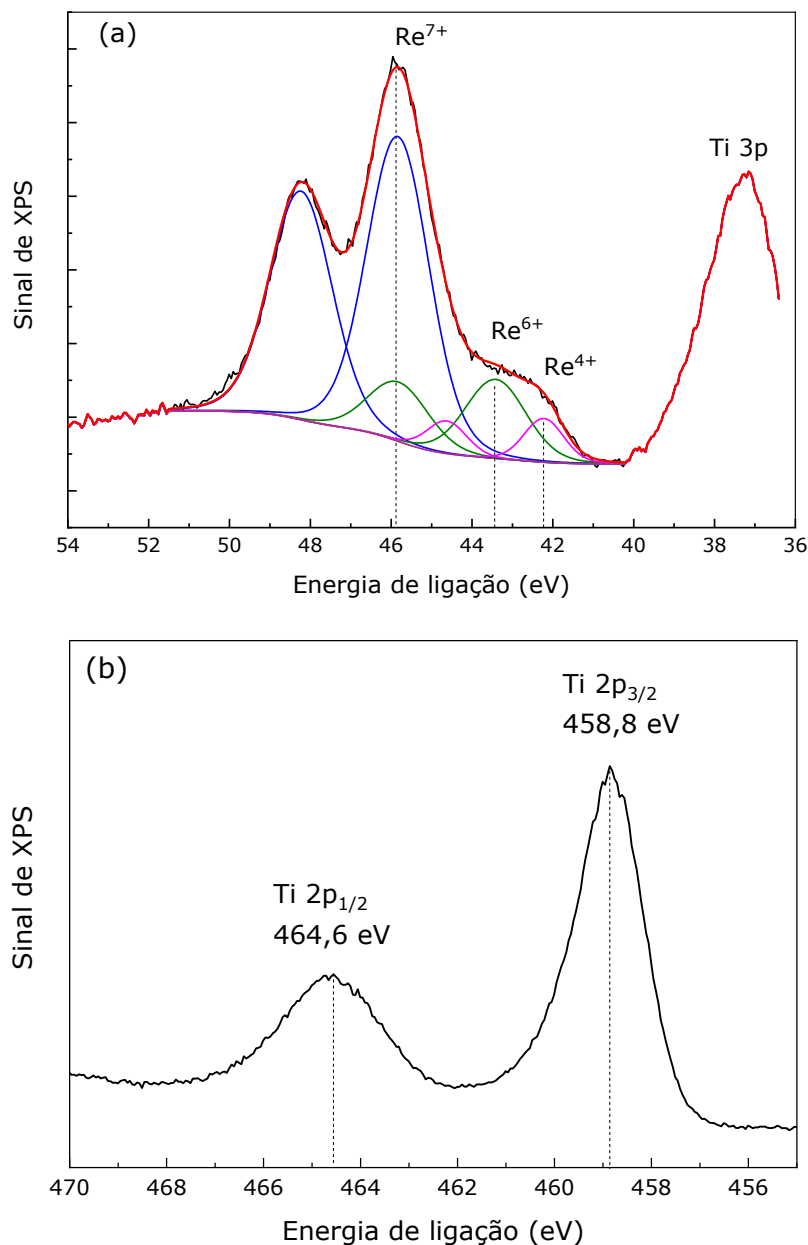


Figura 17. XPS das espécies da (a) região 4f do rênio e (b) região 2p do titânio em $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ 5 wt% pré-reduzido a $T = 250$ °C sob H_2 , exposto ao ar previamente à análise.

As energias observadas para as espécies na região de Re $4f_{7/2}$ no XPS foram de 45,88 eV para o Re(VII), 43,44 eV para o Re(VI) e 42,23 eV para Re(IV). Esses valores são um pouco mais baixos que os reportados por Okal et. Al. para $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10 wt%) de 46,3 eV, 44,8 eV e 42,8 eV para rênio VII, VI e IV, respectivamente^[94].

Mesmo considerando um material bastante similar, os valores encontrados são levemente inferiores aos 46,1 eV e 44,0 eV para rênio VII e VI reportados por Toyao et al. em Re/TiO₂ (anatase, 5 wt% Re) [75]. Energias de ligação menores para as mesmas espécies podem indicar uma transferência de carga do TiO₂ para o ReO_x, aumentando a densidade eletrônica das espécies de rênio, o que sugere uma interação considerável entre o metal ativo e o suporte.

Na região 2p do titânio, são encontrados dois picos em 464,6 eV e 458,8 eV, os quais condizem com os picos Ti⁴⁺ 2p_{1/2} e Ti⁴⁺ 2p_{3/2} [119]. Portanto, na amostra de ReO_x/TiO₂ (P25) reduzida a 250 °C, não foi observado Ti³⁺.

Nos espectros obtidos por refletância de UV-Vis (Figura 18), é observada a banda de absorção por volta de $\lambda = 320$ nm, característica da TiO₂, referente à transferência de carga da banda de valência para a banda de condução [120]. A banda alargada em comprimentos de onda mais altos ($\lambda > 700$ nm) observada para as amostras do catalisador ReO_x/TiO₂ está, provavelmente, relacionada a alguma espécie de rênio, a qual ocasiona a cor azul na amostra ReO_x/TiO₂ não tratada, e a cor preta nas amostras reduzidas sob H₂. Espécies conhecidas de rênio, como Re₂O₇, HReO₄ ou ReO₃, revelariam bandas respectivamente em $\lambda = 350$ nm, 300 nm e 520 nm [67,121], as quais não puderam ser identificadas, em parte devido a presença da banda de TiO₂ que possivelmente as sobrepõe.

Transições relacionadas ao íon Ti³⁺ e defeitos na TiO₂ também poderiam ser relacionadas a banda em $\lambda = 870$ nm [122], uma vez que estes poderiam ser gerados por tratamento térmico em atmosfera de H₂, porém, o espectro da TiO₂ tratada a 500 °C não revela a banda larga entre 400 – 800 nm, indicando que esta é relacionada à presença de rênio. A análise de XPS (Figura 17) também não detectou a presença de Ti³⁺, confirmando que o tratamento térmico de redução sob H₂ utilizado para ativação do ReO_x não causou a redução do suporte.

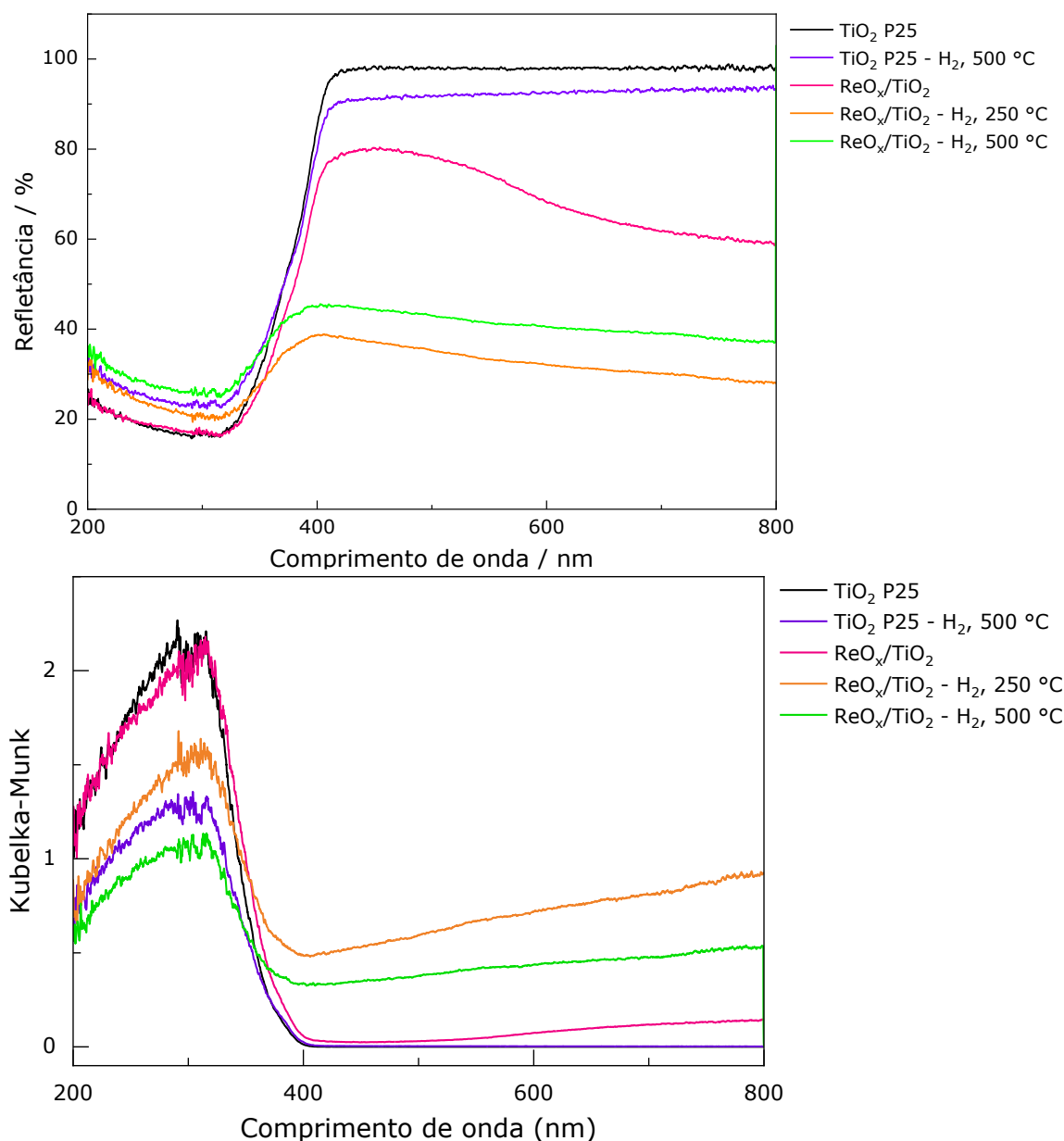


Figura 18. Espectros de refletância UV-Vis e absorvância calculada pelo método de Kubelka-Munk, para as amostras do catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ e do suporte TiO_2 puro. Amostras submetidas a pré-redução com H_2 estão sinalizadas, incluindo a temperatura de redução.

4.3 REAÇÕES EM FLUXO SUPERCRÍTICO DO CATALISADOR $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$

Processos em fluxo são, de maneira geral, mais utilizados na indústria por sua característica de processar uma maior quantidade de reagentes por tempo. Reatores de fluxo contínuo são considerados uma peça fundamental da quarta revolução industrial e essenciais para um futuro sustentável na engenharia química^[107].

Logo, foi considerado de grande importância estudar o comportamento e a atividade catalítica do $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ em um processo em fluxo contínuo, bem como a influência de condições reacionais. A condição supercrítica em alta pressão também contribui para a valorização de grande quantidade de CO_2 por tempo, além de favorecer a termodinâmica do processo.

4.3.1 Otimização de condições reacionais

As variáveis físicas como pressão, temperatura e tempo de contato dos reagentes com o catalisador, etc., podem influenciar a conversão e seletividade reacionais. Analogamente, variáveis do catalisador (i.e., pré-tratamento e quantidade de metal ativo) também afetam o rendimento do produto. Todas essas variáveis afetam também o custo do processo, uma vez que é necessário energia para aumento de temperatura e pressão, por exemplo. Logo, torna-se necessário avaliar o impacto de cada uma dessas variáveis no rendimento do produto desejado, no caso, metanol, com objetivo de otimizar a conversão e seletividade da reação ainda mantendo o processo economicamente viável.

De modo a avaliar o impacto da temperatura na conversão de CO_2 e seletividade da hidrogenação, a reação em fluxo foi realizada em uma razão de $\text{CO}_2:\text{H}_2$ fixa em 1:4, a 100 bar de pressão total, em velocidade espacial gás-hora (GHSV) normalizada de $10.000 \text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Os principais resultados obtidos estão sumarizados na Figura 19. Reações em branco foram realizadas tanto com reator vazio quanto com TiO_2 pura ($T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 100 \text{ bar}$, $GHSV = 10.000 \text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$) – nenhuma conversão de CO_2 foi observada em nenhuma delas.

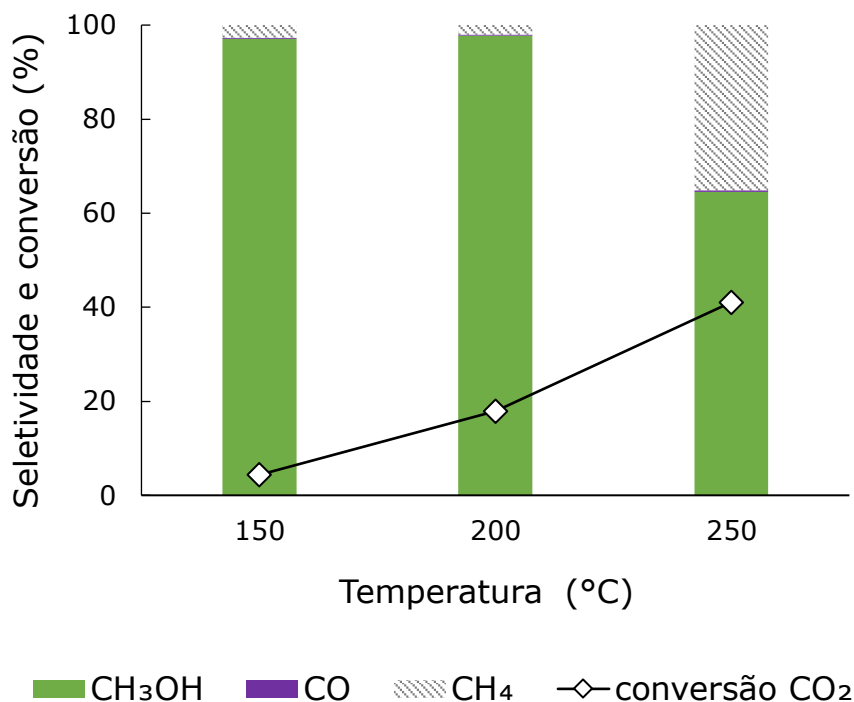


Figura 19. Efeito da temperatura de reação na hidrogenação de CO₂ sobre ReO_x/TiO₂. Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de ReO_x/TiO₂ pré-reduzido a $T = 250$ °C, reação a $P = 100$ bar, CO₂:H₂ = 1:4, GHSV = 10.000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.

Os resultados mostram que um aumento na temperatura leva a um aumento significativo nas taxas de conversão, provavelmente devido a um efeito cinético. A 250 °C, uma conversão de CO₂ de 41% foi atingida. No entanto, a essa temperatura, a seletividade para CH₃OH era de apenas 65%, com uma expressiva produção de CH₄ a 35%. A reação de metanação do CO₂ é exotérmica ($\Delta H_{298 K} = -165$ kJ.mol⁻¹), o que significa que seu equilíbrio termodinâmico é desfavorecido em temperaturas mais altas.

