

TEMAS DE MESTRADO

AP-2: REATORES QUÍMICOS HETEROGÊNEOS E CATÁLISE

EDITAL Nº 05/2022 – INGRESSO NO 1º SEMESTRE DE 2023

OBSERVAÇÃO: PARA CONTACTAR O DOCENTE, ACESSE <https://www.ppgeq.ufscar.br/pt-br/docentes>

ÁREA DE PESQUISA: Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise

PROFESSOR: Ernesto Antonio Urquieta-González

TÍTULO: Zeólitas Protônicas Aplicadas na Transformação de Biomoléculas em Produtos Químicos de Maior Valor Agregado

RESUMO:

A pesquisa se insere dentro de fortes desafios tecnológicos impostos à comunidade científica, em busca da sustentabilidade do planeta. Um deles se refere à substituição de processos químicos industriais homogêneos, fortemente contaminantes, por processos catalíticos heterogêneos. O outro, também de grande relevância, considera a substituição de matérias primas de origem fóssil por outras de origem renovável, minimizando os impactos ao meio ambiente. Assim, processos catalíticos heterogêneos aplicados à transformação de biomoléculas, vem adquirindo importância estratégica. Com esse objetivo, durante o desenvolvimento da pesquisa em nível de mestrado, serão sintetizados catalisadores à base de zeólitas (peneiras moleculares), com propriedades físico-químicas, acidez e porosidade controladas, as que serão aplicadas na transformação de *biomoléculas plataforma* derivadas de lignocelulose, para a obtenção de intermediários ou produtos químicos de alta demanda. A caracterização físico-química dos catalisadores, será realizada utilizando adsorção de nitrogênio, análises químicas, NH₃-TPD, DRX, FTIR, UV-Vis e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). A pesquisa será realizada nos Laboratórios de Catálise do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar: <https://www.archdaily.com/777506/laboratories-ufscar-vigliecca-and-associados>; www.cpqmae.ufscar.br), a qual faz parte da temática do Centre of Excellence for Research in Sustainable Chemistry (CERSusChem/UFSCar).

Observação

Este tema está incluído na área de abrangência do PRH 39 ANP/FINEP – Biocombustíveis e Energias Alternativas - e poderá ser beneficiado com bolsa de estudos deste Programa. Mais informações sobre o PRH 39 podem ser obtidas no link: <https://www.deq.ufscar.br/pt-br/prh-anp/prh-anp-1>.

PALAVRAS-CHAVE: catálise heterogênea, zeólitas, produtos químicos bioderivados, lignocelulose.

ÁREA DE PESQUISA: Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise

PROFESSOR: Ernesto A. Urquieta-González (PPG-EQ), com a participação de docente convidado pertencente ao PPGEQ.

TÍTULO: *Desenvolvimento de Catalisadores para a Conversão Direta de Metano em Metanol*

RESUMO:

No cenário energético atual, o desenvolvimento de catalisadores ativos e seletivos para a Conversão Direta de Metano em Metanol é estratégico no contexto da Indústria de Petróleo e Gás e, em particular, na valorização do metano. A importância surge do fato do metano ser o principal constituinte do gás natural e do biogás, os quais possuem uma produção crescente no Brasil, respectivamente, pela descoberta de novas jazidas de petróleo e gás nos campos de extração offshore na camada do pré-sal e pelo desenvolvimento de tecnologias para o aproveitamento de resíduos orgânicos. Na pesquisa, serão preparados catalisadores à base de zeólitas contendo cátions de cobre oxidados (oxocátions). A caracterização físico-química dos catalisadores, será realizada utilizando adsorção de nitrogênio, análises químicas, NH₃-TPD, H₂-TPR, DRX, FTIR, UV-Vis e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET). Os resultados experimentais serão validados pela Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory*, DFT). A pesquisa será realizada nos Laboratórios de Catálise do Centro de Pesquisas em Materiais Avançados e Energia (CPqMAE/UFSCar: <https://www.archdaily.com/777506/laboratories-ufscar-vigliecca-and-associados>; www.cpqmar.ufscar.br), que recebe suporte financeiro de Projeto Temático financiado pela FAPESP.

Observação

Este tema está incluído na área de abrangência do PRH 39 ANP/FINEP – Biocombustíveis e Energias Alternativas - e poderá ser beneficiado com bolsa de estudos deste Programa. Mais informações sobre o PRH 39 podem ser obtidas no link: <https://www.deq.ufscar.br/pt-br/prh-anp/prh-anp-1>.

PALAVRAS-CHAVE: conversão de metano a metanol, catálise heterogênea, zeólitas, oxocátions, DFT

ÁREA DE PESQUISA: Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise

DOCENTE ORIENTADOR: Janaina Fernandes Gomes

TÍTULO: Influência da fonte de hidrogênio na reação de hidrogenação de CO₂ a compostos C₂₊ em catalisadores de metais não nobres

RESUMO

A geração de CO₂ tem se intensificado nas últimas décadas, gerando o seu acúmulo na atmosfera terrestre. Com isso, inúmeras alterações ambientais negativas, como o agravamento do efeito estufa, vêm ocorrendo por todo o planeta. Medidas mitigadoras vêm sendo adotadas em diversos países do mundo, como, por exemplo, a captura e armazenamento do CO₂. Além disso, a utilização desse gás como insumo carbonáceo para a produção de compostos químicos de alto valor agregado, como o etanol, se mostra uma alternativa promissora. Nesse sentido, a hidrogenação catalítica do CO₂ é uma tecnologia de reciclagem de carbono que vem sendo bastante explorada nos últimos anos. Nessa reação, em geral, emprega-se H₂ como fonte de hidrogênio e a aplicação de catalisadores à base de cobre só promove de forma eficiente a formação de compostos com um átomo de carbono (C₁), como CO, metano e metanol. Essas reações ocorrem em temperaturas de 200 – 300 °C e sob pressões de 2 – 7 MPa. Recentemente, no nosso grupo de pesquisa, ensaios catalíticos de hidrogenação de CO₂ em cobre, conduzidos em fase gasosa com uma fonte alternativa de hidrogênio, levaram à formação de etanol à pressão atmosférica. Entretanto, a influência da fonte de hidrogênio na reação de hidrogenação de CO₂ a compostos com dois ou mais átomos de carbono (C₂₊), como o etanol, ainda foi pouco explorada. No presente trabalho, catalisadores à base de metais não-nobres serão sintetizados, caracterizados e aplicados à hidrogenação de CO₂, visando esclarecer a influência da fonte de hidrogênio na seletividade da reação à formação de compostos C₂₊.

OBSERVAÇÃO: Este tema está incluído na área de abrangência do PRH 39 ANP/FINEP – Biocombustíveis e Energias Alternativas - e poderá ser beneficiado com bolsa de estudos deste Programa. Mais informações sobre o PRH 39 podem ser obtidas no link: <https://www.deq.ufscar.br/pt-br/prh-anp/prh-anp-1>

Palavras-chaves: hidrogenação de CO₂; produção de etanol; cobre

ÁREA DE PESQUISA: Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise

DOCENTE ORIENTADOR: João Batista Oliveira dos Santos

TÍTULO: Produção de materiais de alto valor agregado e energia limpa via decomposição catalítica do metano

RESUMO

A produção de nanotubos de carbono e energia limpa pode ser feita pela decomposição do metano (DM) utilizando um catalisador. A energia limpa consiste no Hidrogênio, que é produzido sem a presença de contaminantes, tais como CO e CO₂, evitando assim etapas de purificação e diminuindo os custos com o processo. Os catalisadores de Fe e Ni são os mais utilizados na DM. Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) e multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) podem ser produzidos dependendo das condições reacionais e do catalisador empregado. Nanotubos de carbono podem ser utilizados em diversas áreas, tais como eletrônica, materiais, catálise, ambiental e médica. A aplicação e o preço de nanotubos de carbono depende da sua qualidade (tamanho e uniformidade das paredes). A aplicação industrial da DM para produção de nanotubos de carbono com alto rendimento, elevada pureza e perfeita orientação, ainda é limitada. Esses materiais tem alto valor agregado. Entretanto, a ampla aplicação industrial de nanotubos de carbono só será atingida se esse material for produzido em larga escala, com redução dos custos de operação. Portanto, o objetivo desse trabalho é desenvolver um processo contínuo de produção de nanotubos de carbono. Para alcançar os objetivos, a decomposição do metano será estudada em um reator de leito fluidizado, operado a pressão de 1 atm e em temperaturas entre 600 e 800 °C. A otimização do processo será realizada e o melhor catalisador e os nanotubos produzidos serão totalmente caracterizados. A etapa de purificação dos nanotubos também será estudada. Além da parte experimental, o processo de produção de nanotubos de carbono e hidrogênio será simulado no ASPEN PLUS com a finalidade de verificar a sua viabilidade técnica.