Ainda assim, a hidrogenação do CO₂ para CH₄ é cineticamente limitada, explicando por que o aumento de temperatura leva a maior formação de CH₄^[123]. Logo, 200 °C foi considerada a temperatura ótima para esse processo, uma vez que obteve 98% de seletividade para metanol e a conversão de CO₂ foi de 18%. A 150 °C, a seletividade era quase a mesma, porém a conversão de CO₂ caiu para apenas 4%.

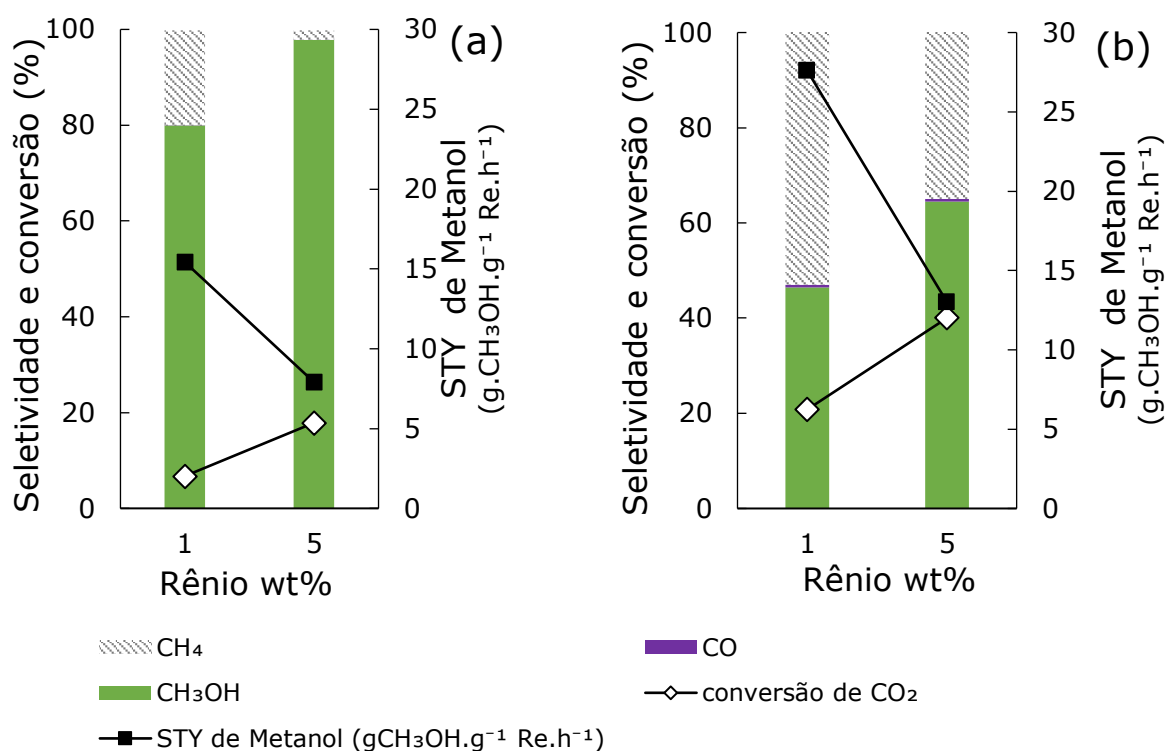


Figura 20. Efeito da porcentagem em massa (wt%) de Re na hidrogenação de CO₂ sobre ReO_x/TiO₂ a $T = 200$ °C (a) e $T = 250$ °C (b). Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de ReO_x/TiO₂ pré-reduzido a $T = 250$ °C, reação a $P = 100$ bar, CO₂:H₂ = 1:4, GHSV = 10.000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹

Dado que o rênio é um dos metais mais raros da Terra, compondo apenas $7 \cdot 10^{-8}\%$ da crosta terrestre^[65], é importante estudar catalisadores com a menor quantidade de rênio ainda funcional. Por isso, foi avaliada a reação de hidrogenação de CO₂ também com 1% de rênio em massa (wt%). Conforme visto na Figura 20a, na temperatura de reação de 200 °C, onde a seletividade para metanol era mais alta, quando reduzida a porcentagem de rênio de 5 wt% para 1 wt%, a seletividade para CH₃OH diminui de 98% para 80%, e a conversão de CO₂ também desce de 18% para 7%. Entretanto, o rendimento espacial horário de metanol (STY), ou seja, a quantidade em massa de metanol produzida por hora por massa de metal ativo, no caso, rênio, aumenta com o uso de menor quantidade de rênio.

As mesmas tendências são vistas para a reação realizada a 250 °C, entretanto, nessa temperatura a reação é menos seletiva para CH₃OH e ocorre maior formação de CH₄, o que é observado em ambas as porcentagens de rênio. Porém, nota-se também uma queda de seletividade

para CH₃OH e aumento para CH₄ com a menor quantidade de rênio - com 1 wt% de rênio, a 250 °C, o produto majoritário se torna CH₄, com 53% de seletividade, enquanto com 5 wt% a seletividade para CH₄ era de apenas 35% e o produto majoritário ainda era CH₃OH com 65%.

Enquanto a queda de conversão com a menor quantidade de metal ativo é facilmente explicada pela diminuição de sítios catalíticos, a diferença de seletividade é curiosa, e sugere uma mudança nas espécies catalíticas ativas encontradas no ReO_x/TiO₂ com 1 wt% ou 5 wt% de Re. Hardcastle et al.^[124] estudaram um material de rênio suportado em alumina sintetizado através da impregnação úmida de γ -Al₂O₃ com HReO₄, e determinaram por espectroscopia Raman e XANES que, em Re/Al₂O₃ com 1 wt% de rênio, há apenas uma espécie de rênio, bastante compatível ao ânion tetraédrico [ReO₄]⁻_(aq) adsorvido na superfície do suporte alumina, definida como [ReO₄]_(ads), com sua geometria alterada para C_{3v} devido à formação da ligação Re-O-Al. Por outro lado, em Re/Al₂O₃ de 4 a 9 wt% de Re, uma segunda espécie oxidada de rênio está presente, conforme já evidenciado por Wang e Hall^[121], que observaram, por Raman de baixa temperatura (- 196 °C), o surgimento de uma segunda banda de estiramento simétrico ao aumentar a quantidade de rênio.

Apesar dos estudos mencionados terem sido realizados com Al₂O₃, um suporte bastante diferente da TiO₂ utilizada neste trabalho, é possível que haja uma discreta tendência de alteração da estrutura das espécies de rênio no catalisador com a mudança de quantidade de Re. Além disso, a quantidade de rênio afeta a sua redutibilidade frente a pré-tratamentos com H₂^[95], além das energias de ligação observadas por XPS^[94], consequentemente afetando as espécies presentes que poderiam atuar como sítio ativo para conversão de CO₂ a CH₃OH ou a CH₄.

Uma vez que, com a pré-redução realizada a 250 °C, o catalisador contém majoritariamente espécies de rênio oxidadas, conforme a análise de XPS exposta na seção 2.2, foi feita uma avaliação da melhoria do

desempenho catalítico adicionando uma etapa de pré-redução do catalisador com temperatura mais alta, de 500 °C sob fluxo de H₂, a qual é bastante superior ao pico de redução observado na análise de TPR em 360 °C, e provavelmente leva a óxidos de rênio mais reduzidos.

Conforme visto na Figura 21, o aumento da temperatura de pré-redução do catalisador para 500 °C levou a um aumento significativo na conversão de CO₂ (de 18% para 33%) sem afetar a seletividade para metanol (98 a 97%). É possível que esse efeito seja explicado por uma maior proporção de uma espécie mais reduzida de rênio, a qual pode ser a espécie ativa. Todavia, estudos de XPS in situ seriam necessários para confirmar essa hipótese.

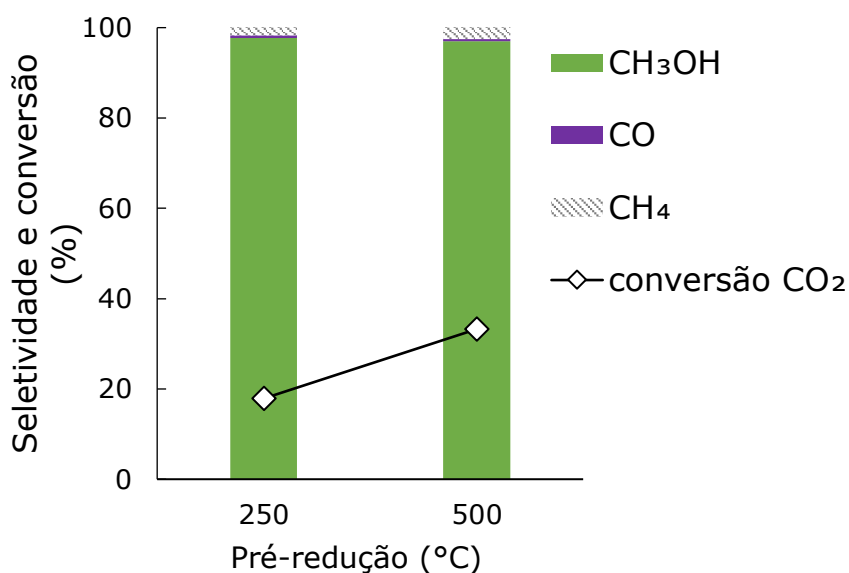


Figura 21. Efeito da temperatura de pré-redução do catalisador na hidrogenação de CO₂ sobre ReO_x/TiO₂. Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de ReO_x/TiO₂, T = 200 °C, P = 100 bar, CO₂:H₂ = 1:4, GHSV = 10.000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹.

Em um processo em fluxo, a velocidade espacial também pode influenciar a hidrogenação do CO₂, uma vez que a velocidade espacial do fluxo determina o tempo de residência da mistura reagente no reator, ou seja, o tempo de contato dos reagentes com o catalisador. Velocidades espaciais mais altas, de maneira geral, diminuem a conversão de CO₂, uma vez que levam a um tempo de residência mais curto^[36,37,125-127], o que foi confirmado por este trabalho experimental, conforme visto na Figura 22.

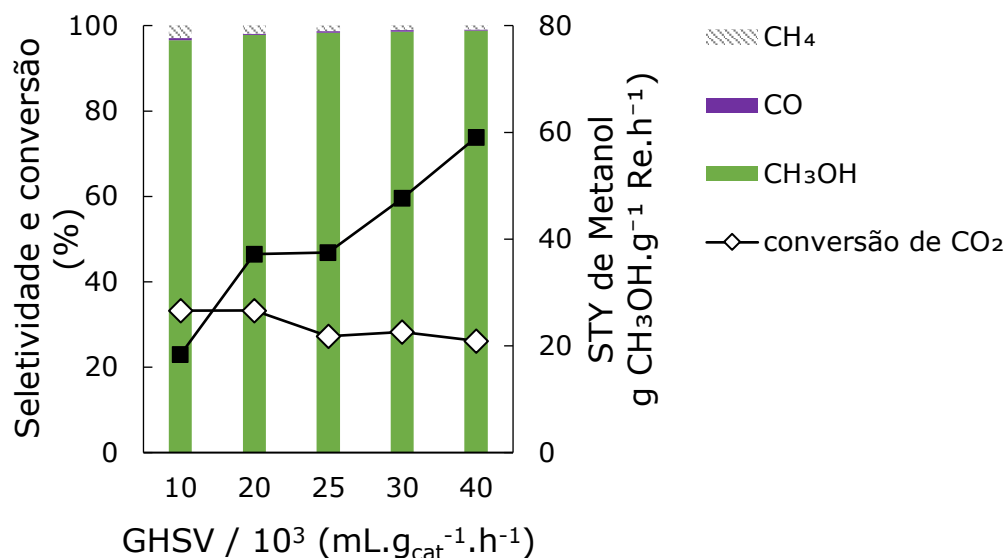


Figura 22. Efeito da velocidade espacial na hidrogenação de CO₂ sobre ReO_x/TiO₂. Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de ReO_x/TiO₂ pré-reduzido a 500 °C, $P = 100$ bar, $T = 200$ °C, CO₂:H₂ = 1:4.

Outro parâmetro fortemente influenciado pela velocidade espacial é o rendimento espacial de metanol (STY). Conforme visto na Tabela 4, ao analisar a influência da temperatura e pressão na conversão de CO₂ e STY de metanol, ambos os parâmetros seguem a mesma tendência – altas temperaturas e pressões levam a maiores conversões e maiores STY. Todavia, ao avaliar o efeito de um aumento da velocidade espacial, existe um compromisso entre o STY de metanol e a conversão de CO₂, que apresentam respostas inversas ao aumento de GHSV.

Maiores GHSV levam a tempos de residência mais curtos, o que, por sua vez, impacta negativamente a conversão. Todavia, a STY de metanol é um parâmetro relacionado à quantidade de metanol produzida, em relação inversa ao tempo de residência e à quantidade de catalisador. Por sua vez, maiores GHSV implicam que maior quantidade de gás reagente está fluindo pelo reator em um dado intervalo de tempo. Logo, como a queda na conversão não é tão acentuada quanto o aumento na quantidade gás reagente sendo processada, há um aumento na STY de metanol em velocidades espaciais mais altas.

Resultados bastante similares foram obtidos por Gaikwad et al., em que o aumento da GHSV na hidrogenação de CO_2 utilizando um catalisador $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ a 100 bar não afetou significativamente a seletividade nem a conversão de CO_2 , porém aumentou consideravelmente o rendimento de metanol^[125]. É importante notar que Gaikwad et al. apenas atingiram a seletividade para metanol próxima a 100%, reportada aqui a 100 bar e 200 °C, ao empregar uma pressão de 480 bar a 280 °C^[125].

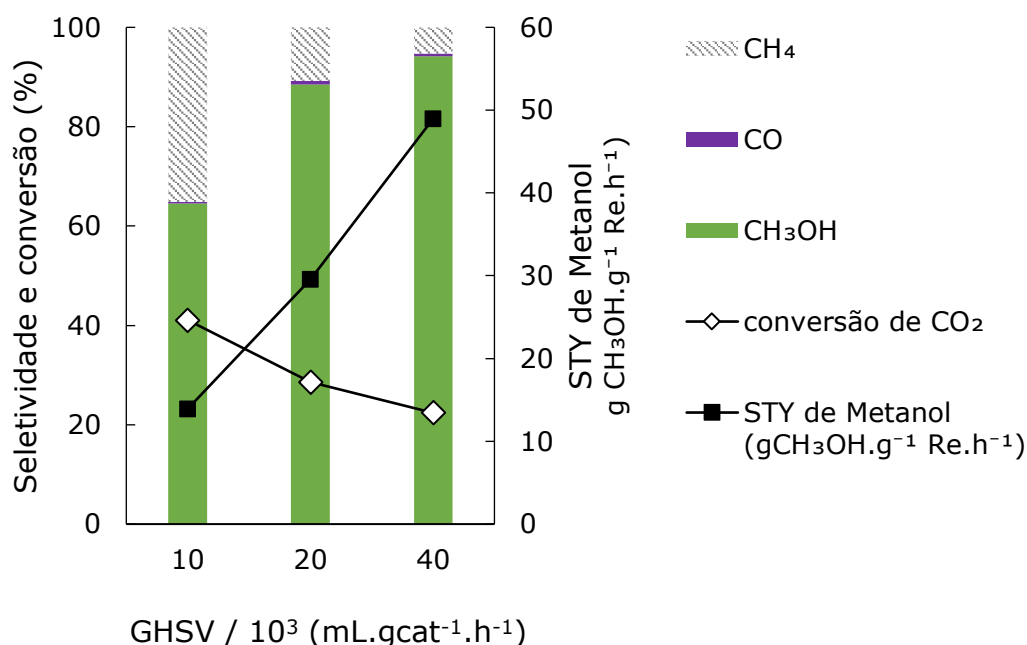


Figura 23. Efeito da velocidade espacial na hidrogenação de CO_2 sobre $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ pré-reduzido a $T = 250$ °C, $P = 100$ bar, $T = 250$ °C, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$.

A reação em 200 °C é bastante seletiva para metanol, independente da GHSV, conforme visto na Figura 22. Logo, para estudar o efeito da velocidade espacial na seletividade, foi realizada a reação a 250 °C em diversas GHSV (Figura 23), uma vez que a 250 °C já há uma seletividade razoável para CH_4 além de CH_3OH .

O aumento na GHSV tem um efeito positivo na seletividade para CH_3OH , enquanto a formação do produto secundário CH_4 decresce significativamente com um aumento de GHSV. O impacto negativo de maiores velocidades espaciais na seletividade para CH_4 já havia sido reportado por outros autores^[127,128]. Esse efeito pode ser explicado pelo

tempo de contato mais curto dos gases reagentes com o catalisador que é observado em velocidades mais altas, uma vez que a hidrogenação do CO_2 a CH_4 é cineticamente limitada, embora seja termodinamicamente favorecida^[123].

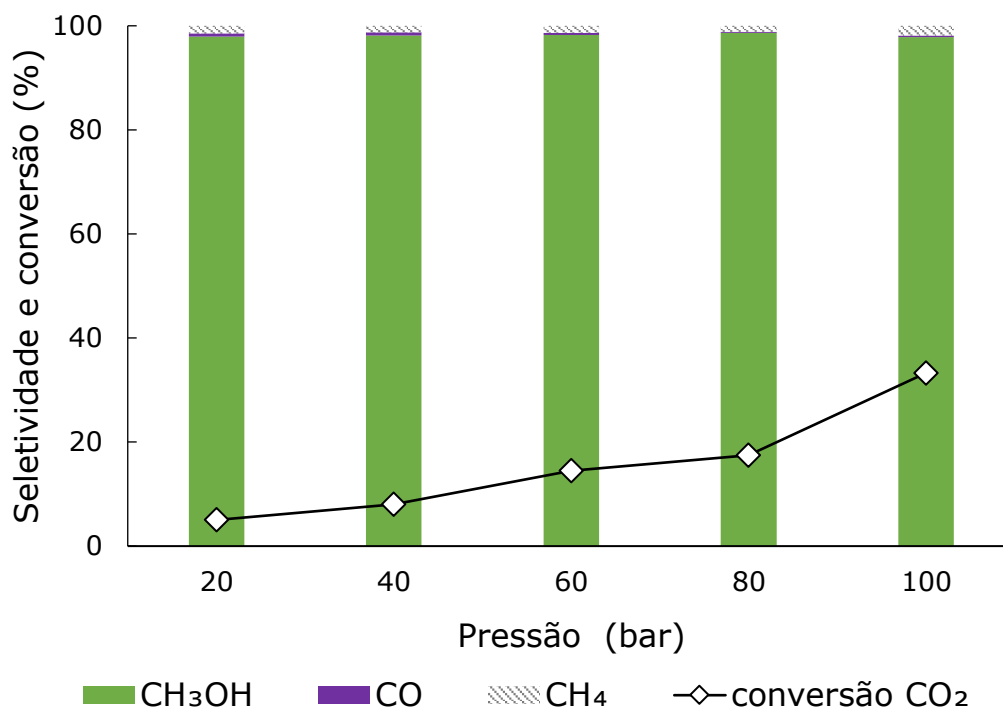


Figura 24. Efeito da pressão na hidrogenação de CO_2 sobre $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ pré-reduzido a $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$, reação a $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$, $\text{GHSV} = 20.000\text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$

Para avaliar o efeito da pressão na reatividade e seletividade, a hidrogenação do CO_2 foi avaliada em diferentes pressões, em uma temperatura fixada em $200\text{ }^\circ\text{C}$. Conforme esperado, a conversão de CO_2 cresce significativamente com o aumento da pressão, o que pode ser explicado pela alta densidade da mistura reagente, e maior número de colisões moleculares devido à pressão. Também há uma melhor difusão dos reagentes e produtos no fluxo supercrítico com o catalisador sólido. Adicionalmente, o aumento de pressão favorece termodinamicamente a produção de metanol, como será discutido posteriormente.

Por fim, também foi avaliado o comportamento da reação com variadas proporções de $\text{CO}_2:\text{H}_2$. Os resultados podem ser encontrados na

Figura 25. As reações de hidrogenação do CO_2 para os diferentes produtos observados neste estudo têm diferentes proporções estequiométricas de $\text{CO}_2:\text{H}_2$, conforme observado nas equações 1, 2 e 3:

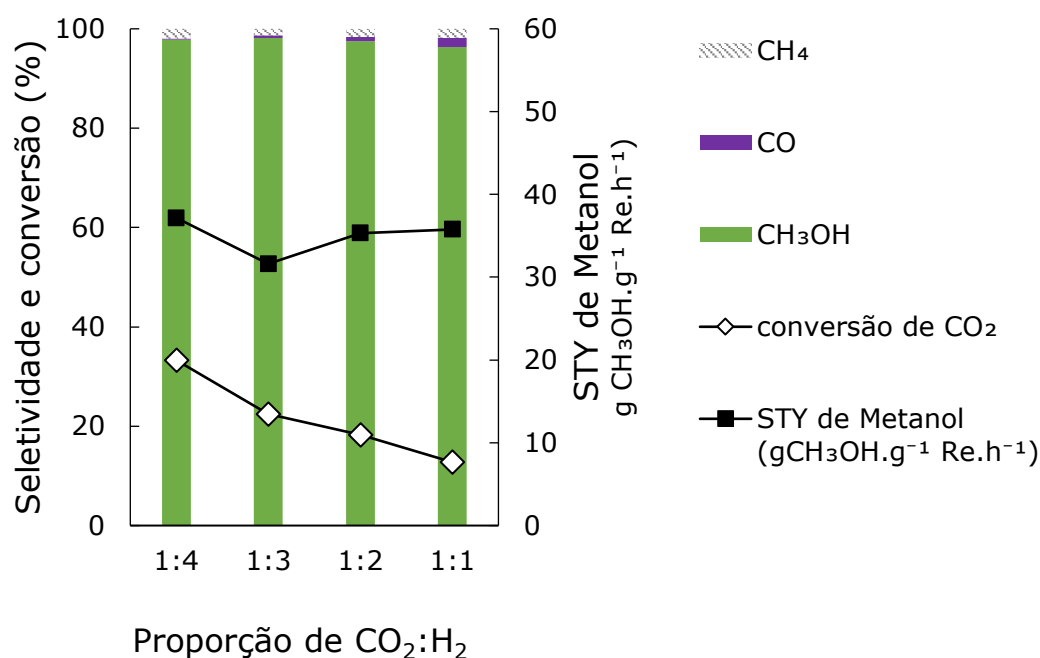
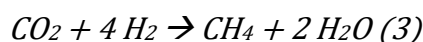
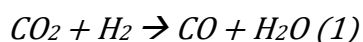


Figura 25. Efeito da proporção $\text{CO}_2:\text{H}_2$ na hidrogenação de CO_2 sobre $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ pré-reduzido a $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, reação a $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 100 \text{ bar}$, $\text{GHSV} = 20.000 \text{ mL.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$

Apesar da estequiometria $\text{CO}_2:\text{H}_2$ da reação (2) de formação do metanol ser de 1:3, a maior conversão de CO_2 observada foi com a proporção 1:4, ou seja, com excesso de H_2 , o que provoca deslocamento do equilíbrio. Ao diminuir a proporção de H_2 , a conversão de CO_2 para CH_3OH cai progressivamente, enquanto há um aumento discreto da produção de CO , o que está de acordo com outros estudos experimentais, por exemplo o de Urakawa et al. onde foi observado aumento da seletividade para metanol e conversão de CO_2 até a proporção de $\text{CO}_2:\text{H}_2$ de 1:10, quando se aproximam de 100%^[51].

Interessantemente, em estudo teórico de equilíbrio termodinâmico, foi calculado que o rendimento de CO, em reação a pressão ambiente, aumentaria com excesso de H₂, enquanto que a pressões mais altas que 90 bar, esse efeito se inverte, e o rendimento de CO passa a cair ligeiramente com o aumento da proporção estequiométrica de H₂ – por outro lado, o rendimento de CH₃OH aumenta com o aumento da proporção inicial de H₂ em qualquer pressão^[129]. Esses resultados apontam uma grande interferência da pressão no equilíbrio termodinâmico. Nota-se também que, apesar da queda na conversão em maiores proporções de CO₂:H₂ na mistura inicial reagente, o rendimento de metanol se mantém razoavelmente constante, uma vez que a menor conversão é compensada pelo aumento na concentração inicial de CO₂.

Tabela 4. Reatividade do catalisador ReO_x/TiO₂ na hidrogenação do CO₂ a CH₃OH em diferentes condições

Rênio (wt%)	T pré-redução (°C)	T reação (°C)	Pressão (bar)	CO ₂ :H ₂	CH ₃ OH STY ^a	Seletividade (%)			Conversão CO ₂ (%)	GHSV ^b
						CH ₃ OH	CO	CH ₄		
1	250	200	100	1:4	15	80	<1	20	7	10.000
1	250	250	100	1:4	28	46	<1	53	21	10.000
5	250	150	100	1:4	2	97	<1	3	4	10.000
5	250	200	100	1:4	8	98	<1	2	18	10.000
5	250	250	100	1:4	13	65	<1	35	41	10.000
5	250	250	100	1:4	30	89	1	11	29	20.000
5	250	250	100	1:4	49	94	1	5	22	40.000
5	500	200	100	1:4	18	97	<1	3	33	10.000
5	500	200	100	1:4	37	98	<1	2	33	20.000
5	500	200	100	1:4	37	98	<1	1	27	25.000
5	500	200	100	1:4	48	99	<1	1	28	30.000
5	500	200	100	1:4	59	99	<1	1	26	40.000
5	500	200	80	1:4	20	99	<1	1	17	20.000
5	500	200	60	1:4	16	98	<1	1	14	20.000
5	500	200	40	1:4	9	98	1	1	8	20.000
5	500	200	20	1:4	6	98	1	1	5	20.000
5	500	200	100	1:3	32	98	<1	1	22	20.000
5	500	200	100	1:2	35	98	1	2	18	20.000
5	500	200	100	1:1	36	96	2	2	13	20.000

^aSpace time yield (STY) calculado como gramas de CH₃OH produzido por grama de Re por hora - gCH₃OH.gRe⁻¹.h⁻¹; ^bGas hourly space velocity (GHSV) calculado como mL.gcat⁻¹.h⁻¹; Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de ReO_x/TiO₂.

4.3.2 Perspectiva de mecanismo de reação

Conforme observado anteriormente, o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ apresentou alta seletividade para CH_3OH na hidrogenação de CO_2 a altas pressões. A seletividade de uma reação catalítica depende do mecanismo reacional facilitado pelo catalisador. Logo, é importante estudar qual rota reacional e quais intermediários estão envolvidos no mecanismo, para possibilitar eventuais melhorias no catalisador, sem prejudicar a alta seletividade do produto desejado.

O mecanismo da hidrogenação de CO_2 a metanol pode seguir a via do formato ou a via da reação reversa gás água (RWGS), em que o CO_2 primeiro é convertido em CO , que então é hidrogenado a CH_3OH ^[130], conforme ilustrado na Figura 26. A análise dos intermediários de reação e dos subprodutos pode levar a um melhor entendimento de qual via de mecanismo o catalisador induz^[100,114,131,132].

Sahki et al. avaliaram o impacto da pressão no mecanismo de hidrogenação do CO_2 catalisada por $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[133]. Através de estudos cinéticos, esses autores verificaram que, quando a pressão aumenta de 1 para 75 bar, a seletividade para metanol aumenta significativamente de 5,3% para 47,1%. De acordo com Sahki et al., CH_3OH é produzido diretamente do CO_2 , e o aumento da pressão é responsável pela mudança de seletividade por razões termodinâmicas^[133].

Gaikwad et al. também confirmaram o mesmo efeito positivo da alta pressão na seletividade para metanol do catalisador $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ^[125], e posteriormente realizaram um estudo *in operando*, analisando a composição da mistura reacional em 4 pontos longitudinais do reator, em pressões altas ($P = 184$ ou 331 bar) e diferentes temperaturas ($T = 180$, 260 e 340 °C). A diferença na quantidade de CH_3OH e CO nos pontos mais próximos da entrada e saída do reator demonstra que a via de formação do CH_3OH é dependente das condições reacionais, especialmente da temperatura. A 180 °C, o metanol seria produzido diretamente do CO_2 , pois

é observado em quantidade superior ao CO em todos os pontos. Enquanto isso, entre 260 – 340 °C, CO é predominante nos pontos seguintes à entrada do reator e é superado pelo metanol nos pontos próximos à saída do reator. Logo, em $T > 260$ °C, haveria a formação de CO, que posteriormente é hidrogenado a metanol. Essa observação está de acordo com a RWGS ser menos favorável em temperaturas mais baixas, sendo uma reação endotérmica^[134].