Palavras-chaves: Hidrogênio; Nanotubos de carbono; Reator de leito fluidizado; Processo contínuo;

ÁREA DE PESQUISA: Reatores e Catálise

PROFESSOR: José Mansur Assaf

TÍTULO DO TEMA: Produção de biodiesel em reator rotativo de alta eficiência

OBSERVAÇÃO: *Este tema está incluído na área de abrangência do PRH 39 ANP/FINEP – Biocombustíveis e Energias Alternativas - e poderá ser beneficiado com bolsa de estudos deste Programa.*

Mais informações sobre o PRH 39 no link: <https://www.deq.ufscar.br/pt-br/prh-anp/prh-anp-1>

RESUMO:

A necessidade de produção de combustíveis provenientes de matérias-primas renováveis tem incentivado estudos que propiciem a geração de uma tecnologia nacional neste campo. Entre este, pode-se destacar o biodiesel, que é produzido através da reação entre um óleo vegetal (ou uma gordura animal) com álcoois (como metanol ou etanol). No entanto, por si só, esta reação é muito lenta e precisa ser acelerada através da adição de catalisadores. Estes catalisadores podem ser ácidos ou básicos e o processo pode ser homogêneo (reagentes e catalisador na mesma fase, geralmente líquida) ou heterogêneo (reagentes e produtos na fase líquida e catalisador na fase sólida). Enquanto o processo homogêneo já é aplicado industrialmente, o heterogêneo, que pode apresentar várias vantagens (facilidade de manutenção dos equipamentos, reaproveitamento dos catalisadores, pureza dos produtos, operação contínua dos reatores), está em desenvolvimento nos laboratórios de indústrias e universidades.

O grupo de pesquisa em Reatores e Catálise do DEQ-UFSCar vem trabalhando no desenvolvimento catalisadores sólidos com caráter básico para aplicação em processos heterogêneos de produção de biodiesel pelas rotas etílica e metílica, capazes de operar em condições brandas de temperatura e tempos curtos. No entanto, o processo reacional tradicional ainda precisa ser aperfeiçoado para melhor aproveitamento destes catalisadores.

Assim, neste projeto objetiva-se aprimorar e utilizar um sistema para a produção contínua de biodiesel utilizando reator rotativo e aquecimento por micro-ondas.

O trabalho consistirá de preparação de catalisador previamente desenvolvido pelo grupo, sua caracterização e aplicação em reações com moléculas-modelo e com óleos vegetais, bem como aprimoramento e operação de reator rotativo desenvolvido pelo grupo de pesquisa, estudando os efeitos de variáveis como temperatura de reação, composição dos reagentes e efetividade do catalisador.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel, catálise básica, reator rotativo, catálise heterogênea

ÁREA DE PESQUISA: Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise

DOCENTE ORIENTADOR: José Maria Correa Bueno

TÍTULO: Desenvolvimento de novo processo para oxidação direta do metano a metanol livre de O₂ utilizando CuO-Zeolitas.

RESUMO

As grandes quantidades de reservas de gás natural em todo o mundo, geralmente associado a produção do oil crude, cujo custos não viabilizam sua compressão e transporte. Por razões ambientais a simples emissão de cargas de metano a atmosfera ou mesmo a sua queima resulta em um alto impacto ambiental. Assim, a conversão do metano em produtos de maior valor agregado como o metanol em plantas compactas é de alto interesse¹. Para contornar as restrições cinéticas e termodinâmicas para oxidação direta do CH₄ a metanol com alta seletividade é realizada em processo chamado de “chemical looping”. Um dos materiais mais promissores para esse processo é CuO-Zeolitas. Sendo a reação realizada ao menos em três etapas :i) oxidação do metano a metanol pelos cluster de CuO_xH_y; ii) extração do metanol por vapor de H₂O; e iii) reativação do material por tratamento térmico em oxidante com O₂. Embora a H₂O nas condições de dessorção reoxida as espécies ativas, os hidróxidos formados apresentam baixa atividade para oxidação do metano. A reativação do material pode ocorrer através do tratamento térmico na presença de O₂ em altas temperaturas (500 °C). Os estudos realizados até o momento em nosso grupo de pesquisa, através do projeto temático 2018/01258-5, demonstram que o O₂ pode ser substituído por CO₂, resultando em um processo altamente seguro que permite a se trabalhar em temperaturas mais elevadas e com modulação dos reagentes. Além disso dependendo da estrutura da zeolita e das estruturas dos clusters CuO_xH_y é possível suprimir a etapa de extração do metanol. Assim, neste projeto temos o objetivo de desenvolver um novo processo para oxidação do metano a metanol, de alto rendimento a metanol obtidos através da combinação natureza de zeolita, estrutura do cluster CuO_xH_y e operação do reator com modulação.