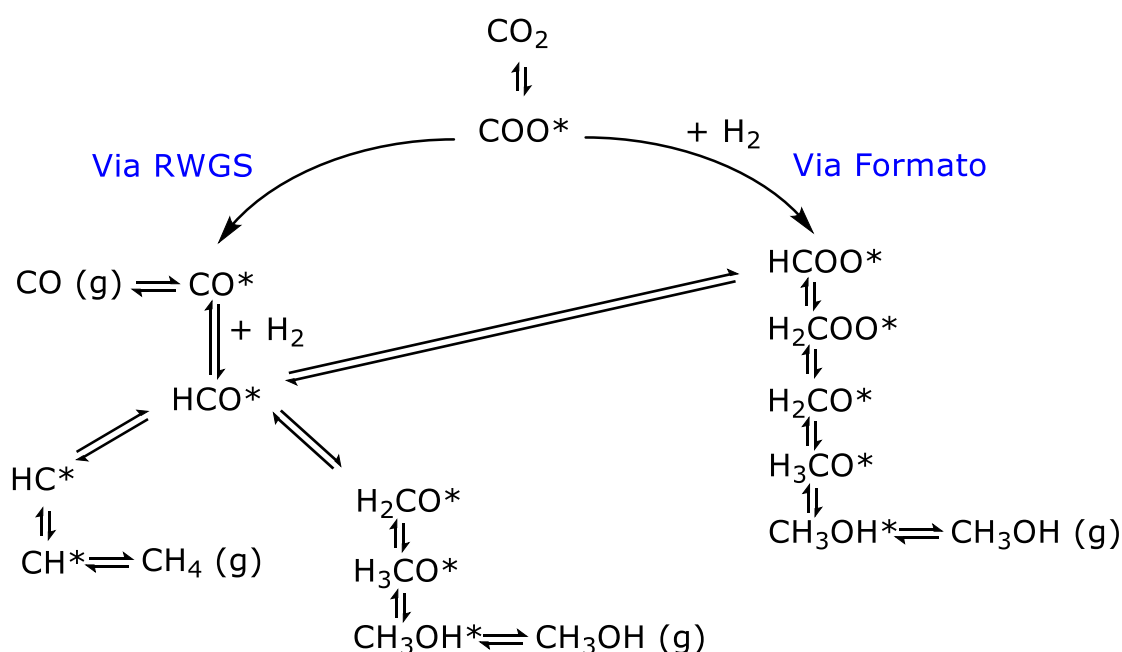


Figura 26. Possíveis vias reacionais da hidrogenação de CO₂. Espécies adsorvidas estão marcadas com *.

Hartadi et al. estudaram o impacto da pressão na conversão e seletividade de outro catalisador comercial, Au/ZnO, em comparação com Cu/ZnO/Al₂O₃ através de estudos cinéticos e de espectroscopia de refletância difusa de infravermelho *in situ* (DRIFTS)^[135]. Estudos cinéticos de Hartadi et al. mostram que o aumento de pressão também melhorou a seletividade para metanol para o catalisador Au/ZnO, e análises de DRIFTS mostraram espécies de formato adsorvidas, as quais eram possivelmente intermediários de reação.

Kunkes et al. realizaram um estudo cinético comparando a taxa de formação de CO e metanol e energia livre de Gibbs dos intermediários do

metanol pela via de formato nas reações de CO_2 com H_2 e D_2 ^[136], catalisada a 250 °C por CZA, Cu/SiO_2 , Cu/MgO e Pd/SiO_2 . Para todos os catalisadores, maiores taxas de formação de metanol e menores energias de Gibbs foram encontradas quando D_2 era utilizado, enquanto na formação de CO a partir de CO_2 e na síntese de metanol a partir de CO, o efeito isotópico D_2/H_2 era muito pequeno. Os autores apontam que esses resultados indicam que a formação de metanol ocorre pela via do formato, e não via RWGS seguida de hidrogenação de CO. Ainda é apontado que não há um intermediário comum entre a síntese de CO e de CH_3OH , ou seja, a formação de CO ocorre via dissociação direta do CO_2 a CO e O^* , não via formato.

Por outro lado, referências da literatura científica a respeito do mecanismo de hidrogenação de CO_2 a metanol sobre catalisadores de rênio, ou outros materiais que levem a CH_4 além de CO e CH_3OH , não foram encontradas. A metanação de CO_2 pode seguir tanto a via do formato quanto a via da RWGS, dependendo do catalisador e condições^[137]. Os resultados apresentados nesta tese mostram que, quando a reação é realizada a 250 °C, o produto que compete com metanol por seletividade é o CH_4 , o que difere significativamente dos trabalhos feitos com catalisadores comerciais, os quais dividem a seletividade entre metanol e CO. Essa diferença sugere que a conversão de CO_2 sobre $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ pode seguir por um mecanismo diferente do que sobre $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$.

Utilizando $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ na hidrogenação de CO_2 a 250 °C sob 100 bar, obteve-se 65% de CH_3OH e 35% de CH_4 , sendo que a seletividade para CO manteve um valor $\leq 1\%$ em todas as condições testadas, exceto ao utilizar a proporção 1:1 de $\text{CO}_2:\text{H}_2$, onde atingiu 2%. O fato de que a formação de CO não segue a mesma tendência da formação de CH_3OH sugere que o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ não segue a via de mecanismo RWGS, e que a pequena quantidade de CO observada poderia resultar da decomposição de metanol, que é um processo endotérmico ($\Delta H_{298\text{K}} = 90,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[36] o qual pode ser favorecido pelo surgimento de *hotspots*, pontos de temperatura

elevada no reator, devido à distribuição de calor insuficiente, o que também foi sugerido por Gaikwad et al.^[125] para Cu/ZnO/Al₂O₃.

A técnica de DRIFTS *in situ* é extremamente interessante para analisar reações em fase gasosa em que o catalisador heterogêneo é sólido, pois permite a identificação das espécies adsorvidas no catalisador. Logo, para melhor compreender a seletividade dessa reação, um estudo de infravermelho das espécies adsorvidas na superfície catalítica foi realizado sob um fluxo de CO₂ e H₂ diluídos em argônio.

Para possibilitar a observação das espécies adsorvidas, as análises de infravermelho foram realizadas em pressão ambiente. Para cada patamar de temperatura analisado, foi obtido um branco utilizando fluxo de argônio para melhorar a linha de base. A seguir, foi introduzida a mistura reagente de CO₂ e H₂. Os espectros obtidos podem ser vistos na Figura 27. Bandas bastante intensas foram detectadas em 1539 cm⁻¹ e 1342 cm⁻¹, as quais foram atribuídas a modos vibracionais de espécies adsorvidas de formato na superfície de ReO_x/TiO₂^[120,138]. Essas espécies de formato adsorvido surgem a 150 °C, e suas intensidades crescem em maiores temperaturas, que é a mesma tendência observada na produção de metanol.

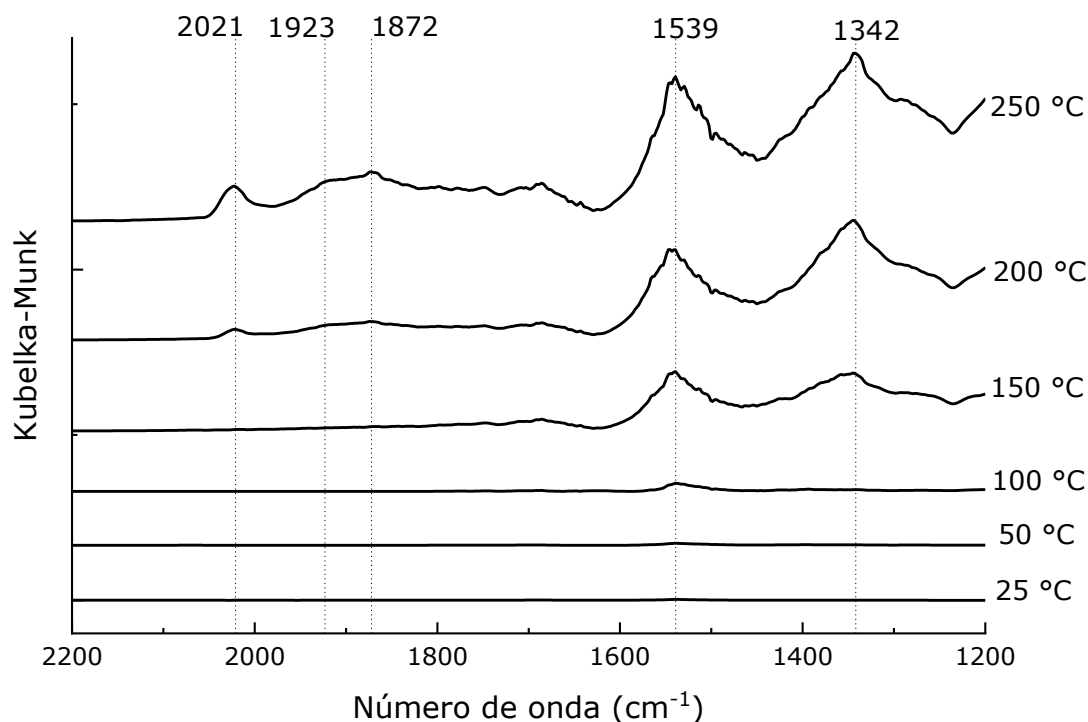


Figura 27. Espectros de infravermelho do $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ sob fluxo de H_2 ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) e CO_2 ($10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) em argônio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), pressão atmosférica. O catalisador foi pré-reduzido sob fluxo de H_2 ($10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) em argônio ($50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora.

Esses resultados reforçam a hipótese de que o metanol é produzido pela via do formato, uma vez que a espécie adsorvida de formato (HCOO^*) está ausente da via RWGS, conforme notado na Figura 26. Curiosamente, apesar de CO gasoso não ter sido observado nem no espectro infravermelho nem na análise de produtos por cromatografia gasosa, espécies de CO^* adsorvido foram detectadas na análise de infravermelho *in situ*. A $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, pode-se notar uma banda de estiramento C-O em 2021 cm^{-1} , correspondente a CO linearmente adsorvido no catalisador. CO adsorvido em ponte também pode ser observado, especialmente a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, em 1923 cm^{-1} e a 1872 cm^{-1} ^[139]. Entretanto, CO gasoso não é encontrado, o qual se revelaria em uma banda a 2170 cm^{-1} .

A amostra possui maior quantidade de modos polidentados do CO em comparação a forma linear, o que resulta de uma quimissorção mais forte do CO em ponte, enquanto o CO adsorvido linearmente pode desorver mais facilmente^[140]. Esses resultados estão de acordo com os obtidos nos

experimentos de reação em fluxo supercrítico, os quais geram apenas uma quantidade marginal de CO.

As espécies de CO adsorvidas poderiam possivelmente contribuir para a formação de CH₄, uma vez que a seletividade para metano é mais alta a 250 °C, que também é a temperatura onde as espécies de CO adsorvido são observadas com maior intensidade. Logo, é possível que as espécies de CO adsorvido sejam intermediárias da formação de CH₄, conforme ilustrado na Figura 26, em lugar de serem dessorvidas como CO gasoso.

De fato, um estudo de DFT e micro cinética realizado por Yuan et al. comparando a atividade dos catalisadores Ni(111) e Re@Ni(111) na metanação do CO₂ mostrou que a adição de rênio ao níquel diminui significativamente a barreira de energia para a dissociação de ligações C-O nos intermediários de reação CO₂*, CO* e HCO*, facilitando com que a metanação de CO₂ sobre o catalisador contendo rênio ocorra por via de dissociação direta do CO₂* em CO* + O* (via RWGS), devido à grande afinidade do rênio por oxigênio, que estabiliza o átomo de oxigênio adsorvido O*. Ao mesmo tempo, a via do formato também pode contribuir para a formação de CH₄ sobre Re@Ni, pois a presença do rênio diminui a energia da dissociação da espécie HCOO* para HCO*^[100].

Conforme visto na Figura 26, há diversos intermediários da reação de hidrogenação do CO₂ a CO, CH₃OH e CH₄, e alguns deles podem fazer intersecções entre os mecanismos, o que complica a determinação da via de mecanismo reacional seguida. A análise de DRIFTS *in situ* é interessante pois mostra as bandas de formato muito mais intensas que as de carbonila, indicando a via de formato. No entanto, não se pode comprovar que as espécies adsorvidas sejam intermediários de reação – podem ser apenas espectadoras. Portanto, a realização de cálculos teóricos de energia livre de Gibbs e de experimentos com isótopos seria interessante para maior esclarecimento a respeito do mecanismo da hidrogenação seletiva de CO₂ a CH₃OH sobre ReO_x/TiO₂.

4.3.3 Equilíbrio termodinâmico da hidrogenação de CO₂

Para avaliar a performance do catalisador ReO_x/TiO₂ em comparação ao equilíbrio termodinâmico da hidrogenação de CO₂, uma avaliação termodinâmica foi realizada através de simulação de minimização de energia de Gibbs no software Aspen Plus, considerando como produtos possíveis CH₃OH, CO e CH₄. A simulação mostrou que a conversão de CO₂ é favorecida em altas pressões e temperaturas baixas, embora seja próxima de 100% para todas as condições estudadas, contanto que a razão CO₂:H₂ seja 1:4 (Figura 28). Embora essas condições ampliem a conversão de CO₂, elas também favorecem a formação de CH₄, o que está de acordo com outras simulações de equilíbrio termodinâmico envolvendo metanação de CO₂^[141].

Reações de metanação tanto de CO₂ quanto de CO apresentam baixo valor de ΔG , levando a alta seletividade e rendimento de CH₄ em detrimento da formação de CH₃OH ou CO na maioria das condições de temperatura e pressão^[123,142,143]. Por outro lado, CH₄ não é considerado um produto favorável sobre o catalisador de cobre tradicionalmente utilizado para a produção de metanol a partir de CO₂^[56], o que justifica a ausência de CH₄ na maioria das simulações de equilíbrio termodinâmico. Todavia, utilizando o catalisador ReO_x/TiO₂, há formação de uma quantidade considerável de CH₄ em determinadas condições experimentais, o que significa que esse produto deve ser incluído na simulação do equilíbrio neste caso.

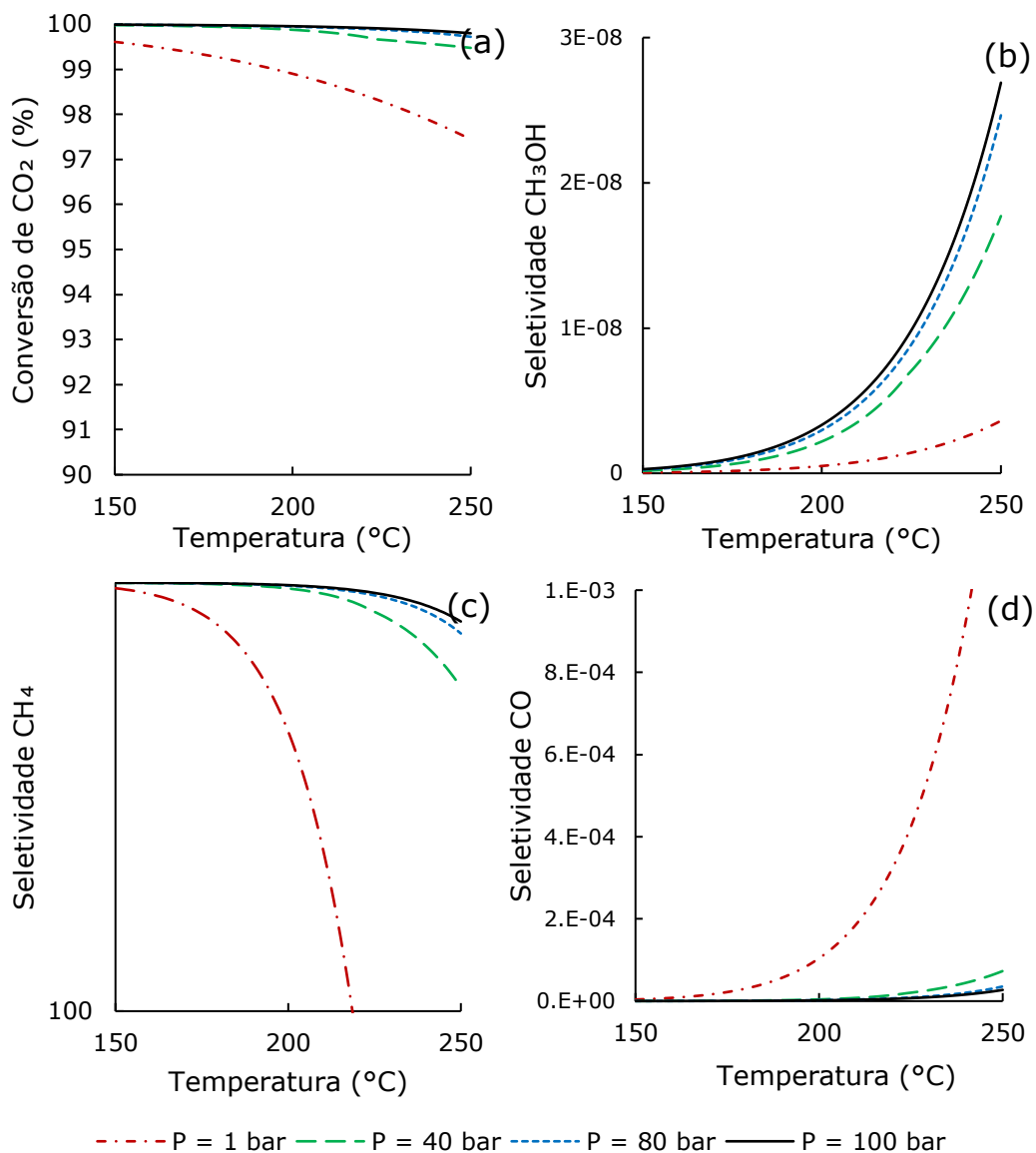


Figura 28. Equilíbrio termodinâmico obtido por minimização de energia de Gibbs com $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$ pelo Aspen Plus para (a) conversão de CO_2 e seletividades de (b) CH_3OH , (c) CH_4 e (d) CO .

A análise do equilíbrio termodinâmico mostra que a seletividade para CH_3OH e CO é praticamente zero enquanto CO_2 é quase completamente convertido em CH_4 . Ainda assim, é possível investigar tendências que sugerem que a seletividade para metanol é termodinamicamente favorecida em altas pressões e temperaturas. Já o CO é favorecido com aumento da temperatura e desfavorecido drasticamente com o aumento da pressão. Também é possível notar que o CO ainda é mais favorecido que CH_3OH em todas as condições, embora ambos estejam muito abaixo do CH_4 .

A razão $\text{CO}_2:\text{H}_2$ influencia bastante a conversão de CO_2 no equilíbrio termodinâmico - para 100 bar, conforme visto na Figura 29. A conversão no equilíbrio se aproxima de 100% com $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$, mas cai para 75% com uma razão de $\text{CO}_2:\text{H}_2$ de 1:3, para 50% com 1:2 e 25% com 1:1. Ainda assim, em todas as proporções de reagentes, a seletividade é de quase 100% para CH_4 .

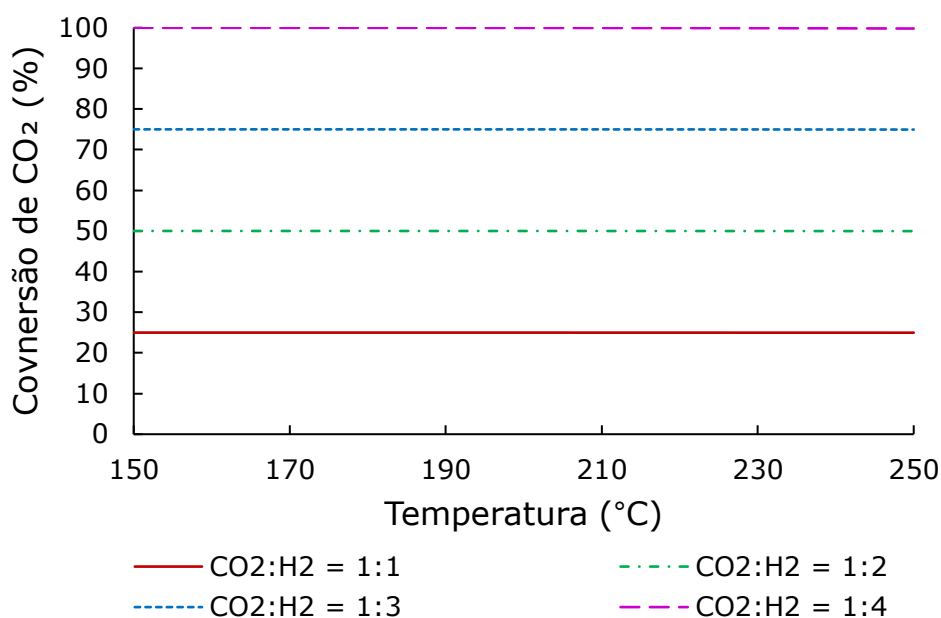


Figura 29. Equilíbrio termodinâmico obtido por minimização de energia de Gibbs com $P = 100$ bar pelo Aspen Plus para conversão de CO_2

Experimentalmente, entretanto, a hidrogenação do CO_2 sobre $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ levou a CH_3OH como produto majoritário na maioria das condições, especialmente em alta pressão. Além disso, os resultados experimentais da variação de temperatura de reação (Figura 19) mostram que a metanação é mais proeminente a 250°C do que nas temperaturas abaixo, enquanto a termodinâmica sugere que a seletividade para CH_4 deveria ser próxima de 100% em todo o intervalo de $150\text{-}250^{\circ}\text{C}$, com leve queda ao aumentar a temperatura. Essa grande divergência entre a composição do equilíbrio termodinâmico e a observada sobre $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ se deve a efeitos cinéticos, tanto relacionados à reação de metanação do CO_2 em si, que já foi previamente reportada como cineticamente limitada^[128,143], como também à introdução de um material catalítico que

influencia significativamente a seletividade da reação de hidrogenação do CO_2 .

Alguns trabalhos na literatura sugerem que reações pressurizadas acima do limiar de separação de fase podem levar a maiores rendimentos devido à separação de fase, condensando os produtos líquidos (metanol e água), o que deslocaria o equilíbrio devido à remoção dos produtos^[36]. Logo, o equilíbrio de fases pode ser bastante relevante em processos de hidrogenação de CO_2 em alta pressão^[108].

A avaliação do comportamento de fase do processo descrito nesta tese foi realizada também através do software Refprop 9.0, utilizando a composição experimental de saída do reator, ou seja, fração de reagentes e produtos após a reação nas conversões e seletividades observadas para cada condição reacional. Foi constatado que, nas condições otimizadas de $P = 100$ bar e $T = 250$ °C, não ocorre condensação de água ou metanol, uma vez que, considerando a mistura binária $\text{CH}_3\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$, a pressão parcial se mantém abaixo do ponto de orvalho. Portanto, os resultados deste estudo mostram que alto rendimento de metanol também é possível em um processo em fluxo supercrítico homogêneo, dado que o catalisador adequado seja utilizado. Uma discussão mais aprofundada do comportamento de fase no sistema reacional pode ser encontrada no item 3.4.4.

4.4 COMPARAÇÃO COM CATALISADORES DO ESTADO DA ARTE

Uma das formas de mensurar a eficácia do catalisador desenvolvido é a comparação com outras publicações científicas. Para tal, foi obtida a Tabela 5 de um artigo de revisão recente de De et al.^[27], e adicionados os resultados deste trabalho às últimas linhas. Como se pode observar, os resultados obtidos neste trabalho com o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ são superiores aos reportados recentemente. Podem-se encontrar catalisadores mais seletivos, ou com maior conversão, porém não há uma opção onde

ambas conversão e seletividade são maiores ou iguais às reportadas aqui para $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$.

Tabela 5. Catalisadores reportados na literatura para hidrogenação de CO_2 a CH_3OH . Reproduzido ref.^[27] Copyright (2020) com permissão da ACS.

Catalisador	Condições reacionais			Performance catalítica					Ref
	T (°C)	P (bar)	$\text{H}_2:\text{CO}_2$	GHSV (mL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹)	X CO_2 (%)	S CH_3OH (%)	STY		
CZA-r@CZM	240	30	3	32000	11,7	73	0,73	[144]	
40%Cu/TiO ₂	260	30	3	3600	-	64,7	0,066	[145]	
Cu-ZnO-ZrO ₂ (6:3:1)/LDH	250	30	3	2000	4,9	78,3	0,037	[146]	
CuZnAlZr(1,5:1:0,8:0,2)	250	30	3	4000	25,9	49,2	0,232	[147]	
13%ZnO-ZrO ₂	320	50	3	24000	10	86	~0,71	[148]	
Cu/ZnO/ZrO ₂ (5:2:3)	220	30	3	6000	18,9	80,2	0,297	[149]	
33,5%Cu-LDH30Ga	270	45	3	18000	~20	~49	0,59	[150]	
28%Cu/Zn/SiO ₂	220	30	3	2000	14,1	57,2	0,055	[151]	
10%Cu ₁ La _{0,2} /SBA-15	240	30	3	12000	5,7	81,2	0,191	[152]	
CuZn@UiO-bpy(6,9% Cu)	250	40	3	18000	3,3	100	0,212	[153]	
12,4%Cu@ZrO _x	260	45	3	21600	13,1	78,8	0,796	[154]	
0,91%Pd-P/In ₂ O ₃	300	50	4	21000	~20	~70	0,89	[155]	
0,5Ca-5Pd-5Zn/CeO ₂	220	30	3	2400	7,7	100	0,066	[156]	
9,2%Pd-5,2%Zn/CeO ₂	220	20	3	3600	14,1	97,2	0,166	[157]	
2,5%Pd/ZnO-3,93Al	250	30	3	6000	14,2	51,6	0,157	[158]	
9%In ₂ O ₃ /ZrO ₂	300	50	4	20000	5,2	99,8	0,295	[159]	
0,75%Pd-In ₂ O ₃ CP	280	50	4	48000	9,7	78	1,01	[160]	
56%In@Co	300	50	4	27500	15,7	~80	0,86	[161]	
9,7%Ni/In ₂ O ₃	300	50	4	21000	18,5	54	0,55	[162]	
10%Pd/In ₂ O ₃ /SBA-15	260	50	4	15000	12,6	83,9	0,352	[163]	
Cu _{0,25} -In _{0,75} -Zr _{0,5} -O	250	25	3	18000	~1,5	79,7	~0,076	[164]	
5%In ₂ O ₃ /monoclinic-ZrO ₂	280	50	4	24000	4,8	84	0,27	[165]	
5%In ₂ O ₃ /tetragonal-ZrO ₂	280	50	4	24000	0,5	82	0,04	[165]	
8,7Pd-10Cu/SiO ₂	250	41	3	3600	~6,7	~33	~0,036	[166]	
15,7%(Pd ₁ Cu ₃)/SiO ₂	250	50	3	30000	2,8	18,5	0,052	[167]	
8Cu-6,6In@SiO ₂	280	30	3	20000	9,8	78,1	0,438	[168]	
5% ReO _x /TiO ₂	200	100	4	20000	33	98	1,85	Esta tese	
5% ReO _x /TiO ₂	200	100	3	20000	22	98	1,6		

Ao comparar catalisadores reportados por autores diferentes, embora seja possível observar a equivalência de fatores objetivos nas condições reacionais, como velocidade espacial, pressão e temperatura, há outras diferenças mais sutis no sistema reacional que podem afetar o resultado: o

diâmetro interno do reator, a temperatura e as dimensões das linhas entre o reator e o ponto de análise, entre outras.

Uma maneira interessante de avaliar a eficácia do catalisador desenvolvido $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ de forma objetiva é a realização do processo de hidrogenação do CO_2 utilizando o mesmo sistema reacional e trocando apenas o catalisador. Felizmente, foi possível obter uma amostra de um catalisador comercializado pela empresa Clariant para a produção de metanol, de marca registrada Megamax, para a realização de estudos comparativos.

De acordo com *press release* da empresa^[44], esse catalisador será utilizado em uma planta industrial de hidrogenação de CO_2 na China, tendo obtido 30-40% de conversão de CO_2 , e é baseado na composição tradicional de catalisadores de produção de metanol CZA. Conforme observado na Tabela 6, o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ apresentou uma performance bastante similar ao catalisador comercial nas condições testadas.

Tabela 6. Comparação do catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ com catalisador comercial CZA Megamax da Clariant

Seletividade (%)			Conversão de CO_2 (%)	$\text{CO}_2:\text{H}_2$	Pressão (bar)	Catalisador	GHSV ($\text{mL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)
CH_3OH	CO	CH_4					
92	8	0	12	1:1	100	CZA	20000
96	2	2	13	1:1	100	$\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$	20000
99	1	0	32	1:4	100	CZA	20000
98	0	2	33	1:4	100	$\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$	20000
97	3	0	3	1:4	20	CZA	20000
98	1	1	5	1:4	20	$\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$	20000
100	0	0	22	1:4	100	CZA	40000
99	0	1	26	1:4	100	$\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$	40000

Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 290 mg de $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$.
T = 200 °C

Em determinadas condições, por exemplo, na utilização de proporção $\text{CO}_2:\text{H}_2$ de 1:1 ou na aplicação de velocidade espacial mais alta, o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ desenvolvido neste trabalho de doutorado foi sensivelmente superior ao catalisador comercializado pela Clariant. Tanto a

utilização de uma mistura com maior proporção de CO₂ quanto a velocidade espacial mais alta são interessantes industrialmente, pois permitem processar maior quantidade de CO₂ por tempo.

4.5 RWGS EM PRESSÃO AMBIENTE

A hidrogenação de CO₂ à pressão ambiente também foi estudada, porém utilizando um sistema comercial de reação gasosa em fluxo – CatLab®, em que o fluxo reacional é diluído em gás argônio, e a saída do reator está ligada diretamente em um espectrômetro de massas. Nesse caso, o produto majoritário foi CO, conforme visto na Figura 30, e a seletividade para CH₃OH foi próxima de zero.