Reference: 1) Grundner, S.; Markovits, M. A. C.; Li, G.; Tromp, M.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M.; Jentys, A.; Sanchez-Sanchez, M.; Lercher, J. A. Nature communications 2015, 6, 7546-7546.

Palavras-chaves: metano, metanol, catalisadores de Cu, zeolitas

ÁREA DE PESQUISA: Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise

DOCENTE ORIENTADOR: José Maria Correa Bueno

TÍTULO: Understanding the surface chemistry on Cu-based catalysts on the CO₂ hydrogenation to methanol

RESUMO

CO₂ is a molecule present in natural gas and also formed as by product of methane reforming. A commercial utilization of this molecule would improve the overall sustainability degree of the natural gas use. The hydrogenation of CO₂ can follow three main pathways: (i) formation of formate (HCOO), which is further hydrogenated to dioxymethylene (H₂COO), followed by methoxide (H₃CO) to methanol; (ii) formation of CO following the retro-Water Gas Shift reaction (r-WGS); (iii) CO₂ could be protonated to hydrocarboxyl (COOH) followed by COHOH, which then decomposes to COH, an intermediate to methanol.¹⁻³ Indeed, the r-WGS pathway appears to be the most energetically favorable process² which is a major drawback in the process, since CO₂ and H₂ are consumed to form CO and water. Hence, the suppression of the r-WGS is one of the major challenges in the CO₂ hydrogenation to methanol. The cost-prohibitive In₂O₃ was found to block the r-WGS pathway due to the arrangement of the vacancies which are selectively activate CO₂ over CO.^{3,4} In this project, it will be proposed the synthesis of Cu-based catalysts, their modification and use in the CO₂ reduction to methanol. Copper catalysts have shown high catalytic activity for hydrogenation, but also to WGS and r-WGS. Bueno and coworkers⁵ have identified a correlation between Cu⁰/Cu⁺ ratio as well as the bond length Cu-O. As it regards the hydrogenation of CO₂, the role of Cu⁰ and Cu⁺ is not yet clear and different studies have reached contradictory conclusions on their roles. Indeed, the understanding of the of the CO₂ hydrogenation over the Cu surface needs refinement and fundamental surface studies, which include controlling the electronic properties and the surface species distribution at an atomic level and the electronic properties. The interaction of Cu with the support or an alloys heteroatom might lead to significant changes in these properties. CuO-ZrO₂ will be prepared from MOFs compounds, seeking to development a new structures active and selective sites to hydrogenation CO₂ to methanol. The catalytic activities will be rationalized based on the characterization techniques in situ. Understanding the surface chemistry on Cu-based catalysts on the CO₂ hydrogenation to methanol

References (1) Yang, Y.; Evans, J.; Rodriguez, J. A.; White, M. G.; Liu, P. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2010, 12, 9909. (2) Grabow, L. C.; Mavrikakis, M. *Acs Catalysis* 2011, 1, 365. (3) Ye, J.; Liu, C.; Mei, D.; Ge, Q. *ACS Catalysis* 2013, 3, 1296. (4) Ye, J.; Liu, C.; Ge, Q. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116, 7817. (5) Caldas, P. C. P.; Gallo, J. M. R.; Lopez-Castillo, A.; Zanchet, D.; C. Bueno, J. M. *Acs Catalysis* 2017, 2419.

Palavras-chaves: CO₂; Cu catalysts; Cu-ZrO₂ catalysts;