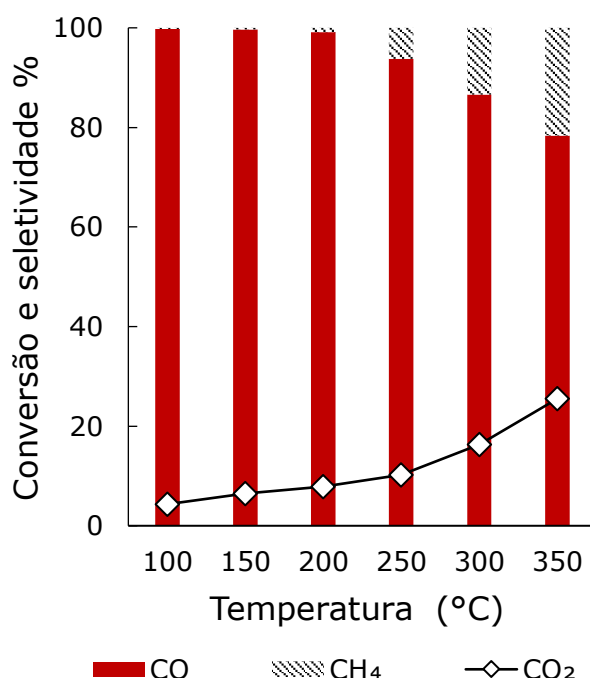


Figura 30. Conversão e seletividade da hidrogenação de CO₂ sobre ReO_x/TiO₂ à pressão ambiente. Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 50 mg de ReO_x/TiO₂ pré-reduzido a $T = 250$ °C, fluxo à pressão ambiente, GHSV = 120.000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ (2% CO₂ + 6% H₂ + 92% Ar)

Curiosamente, a seletividade para metanol, que se manteve constante com a variação de pressão de 20 a 100 bar, alterou-se significativamente à pressão ambiente, formando CO 100% de seletividade a 200 °C e pressão atmosférica, enquanto a seletividade nessa temperatura e 20 bar era de apenas 1% CO e 98% CH₃OH. Resultados similares de

seletividade para CH₃OH em alta pressão^[77] e para CO em pressão ambiente^[169] também foram encontrados por Ting et al. para um catalisador similar de rênio em titânia.

O equilíbrio termodinâmico da reação de fato prevê um aumento significativo na seletividade para CO com a pressão caindo para 1 bar, como visto na Figura 28, o qual é mais pronunciado do que a queda de 100 até 40 bar. Nota-se que a hidrogenação de CO₂ para CO é equimolar em reagentes e produtos, ao contrário da hidrogenação para CH₃OH ou CH₄, que acontecem com retração de volume. Outra diferença significativa é que no sistema utilizado para a reação à pressão atmosférica, é necessário utilizar argônio como gás diluente, por razões operacionais. Por isso, a velocidade espacial resultante foi uma ordem de grandeza acima das velocidades utilizadas no sistema pressurizado, o que faz com que o tempo de contato dos reagentes com o catalisador seja muito menor, potencialmente afetando a seletividade.

Tabela 7. Conversão e seletividade da hidrogenação de CO₂ sobre ReO_x/TiO₂ à pressão ambiente.

Temperatura (°C)	Seletividade (%)		
	CO	CH ₄	Conversão de CO ₂ (%)
100	100	0	4
150	100	0	6
200	100	0	8
250	97	3	10
300	94	6	16
350	90	10	26

Condições reacionais: reator de leito fixo preenchido com 50 mg de ReO_x/TiO₂ pré-reduzido a 250 °C, fluxo à pressão ambiente, GHSV = 120.000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ (2% CO₂ + 6% H₂ + 92% Ar)

4.6 RÊNIO COMO DOPANTE EM CATALISADORES DE NI OU CO

Com objetivo de abrir colaborações com um grupo de pesquisa da Universidade do Porto, também foi estudada a atividade do rênio como segundo metal dopante de catalisadores sintetizados com metais mais comuns, de forma a observar como a adição do rênio afeta a atividade de outros metais em catálise da hidrogenação de CO₂. Nomeadamente, foram

estudados na a hidrogenação catalítica do CO₂, catalisadores de cobalto e níquel em alumina sintetizados a partir de hidrotalcitas, Co/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃, os quais foram cedidos pelo grupo de pesquisa colaborador da Universidade do Porto. Os materiais foram avaliados combinados com rênio ou não combinados. Catalisadores sintetizados a partir de hidrotalcitas vêm sendo utilizados na hidrogenação de CO₂ por levarem a menores tamanhos de partícula do metal ativo suportado^[170].

A hidrogenação de CO₂ foi analisada em reações em batelada, a 250 °C e 100 bar, sob CO₂:H₂ = 1:1, com os catalisadores conforme recebidos do grupo colaborador, contendo apenas os metais ativos níquel ou cobalto suportados em alumina, e também com versões de cada um dos materiais combinados com rênio em 5% em massa, pré-reduzidos a 500 °C *ex situ* ou a 250 °C *in situ*.

Tabela 8. Conversão de CO₂ e seletividade de catalisadores de Co/Al₂O₃ na hidrogenação de CO₂ em batelada.

		Co/Al ₂ O ₃	Co/Al ₂ O ₃ ^a (500 °C, H ₂)	ReCo/Al ₂ O ₃	ReCo/Al ₂ O ₃ ^a (500 °C, H ₂)
Conversão CO ₂ (%)		8	12	13	10
Seletiv. (%)	CH ₄	95	99	99	>99
	CO	3	-	-	-
	C ₂ H ₆	<1	1	1	-
	CH ₃ OH	<1	-	-	-

^aCatalisadores pré-reduzidos *ex situ* com fluxo de H₂, a 500 °C, durante 1 h. Condições reacionais: T = 250 °C, P = 100 bar, CO₂:H₂ = 1:1, t = 18 h, reator de V = 10 mL contendo 10 mg de catalisador, sem solvente.

Conforme visto na Tabela 8, os catalisadores de Co/Al₂O₃ são bastante seletivos para CH₄, independente de redução *ex situ* ou da adição de rênio. A formação de etano em pequena quantidade também é observada. A conversão de CO₂ é aumentada levemente pela pré-redução a 500 °C *ex situ* ou pela adição de rênio, uma vez que sobe de 8% no material de partida para 12% no material pré-reduzido e para 13% no material combinado com rênio.

Por sua vez, o Ni/Al₂O₃ se beneficia significativamente da pré-redução, uma vez que sua atividade era quase nula quando oxidado, e ao ser reduzido a 500 °C, a conversão de CO₂ aumenta para 3%. Porém, a

seletividade da hidrogenação de CO₂ sobre Ni/Al₂O₃ pré-reduzido a 500 °C é dividida entre 45% de CH₄ e 55% de CO. Nesse caso, a adição de rênio leva a um efeito bastante interessante, aumentando a conversão de CO₂ para 10% no catalisador oxidado de ReNi/Al₂O₃ e 12% em sua versão pré-tratada sob H₂ a 500 °C. O efeito na seletividade é ainda mais atraente, uma vez que esta aumenta para >99% de CH₄.

Esses resultados são indicativos de que a metanação de CO₂ pode ser realizada com alta seletividade utilizando um metal ativo barato, níquel, combinado com rênio, apontando que maiores estudos das condições de pré-tratamento do material e do efeito da variação da quantidade de rênio poderiam ser de interesse.

O aumento na seletividade de CH₄ na hidrogenação de CO₂ sobre catalisadores de níquel quando combinados com rênio já havia sido reportado por estudos experimentais^[101] e teóricos, e provavelmente se deve à menor barreira energética para rompimento de ligações C-O quando rênio está presente junto com níquel^[100].

Tabela 9. Conversão de CO₂ e seletividade de catalisadores de Ni/Al₂O₃ na hidrogenação de CO₂ em batelada.

		Ni/Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃ ^a (500 °C, H ₂)	ReNi/Al ₂ O ₃	ReNi/Al ₂ O ₃ ^a (500 °C, H ₂)
Conversão CO ₂		<1	3	10	12
Seletiv. (%)	CH ₄	-	45	>99	>99
	CO	>99	55	-	-
	C ₂ H ₆	-	-	-	-
	CH ₃ OH	-	-	-	-

^aCatalisadores pré-reduzidos *ex situ* com fluxo de H₂, a 500 °C, durante 1 h. Condições reacionais: T = 250 °C, P = 100 bar, CO₂:H₂ = 1:1, t = 18 h, reator de V = 10 mL contendo 10 mg de catalisador, sem solvente.

5 CONCLUSÕES

Foi possível desenvolver um processo em fluxo contínuo em alta pressão de conversão de CO_2 a metanol com excelentes resultados de seletividade e conversão, obtendo-se 33% de conversão e 98% de seletividade para metanol em condições otimizadas, empregando o catalisador desenvolvido durante o doutorado, $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$. Quanto às variáveis físicas do processo, foi constatado que o aumento da temperatura favorece a conversão de CO_2 , porém prejudica a seletividade para metanol, uma vez que aumenta a produção de metano, tendo sido 200 °C a temperatura ótima para melhor combinação de conversão e seletividade. Já o aumento da pressão impactou a conversão de CO_2 positivamente, enquanto não afetou a seletividade, desde que em regime de alta pressão (20 a 100 bar). Curiosamente, o catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ apresentou uma seletividade completamente diferente em pressão ambiente, gerando CO e não CH_3OH . Também foi possível obter bons resultados de conversão e seletividade mesmo utilizando uma razão de $\text{CO}_2:\text{H}_2$ de 1:1, atingindo 96% de seletividade para metanol e 13% de conversão de CO_2 .

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os excelentes resultados aqui apresentados geraram ótimos frutos – não somente a publicação de artigo e depósito de patente, mas também perspectivas de novos projetos para o grupo de pesquisa, financiados pela Fapesp/Shell. O grupo de pesquisa tem em vista um projeto de *scale-up* para uma planta piloto. Para atingir esse objetivo, será necessário estudar o processo de um ponto de vista diferente, incluindo preocupações como o aumento da variação de pressão durante a reação devido a empacotamento do sólido do catalisador, separação de produtos, entre outros. Tais estudos provavelmente levarão ao depósito de novas patentes.

Há também variáveis do material do catalisador de interesse para estudos futuros, como por exemplo a melhor caracterização dos sítios ativos de rênio e simulações teóricas para compreensão do mecanismo de reação. A titânia como suporte se mostrou bastante interessante, e há ainda variáveis como a fase da titânia a ser utilizada, que pode ser uma mistura comercialmente disponível como a P25 utilizada neste trabalho, mas também podem ser estudadas fases puras da titânia como anatase e rutila, as quais podem conter características superficiais diferentes, o que pode impactar na espécie ativa de rênio, e conseqüentemente no mecanismo de reação e seletividade para os produtos.

Para o projeto de pós-doutoramento em vista, serão avaliadas modificações no catalisador $\text{ReO}_x/\text{TiO}_2$ que levem a maior produtividade de álcoois superiores, uma vez que foi observado no estudo em batelada que o catalisador de rênio produz também etanol e isopropanol, embora em quantidades menores que o metanol, enquanto o catalisador comercial de cobre não produz sequer traços de álcoois superiores. Para tal, além de modificações finas no suporte conforme mencionado, serão testadas

combinações de rênio com outros metais, além de suportes de outras naturezas, como zeólitas.

O trabalho de doutoramento apresentado aqui abriu horizontes de possibilidades e ajudou a definir novos objetivos para o grupo de pesquisa. Apesar de que o trabalho já feito tenha sido capaz de abranger desde fundamentos de química até inovação tecnológica, ainda há inúmeras nuances a se explorarem e portas a serem abertas dentro do tema desta tese.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S. Sgouridis, D. Csala, *Sustainability* **2014**, *6*, 2601–2622.
- [2] B. Sung, S. Park, *Sustainability* **2018**, *10*, 1–32.
- [3] H. Yang, C. Zhang, P. Gao, H. Wang, X. Li, L. Zhong, W. Wei, Y. Sun, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 4580–4598.
- [4] X. Lan, T. Wang, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2764–2790.
- [5] F. Franco, C. Rettenmaier, H. S. Jeon, B. Roldan Cuenya, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 6884–6946.
- [6] International Energy Agency, *Global Energy & CO2 Status Report 2019*, Paris, **2019**.
- [7] International Energy Agency, *Global Energy Review 2020*, OECD, Paris, **2020**.
- [8] International Energy Agency, *Global Energy Review 2021*, **2021**.
- [9] C. A. Horowitz, *Int. Leg. Mater.* **2016**, *55*, 740–755.
- [10] U. Jayarathne, N. Hazari, W. H. Bernskoetter, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1338–1345.
- [11] S. Bai, Q. Shao, P. Wang, Q. Dai, X. Wang, X. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 6827–6830.
- [12] J. Yuan, J.-J. Zhang, M.-P. Yang, W.-J. Meng, H. Wang, J.-X. Lu, *Catalysts* **2018**, *8*, 171.
- [13] R. Kortlever, I. Peters, S. Koper, M. T. M. Koper, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 3916–3923.
- [14] R. Obert, B. C. Dave, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12192–12193.
- [15] Q. Liu, L. Wu, R. Jackstell, M. Beller, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5933.
- [16] M. Lashgari, S. Soodi, P. Zeinalkhani, *J. CO2 Util.* **2017**, *18*, 89–97.
- [17] F. Schneck, F. Schendzielorz, N. Hatami, M. Finger, C. Würtele, S. Schneider, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 14482–14487.
- [18] B. Hu, C. Guild, S. L. Suib, *J. CO2 Util.* **2013**, *1*, 18–27.
- [19] M. Aresta, A. Dibenedetto, A. Angelini, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1709–1742.
- [20] S. S. Ail, S. Dasappa, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *58*, 267–286.
- [21] O. P. R. Van Vliet, A. P. C. Faaij, W. C. Turkenburg, *Energy Convers. Manag.* **2020**, *50*, 855–876.
- [22] A. Stranges, in *Ger. Chem. Ind. Twent. Century*, Springer, Dordrecht, **2000**, pp. 147–216.
- [23] H. Schulz, *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *186*, 3–12.
- [24] L. Diaz Anadon, G. Nemet, B. Schock, in *Glob. Energy Assess.*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, **2012**.
- [25] G. P. A. G. Pousa, A. L. F. Santos, P. A. Z. Suarez, *Energy Policy* **2007**, *35*, 5393–5398.

- [26] R. Cuéllar-franca, P. García-gutiérrez, I. Dimitriou, R. H. Elder, R. W. K. Allen, A. Azapagic, *Appl. Energy* **2019**, *253*, 113560.
- [27] S. De, A. Dokania, A. Ramirez, J. Gascon, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 14147–14185.
- [28] G. A. Olah, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 2636–2639.
- [29] M. Brusstar, M. Stuhldreher, D. Swain, W. Pidgeon, in *SAE Tech. Pap.*, **2002**.
- [30] M. B. Çelik, B. Özdalyan, F. Alkan, *Fuel* **2011**, *90*, 1591–1598.
- [31] A. Seaton, D. Godden, W. MacNee, K. Donaldson, *Lancet* **1995**, *345*, 176–178.
- [32] C. F. Shih, T. Zhang, J. Li, C. Bai, *Joule* **2018**, *2*, 1925–1949.
- [33] S. Liu, H. Zhou, Q. Song, Z. Ma, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, *76*, 18–26.
- [34] A. Liu, M. Gao, X. Ren, F. Meng, Y. Yang, L. Gao, Q. Yang, T. Ma, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 3541–3562.
- [35] R. R. Chianelli, J. E. Lyons, G. A. Mills, *Catal. Today* **1994**, *22*, 361–396.
- [36] H. Reymond, V. Amado-Blanco, A. Lauper, P. Rudolf von Rohr, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 1166–1174.
- [37] B. Kommoß, S. Klemenz, F. Schmitt, E. Hocke, K. Vogel, A. Drochner, B. Albert, B. Etzold, H. G. Vogel, *Chem. Eng. Technol.* **2017**, *40*, 1907–1915.
- [38] B. Tidona, C. Koppold, A. Bansode, A. Urakawa, P. Rudolf Von Rohr, *J. Supercrit. Fluids* **2013**, *78*, 70–77.
- [39] R. Span, W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1996**, *25*, 1509–1596.
- [40] N. D. Evdokimenko, A. L. Kustov, K. O. Kim, M. S. Igonina, L. M. Kustov, *Mendeleev Commun.* **2018**, *28*, 147–149.
- [41] V. I. Bogdan, Y. A. Pokusaeva, A. E. Koklin, S. V. Savilov, S. A. Chernyak, V. V. Lunin, L. M. Kustov, *Energy Technol.* **2019**, *1900174*, 3–8.
- [42] K. C. Shulenberger, A.M., Jonsson, F.R., Ingolfsson, O., Tran, *Process for Producing Liquid Fuel from Carbon Dioxide and Water*, **2012**, US 8,198.338 B2.
- [43] "First Commercial Co2-to-Methanol Plant Underway in China," can be found under <https://www.process-worldwide.com/first-commercial-co2-to-methanol-plant-underway-in-china-a-1001705/>, **n.d.**
- [44] S. Nehlsen, "Clariant contributes to China's carbon neutrality goal with innovative MegaMax® catalyst for CO2-based methanol synthesis," can be found under <https://www.clariant.com/en/Corporate/News/2021/06/Clariant-contributes-to-China39s-carbon-neutrality-goal-with-innovative-MegaMaxreg-catalyst-for-CO2b>, **2021**.
- [45] "U.S. JV to increase production of methanol derived from CO2," can be found under https://www.mitsui.com/jp/en/topics/2021/1240906_12171.html, **n.d.**
- [46] C. Huang, S. Chen, X. Fei, D. Liu, Y. Zhang, *Catalysts* **2015**, *5*, 1846–1861.
- [47] F. Arena, G. Mezzatesta, G. Zafarana, G. Trunfio, F. Frusteri, L. Spadaro, *J. Catal.* **2013**, *300*, 141–151.
- [48] W. Cai, P. R. De La Piscina, J. Toyir, N. Homs, *Catal. Today* **2015**, *242*, 193–199.
- [49] T. Wittoon, T. Numpilai, T. Phongamwong, W. Donphai, C. Boonyuen, C. Warakulwit, M. Chareonpanich, J. Limtrakul, *Chem. Eng. J.* **2018**, *334*, 1781–1791.

- [50] T. Fujitani, M. Saito, Y. Kanai, T. Kakumoto, T. Watanabe, J. Nakamura, T. Uchijima, *The Role of Metal Oxides in Promoting a Copper Catalyst for Methanol Synthesis*, **1994**.
- [51] A. Bansode, A. Urakawa, *J. Catal.* **2014**, *309*, 66–70.
- [52] T. B. H. Nguyen, E. Zondervan, *J. CO₂ Util.* **2019**, *34*, 1–11.
- [53] K. Atsonios, K. D. Panopoulos, E. Kakaras, *Int. J. Hydrogen Energy* **2016**, *41*, 2202–2214.
- [54] A. Goeppert, M. Czaun, J. P. Jones, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7995–8048.
- [55] H. Bahruji, M. Bowker, G. Hutchings, N. Dimitratos, P. Wells, E. Gibson, W. Jones, C. Brookes, D. Morgan, G. Lalev, *J. Catal.* **2016**, *343*, 133–146.
- [56] I. U. Din, M. S. Shaharun, M. A. Alotaibi, A. I. Alharthi, A. Naeem, *J. CO₂ Util.* **2019**, *34*, 20–33.
- [57] A. Sápi, T. Rajkumar, M. Ábel, A. Efremova, A. Grósz, A. Gyuris, K. B. Ábrahámné, I. Szenti, J. Kiss, T. Varga, Á. Kukovecz, Z. Kónya, *J. CO₂ Util.* **2019**, *32*, 106–118.
- [58] H. Kusama, K. Okabe, K. Sayama, H. Arakawa, *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, *14*, 836–840.
- [59] X. Jiang, N. Koizumi, X. Guo, C. Song, *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *170–171*, 173–185.
- [60] S. Tada, F. Watanabe, K. Kiyota, N. Shimoda, R. Hayashi, M. Takahashi, A. Nariyuki, A. Igarashi, S. Satokawa, *J. Catal.* **2017**, *351*, 107–118.
- [61] S. Li, Y. Xu, Y. Chen, W. Li, L. Lin, M. Li, Y. Deng, X. Wang, B. Ge, C. Yang, S. Yao, J. Xie, Y. Li, X. Liu, D. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 10761–10765.
- [62] B. Ouyang, W. Tan, B. Liu, *Catal. Commun.* **2017**, *95*, 36–39.
- [63] H. S. Broadbent, G. C. Campbell, W. J. Bartley, J. H. Johnson, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 1847–1854.
- [64] M. A. Ryashentseva, K. M. Minachev, *Russ. Chem. Rev.* **1969**, *38*, 944–956.
- [65] A. V. Naumov, *Russ. J. Non-Ferrous Met.* **2007**, *48*, 418–423.
- [66] W. H. Davenport, V. Kollonitsch, C. H. Kline, *Ind. Eng. Chem.* **1968**, *60*, 10–19.
- [67] K. Biswas, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 842–845.
- [68] H. S. Broadbent, W. J. Bartley, *J. Org. Chem.* **1963**, *28*, 2345.
- [69] H. S. Broadbent, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1967**, *145*, 58–71.
- [70] Z. Xu, Z. Qian, H. Hattori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 3432–3437.
- [71] D. Wei, T. Roisnel, C. Darcel, E. Clot, J.-B. Sortais, *ChemCatChem* **2017**, *9*, 80–83.
- [72] B. K. Ly, B. Tapin, M. Aouine, P. Delichere, F. Epron, C. Pinel, C. Especel, M. Besson, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 2161–2178.
- [73] T. Toyao, S. M. A. H. Siddiki, A. S. Touchy, W. Onodera, K. Kon, Y. Morita, T. Kamachi, K. Yoshizawa, K. Shimizu, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 1001–1006.
- [74] M. Naruto, S. Agrawal, K. Toda, S. Saito, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 1–12.
- [75] T. Toyao, K. W. Ting, S. M. A. H. Siddiki, A. S. Touchy, W. Onodera, Z. Maeno, H.

- Ariga-Miwa, Y. Kanda, K. Asakura, K. Shimizu, *Catal. Sci. Technol.* **2019**, *9*, 5413–5424.
- [76] K. Tomishige, Y. Nakagawa, M. Tamura, *Chinese Chem. Lett.* **2019**, *31*, 1–7.
- [77] K. W. Ting, T. Toyao, S. M. A. H. Siddiki, K. Shimizu, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 3685–3693.
- [78] M. L. Gothe, F. J. Pérez-Sanz, A. H. Braga, L. R. Borges, T. F. Abreu, R. C. Bazito, R. V. Gonçalves, L. M. Rossi, P. Vidinha, *J. CO₂ Util.* **2020**, *40*, 101195.
- [79] B. Rozmysłowicz, A. Kirilin, A. Aho, H. Manyar, C. Hardacre, J. Wärnå, T. Salmi, D. Y. Murzin, *J. Catal.* **2015**, *328*, 197–207.
- [80] T. Toyao, S. M. A. H. Siddiki, Y. Morita, T. Kamachi, A. S. Touchy, W. Onodera, K. Kon, S. Furukawa, H. Ariga, K. Asakura, K. Yoshizawa, K. Shimizu, *Chem. – A Eur. J.* **2017**, *23*, 14848–14859.
- [81] D. Bazin, L. Borkó, Z. Koppány, I. Kovács, G. Stefler, L. I. Sajó, Z. Schay, L. Guzzi, *Catal. Letters* **2002**, *84*, 169–182.
- [82] Z. Shao, C. Li, X. Di, Z. Xiao, C. Liang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 9638–9645.
- [83] K. V. Kremlev, A. M. Obiedkov, S. Y. Ketkov, B. S. Kaverin, N. M. Semenov, G. A. Domrachev, S. A. Gusev, D. A. Tatarskiy, P. A. Yunin, *J. Surf. Investig.* **2015**, *9*, 694–698.
- [84] X. Di, Z. Shao, C. Li, W. Li, C. Liang, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 2441–2448.
- [85] P. Veerakumar, P. Thanasekaran, K. C. Lin, S. Bin Liu, *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *506*, 271–282.
- [86] Y. Y. Chong, W. Y. Chow, W. Y. Fan, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *369*, 164–169.
- [87] M. Rimoldi, J. T. Hupp, O. K. Farha, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 35067–35074.
- [88] A. L. Figueredo, C. S. Costa, M. L. Gothe, L. M. Rossi, R. C. Bazito, P. Vidinha, C. G. Pereira, *Catal. Letters* **2021**, *151*, 1821–1833.
- [89] Z. Du, M. Chen, X. Wang, X. Chen, X. Mou, Y. Tan, W. Yang, C. Huang, H. Zhu, R. Lin, Y. Ding, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 3175–3180.
- [90] Y. Tong, S. Bai, H. Zhang, Y. Ye, *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *261*, 390–395.
- [91] M. L. Gothe, K. L. C. Silva, A. L. Figueredo, J. L. Fiorio, J. Rozendo, B. Manduca, V. Simizu, R. S. Freire, M. A. S. Garcia, P. Vidinha, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, ejic.202100459.
- [92] E. Zacharaki, G. M. Bremmer, P. Vajeeston, M. Kalyva, H. Fjellvåg, P. J. Kooyman, A. O. Sjøstad, *Nanoscale Adv.* **2020**, *2*, 1850–1853.
- [93] S. Ranjbar Bahadori, R. Hart, Y.-W. Hao, *Tungsten* **2020**, *2*, 261–288.
- [94] J. Okal, W. Tylus, L. Kępiński, *J. Catal.* **2004**, *225*, 498–509.
- [95] S. R. Bare, S. D. Kelly, F. D. Vila, E. Boldingh, E. Karapetrova, J. Kas, G. E. Mickelson, F. S. Modica, N. Yang, J. J. Rehr, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 5740–5755.
- [96] S. R. Bare, N. Yang, S. D. Kelly, G. E. Mickelson, F. S. Modica, *Catal. Today* **2007**, *126*, 18–26.
- [97] T. Wang, M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3615–3626.

- [98] J. M. Keels, X. Chen, S. Karakalos, C. Liang, J. R. Monnier, J. R. Regalbuto, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 6486–6494.
- [99] J. Jia, C. Qian, Y. Dong, Y. F. Li, H. Wang, M. Ghossoub, K. T. Butler, A. Walsh, G. A. Ozin, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4631–4644.
- [100] H. Yuan, X. Zhu, J. Han, H. Wang, Q. Ge, *J. CO₂ Util.* **2018**, *26*, 8–18.
- [101] X. Dong, B. Jin, S. Cao, F. Meng, T. Chen, Q. Ding, C. Tong, *Waste Manag.* **2020**, *107*, 244–251.
- [102] A. Milanov, E. Schwab, M. Hoffmann, S. Kotrel, S. Altwasser, *Rhenium-Doped Catalyst and a Method for the Selective Methanation of Carbon Monoxide*, **2020**, US10780422B2.
- [103] Y. Wu, S. Holdren, Y. Zhang, S. C. Oh, D. T. Tran, L. Emdadi, Z. Lu, M. Wang, T. J. Woehl, M. Zachariah, Y. Lei, D. Liu, *J. Catal.* **2019**, *372*, 128–141.
- [104] T. Iizuka, M. Kojima, K. Tanabe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 638–639.
- [105] Y. Tsang, C., B. Strett, W., *Chem. Eng. Sci.* **1981**, *36*, 993–1000.
- [106] E. W. Lemmon, M. L. Huber, M. O. McLinden, *Phys. Chem. Prop.* **2010**.
- [107] N. C. Neyt, D. L. Riley, *React. Chem. Eng.* **2021**, *6*, 1295–1326.
- [108] K. Stangeland, H. Li, Z. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57*, 4081–4094.
- [109] P. M. Mathias, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **1983**, *22*, 385–391.
- [110] J. G. Van Bennekom, J. G. M. Winkelman, R. H. Venderbosch, S. D. G. B. Nieland, H. J. Heeres, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 12233–12243.
- [111] G. Vilé, D. Albani, N. Almora-Barrios, N. López, J. Pérez-Ramírez, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 21–33.
- [112] G. C. Bond, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2008**, *50*, 532–567.
- [113] T. S. Galhardo, A. H. Braga, B. H. Arpini, J. Szanyi, R. V. Gonçalves, B. F. Zornio, C. R. Miranda, L. M. Rossi, R. V. Gonçalves, B. F. Zornio, C. R. Miranda, L. M. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 4268–4280.
- [114] R. Guil-López, N. Mota, J. Llorente, E. Millán, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, R. M. Navarro, *Materials (Basel)*. **2019**, *12*, 3902.
- [115] F. J. C. M. Toolenaar, A. G. T. M. Bastein, V. Ponec, *J. Catal.* **1983**, *82*, 35–44.
- [116] J. Szanyi, J. H. Kwak, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 15117–15125.
- [117] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chem. Theory Pract. Oxford Univ. Press. New York* **1998**.
- [118] B. Viswanathan, K. J. A. Raj, *Indian J. Chem. - Sect. A Inorganic, Phys. Theor. Anal. Chem.* **2009**, *48*, 1378–1382.
- [119] S. A. Abdullah, M. Z. Sahdan, N. Nayan, Z. Embong, C. R. C. Hak, F. Adriyanto, *Mater. Lett.* **2020**, *263*, 127143.
- [120] L. F. Bobadilla, J. L. Santos, S. Ivanova, J. A. Odriozola, A. Urakawa, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7455–7467.
- [121] L. Wang, W. K. Hall, *J. Catal.* **1983**, *82*, 177–184.
- [122] E. Morra, E. Giamello, M. Chiesa, *J. Magn. Reson.* **2017**, *280*, 89–102.

- [123] K. Ghaib, K. Nitz, F.-Z. Ben-Fares, *ChemBioEng Rev.* **2016**, *3*, 266–275.
- [124] F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, J. A. Horsley, G. H. Via, *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 15–36.
- [125] R. Gaikwad, A. Bansode, A. Urakawa, *J. Catal.* **2016**, *343*, 127–132.
- [126] P. A. Alaba, A. Abbas, W. M. W. Daud, *J. Clean. Prod.* **2017**, *140*, 1298–1312.
- [127] L. Pastor-Pérez, E. Le Saché, C. Jones, S. Gu, H. Arellano-Garcia, T. R. Reina, *Catal. Today* **2018**, *317*, 108–113.
- [128] X. Chen, X. Su, H. Duan, B. Liang, Y. Huang, T. Zhang, *Catal. Today* **2017**, *281*, 312–318.
- [129] W.-J. Shen, K.-W. Jun, H.-S. Choi, K.-W. Lee, *Korean J. Chem. Eng.* **2000**, *17*, 210–216.
- [130] A. Álvarez, A. Bansode, A. Urakawa, A. V. Bavykina, T. A. Wezendonk, M. Makkee, J. Gascon, F. Kapteijn, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9804–9838.
- [131] Q. L. Tang, Q. J. Hong, Z. P. Liu, *J. Catal.* **2009**, *263*, 114–122.
- [132] S. Kattel, P. Liu, J. G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9739–9754.
- [133] R. Sahki, O. Benlounes, O. Chérifi, R. Thouvenot, M. M. Bettahar, S. Hocine, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2011**, *103*, 391–403.
- [134] R. Gaikwad, H. Reymond, N. Phongprueksathat, P. Rudolf von Rohr, A. Urakawa, *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 2763–2768.
- [135] Y. Hartadi, D. Widmann, R. J. Behm, *J. Catal.* **2016**, *333*, 238–250.
- [136] E. L. Kunkes, F. Studt, F. Abild-Pedersen, R. Schlögl, M. Behrens, *J. Catal.* **2015**, *328*, 43–48.
- [137] B. Miao, S. S. K. Ma, X. Wang, H. Su, S. H. Chan, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 4048–4058.
- [138] K. K. Bando, K. Sayama, H. Kusama, K. Okabe, H. Arakawa, *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, *165*, 391–409.
- [139] C. Bolivar, H. Charcosset, R. Frety, M. Primet, L. Tournayan, C. Betizeau, G. Leclercq, R. Maurel, *J. Catal.* **1976**, *45*, 163–178.
- [140] X. Wang, H. Shi, J. Szanyi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 513.
- [141] J. Gao, Y. Wang, Y. Ping, D. Hu, G. Xu, F. Gu, F. Su, *RSC Adv.* **2012**, *2*, 2358.
- [142] X. He, *Int. J. Oil, Gas Coal Eng.* **2017**, *5*, 145.
- [143] I. Graça, L. V. González, M. C. Bacariza, A. Fernandes, C. Henriques, J. M. Lopes, M. F. Ribeiro, *Appl. Catal. B Environ.* **2014**, *147*, 101–110.
- [144] Y. Guo, X. Guo, C. Song, X. Han, H. Liu, Z. Zhao, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 4916–4926.
- [145] Y. Bao, C. Huang, L. Chen, Y. dong Zhang, L. Liang, J. Wen, M. Fu, J. Wu, D. Ye, *J. Energy Chem.* **2018**, *27*, 381–388.
- [146] X. Fang, Y. Men, F. Wu, Q. Zhao, R. Singh, P. Xiao, T. Du, P. A. Webley, *J. CO2 Util.* **2019**, *29*, 57–64.
- [147] X. X. Hou, C. H. Xu, Y. L. Liu, J. J. Li, X. D. Hu, J. Liu, J. Y. Liu, Q. Xu, *J. Catal.* **2019**, *379*, 147–153.

- [148] J. Wang, G. Li, Z. Li, C. Tang, Z. Feng, H. An, H. Liu, T. Liu, C. Li, *Sci. Adv.* **2017**, *3*, e1701290.
- [149] Y. Wang, S. Kattel, W. Gao, K. Li, P. Liu, J. G. Chen, H. Wang, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1–10.
- [150] M. M.-J. Li, C. Chen, T. Ayvali, H. Suo, J. Zheng, I. F. Teixeira, L. Ye, H. Zou, D. O'Hare, S. C. E. Tsang, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4390–4401.
- [151] Y. Jiang, H. Yang, P. Gao, X. Li, J. Zhang, H. Liu, H. Wang, W. Wei, Y. Sun, *J. CO₂ Util.* **2018**, *26*, 642–651.
- [152] K. Chen, H. Fang, S. Wu, X. Liu, J. Zheng, S. Zhou, X. Duan, Y. Zhuang, S. Chi Edman Tsang, Y. Yuan, *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *251*, 119–129.
- [153] B. An, J. Zhang, K. Cheng, P. Ji, C. Wang, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3834–3840.
- [154] T. Liu, X. Hong, G. Liu, *ACS Catal.* **2019**, *10*, 93–102.
- [155] N. Rui, Z. Wang, K. Sun, J. Ye, Q. Ge, C. jun Liu, *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, *218*, 488–497.
- [156] A. S. Malik, S. F. Zaman, A. A. Al-Zahrani, M. A. Daous, H. Driss, L. A. Petrov, *Appl. Catal. A Gen.* **2018**, *560*, 42–53.
- [157] O. A. Ojelade, S. F. Zaman, M. A. Daous, A. A. Al-Zahrani, A. S. Malik, H. Driss, G. Shterk, J. Gascon, *Appl. Catal. A Gen.* **2019**, *584*, 117185.
- [158] J. Song, S. Liu, C. Yang, G. Wang, H. Tian, Z. jian Zhao, R. Mu, J. Gong, *Appl. Catal. B Environ.* **2020**, *263*, 118367.
- [159] O. Martin, A. J. Martín, C. Mondelli, S. Mitchell, T. F. Segawa, R. Hauert, C. Drouilly, D. Curulla-Ferré, J. Pérez-Ramírez, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 6261–6265.
- [160] M. S. Frei, C. Mondelli, R. García-Muelas, K. S. Kley, B. Puértolas, N. López, O. V. Safonova, J. A. Stewart, D. Curulla Ferré, J. Pérez-Ramírez, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1–11.
- [161] A. Bavykina, I. Yarulina, A. J. Al Abdulghani, L. Gevers, M. N. Hedhili, X. Miao, A. R. Galilea, A. Pustovarenko, A. Dikhtiarenko, A. Cadiau, A. Aguilar-Tapia, J. L. Hazemann, S. M. Kozlov, S. Oud-Chikh, L. Cavallo, J. Gascon, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 6910–6918.
- [162] X. Jia, K. Sun, J. Wang, C. Shen, C. jun Liu, *J. Energy Chem.* **2020**, *50*, 409–415.
- [163] H. Jiang, J. Lin, X. Wu, W. Wang, Y. Chen, M. Zhang, *J. CO₂ Util.* **2020**, *36*, 33–39.
- [164] L. Yao, X. Shen, Y. Pan, Z. Peng, *J. Catal.* **2019**, *372*, 74–85.
- [165] M. S. Frei, C. Mondelli, A. Cesarini, F. Krumeich, R. Hauert, J. A. Stewart, D. C. Ferré, J. Pérez-Ramírez, *ACS Catal.* **2019**, *10*, 1133–1145.
- [166] X. Jiang, X. Nie, X. Wang, H. Wang, N. Koizumi, Y. Chen, X. Guo, C. Song, *J. Catal.* **2019**, *369*, 21–32.
- [167] X. Nie, X. Jiang, H. Wang, W. Luo, M. J. Janik, Y. Chen, X. Guo, C. Song, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 4873–4892.
- [168] Z. Shi, Q. Tan, D. Wu, *AIChE J.* **2019**, *65*, 1047–1058.
- [169] K. W. Ting, Z. Maeno, S. M. A. H. Siddiki, K. Shimizu, T. Toyao, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 158–161.

[170] H. L. Huynh, Z. Yu, *Energy Technol.* **2020**, *8*, 1901475.

APÊNDICE I: FOTOGRAFIAS DOS SISTEMAS REACIONAIS UTILIZADOS



Figura 31. Reator de batelada (10 mL)

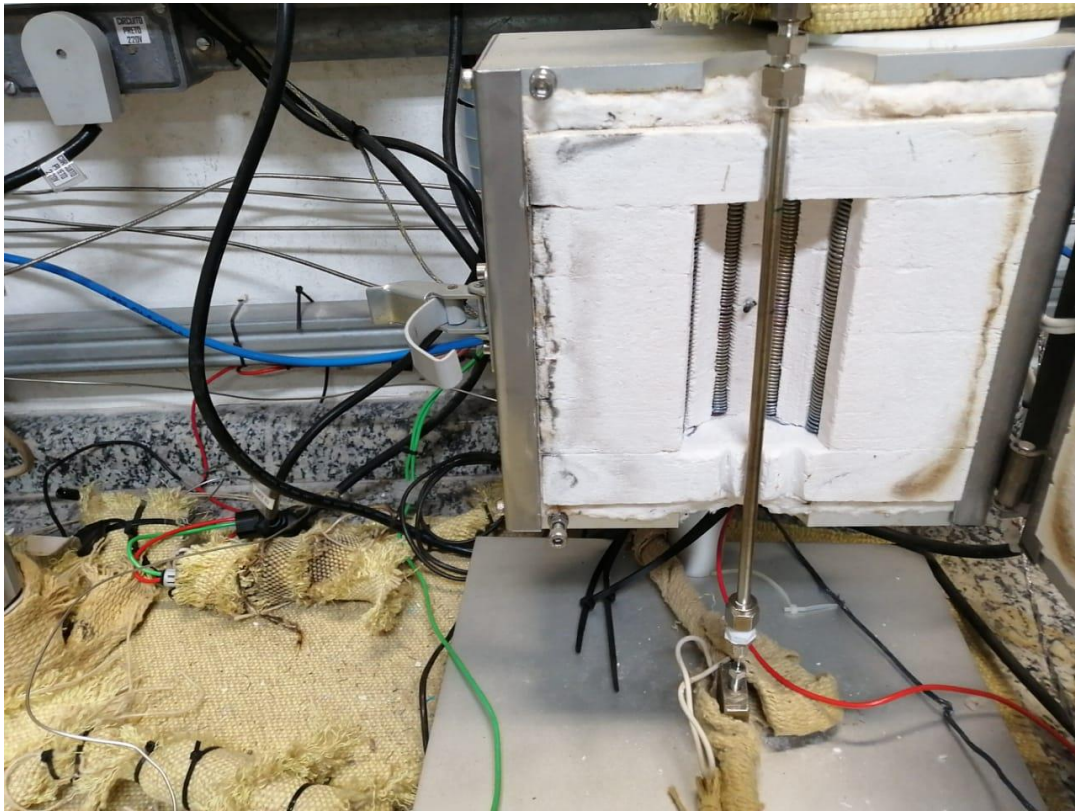


Figura 32. Reator de fluxo supercrítico



Figura 33. Sistema reacional de fluxo supercrítico

CV RESUMIDO

Dados Pessoais

Nome: Maitê Lippel Gothe

Naturalidade: Florianópolis/SC

Data de Nascimento: 25/09/1990

E-mail: maite.gothe@usp.br

Formação Acadêmica

- ❖ Bacharelado e Licenciatura em Química – Instituto de Química, USP
- ❖ MSc Green Chemistry and Sustainable Industrial Technologies – University of York, UK (Programa Ciências sem Fronteiras)

Experiência Profissional

- ❖ Estágio em licenciatura no Colégio Bandeirantes (2016-2017)
- ❖ Professora no Cursinho Pré-Vestibular do Núcleo de Consciência Negra (2015-2018)
- ❖ Estágio em Inteligência de mercado na Solvay (2014-2015)
- ❖ Bolsista do Ciências sem Fronteiras (2012-2013)
- ❖ Bolsista FAPESP de Iniciação Científica no Laboratório de Processos Redox em Biomoléculas, sob orientação da Prof.^a Dr.^a Marisa H.G. Medeiros, IQ-USP (2010-2012)

Artigos Publicados

- ❖ N.E-C. Maluf, A.H. Braga, M.L. Gothe, L.R. Borges, G.A.S. Alves, R.V. Gonçalves, J. Szanyi, P. Vidinha, L.M. Rossi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, ejic.202100530.
- ❖ M. L. Gothe, K. L. C. Silva, A. L. Figueredo, J. L. Fiorio, J. Rozendo, B. Manduca, V. Simizu, R. S. Freire, M. A. S. Garcia, P. Vidinha, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, ejic.202100459.

❖ A. L. Figueredo, C. S. Costa, M. L. Gothe, L. M. Rossi, R. C. Bazito, P. Vidinha, C. G. Pereira, *Catal. Letters* **2021**, *151*, 1821–1833.

❖ M. L. Gothe, F. J. Pérez-Sanz, A. H. Braga, L. R. Borges, T. F. Abreu, R. C. Bazito, R. V. Gonçalves, L. M. Rossi, P. Vidinha, *J. CO₂ Util.* **2020**, *40*, 101195.

❖ T. J. Farmer, J. H. Clark, M. L. Gothe, D. J. Macquarrie, J. Sherwood, *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26*, 1914–1919.

Trabalhos Apresentados em Congressos

❖ Gothe, M.L.; Perez, F.; Rossi, L.M.; Vidinha, P. *Processo catalítico em fluxo supercrítico para redução de CO₂ a metanol*. Congresso Brasileiro de Catálise, São Paulo (2019).

❖ Gothe, M.L.; Figueredo, A.; Villegas, M.; Rossi, L.M.; Vidinha, P. *Reduction of CO₂ to methanol using a supercritical flow process*. International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Aachen, Alemanha (2019).

❖ Gothe, M.L.; Barone, M.; Marques, L.; Caricatti, V.; Bazito, B.; Rossi, L.M.; Vidinha, P.; *Development of NADH regeneration system for the biochemical conversion of carbon dioxide to methanol*. International Conference on Carbon Dioxide Utilization, Rio de Janeiro (2018).

❖ Gothe, M.L.; Barone, M.; Marques, L.; Caricatti, V.; Bazito, B.; Rossi, L.M.; Vidinha, P.; *Hybrid catalysis in carbon dioxide valorisation*. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Foz do Iguaçu (2018).

Patente depositada

❖ P. Vidinha, L. M. Rossi, M. L. Gothe, F. J. Pérez-Sanz, R. C. Bazito, *Processo Para Síntese de Um Catalisador de Óxido de Rênio, e Processo Para Produção de Metanol a Partir de CO₂ Em Condições Supercríticas*, **2021**, BR102021010759-6.