

12º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Combustíveis sustentáveis: o metanol como parte das estratégias na neutralidade de carbono das refinarias

AUTORES:

Maíra Mallmann, Emanuelle Acosta, Gabriel Soldi, Regina Peralta Moreira

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Alimentos, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

COMBUSTÍVEIS SUSTENTÁVEIS: O METANOL COMO PARTE DAS ESTRATÉGIAS NA NEUTRALIDADE DE CARBONO DAS REFINARIAS

Resumo

A produção, transporte e o processamento de petróleo e gás foram responsáveis pela emissão de 5,1 bilhões de toneladas de CO₂-eq em 2022, o que representa 15 % do total das emissões de gases de efeito estufa relacionadas à energia e outros 40 % do total relacionados ao uso de petróleo e gás. Há uma série de alternativas que podem ser exploradas pelas refinarias para reduzir as emissões por meio da integração de tecnologias mais sustentáveis e o uso de energias renováveis nos processos envolvidos. Tecnologias de captura e armazenamento de carbono têm sido fomentadas, assim como as aplicações do CO₂ capturado. O metanol renovável é um combustível que pode ser produzido por meio da hidrogenação de CO₂ (capturado) utilizando H₂ verde (produzido por eletrólise da água) ou pela bi-reforma de metano ($3CH_4 + 2H_2O + CO_2 \leftrightarrow 4CO + 8H_2$) seguida de reação de síntese de metanol. A produção de metanol renovável pelas refinarias permitirá diversificar seus produtos e entrar em novos mercados de combustíveis limpos e químicos sustentáveis. No entanto, há desafios tecnológicos e científicos que precisam ser vencidos para aumentar a eficiência em todas as fases da rota de produção de metanol renovável, incluindo o desenvolvimento de materiais com elevada capacidade de adsorção de CO₂ e a síntese de catalisadores para promover as reações de hidrogenação e bi-reforma de metano. Este trabalho traz um levantamento das principais inovações nas rotas de produção de metanol renovável e as perspectivas futuras.

Palavras-chave: metanol, bi-reforma, gás de síntese, hidrogenação.

Abstract

In 2022, the production, transportation, and processing of oil and gas were responsible for emitting 5.1 billion tonnes of CO₂-eq, representing 15% of total energy-related greenhouse gas emissions and another 40% of total emissions related to oil and gas use. There are several alternatives that refineries can explore to reduce emissions through the integration of more sustainable technologies and the use of renewable energy in the processes involved. Carbon capture and storage technologies have been promoted, as well as its applications. Renewable methanol is a fuel that can be produced through the hydrogenation of (captured) CO₂ using green H₂ (produced by water electrolysis) or by the bireforming of methane ($3CH_4 + 2H_2O + CO_2 \leftrightarrow 4CO + 8H_2$) followed by the methanol synthesis reaction. The production of renewable methanol by refineries will allow them to diversify their products and enter new markets for clean fuels and sustainable chemicals. However, there are technological and scientific challenges that need to be overcome to increase efficiency in all phases of the renewable methanol production route, including the development of materials with high CO₂ adsorption capacity and the synthesis of catalysts to promote hydrogenation and methane bireforming. This work provides an overview of the main innovations in the renewable methanol production routes and the prospects for the coming years.

Keywords: methanol, bireforming, syngas, hydrogenation.

Introdução

Desde o século XIX, petróleo e gás são fontes de energia dominantes, bem como matérias-primas para a produção de químicos essenciais para a manufatura de materiais e produtos essenciais. A

formação dos combustíveis fósseis é um processo natural com uma cinética muito lenta, sendo que a taxa de consumo antrópico é muito maior, o que leva a um desequilíbrio no ciclo do carbono. De acordo com levantamento das Nações Unidas, 57,4 Gt (CO₂-eq) de gases causadores do aquecimento global foram emitidos em 2022 (UNEP, 2023). A produção, transporte e o processamento de petróleo e gás são responsáveis por cerca de 15 % do total das emissões de CO₂-eq relacionadas à energia e 40 % do total relacionados ao uso de petróleo e gás (IEA, 2023). A transição energética dentro da indústria petroquímica, responsável pela produção de combustíveis, solventes, monômeros e outros compostos, apresenta desafios. Vogt e Weckhuysen (2024) pontuam que o desenvolvimento de conceitos alternativos para tornar os processos nas refinarias neutros em carbono, focados em sustentabilidade e circularidade, será essencial para a transição da economia prevista até 2050. Duas das questões cruciais abordadas pelos autores que precisam ser respondidas estão relacionadas à escolha do insumo de carbono que irá substituir os recursos fósseis e se é possível que a ciência e tecnologia evoluam rapidamente para que esta mudança na fonte de carbono ocorra dentro de um futuro próximo.

O metanol possui em sua composição 12,5 % de H₂ em massa e é produzido a partir de gás de síntese obtido do gás natural, todavia pode também ser obtido partir do gás de síntese originado por biomassa ou ainda pela reação entre hidrogênio verde e CO₂ renovável. A produção global de metanol é de 98 Mt/ano, sendo 65 % obtidos pela reforma a vapor do gás natural e os 35 % restantes por meio da gaseificação do carvão (WANG et al., 2022). O ciclo de vida da produção e uso do metanol é responsável pela emissão de cerca de 0,3 Gt/ano de CO₂, o que representa 10 % do total das emissões do setor químico. Segundo dados da Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUM), o Brasil importou 2,3 milhões de toneladas de metanol no ano de 2021. É válido mencionar que todo o metanol usado no país para a produção de biodiesel é importado. Por ser um produto químico industrial de elevada importância e ter aplicação como combustível, o metanol é visto como um aliado do hidrogênio na descarbonização do setor de transportes e da indústria petroquímica. Tendo em vista a discussão sobre a sustentabilidade no futuro das refinarias, este trabalho teve como objetivo abordar duas emergentes rotas de produção de metanol de baixo carbono com vistas à transição energética dentro da economia do petróleo e gás.

Metodologia

Para mapear e analisar a produção científica relacionada ao "metanol verde" e identificar as principais tendências e temas de pesquisa nesse campo foi realizada uma coleta de dados utilizando publicações científicas catalogadas na *Web of Science Core Collection* (WoS). Primeiramente, foi realizada uma busca na seção "pesquisa avançada" utilizando o termo de busca "*green methanol*", incluindo as variantes "*green methanol*" e "*green methanol synthesis*". A busca foi executada sem restrições de data, com o objetivo de acompanhar a evolução das pesquisas sobre metanol verde ao longo dos anos. O conjunto de dados obtido foi então exportado e analisado utilizando o software bibliométrico VOSviewer. Este software foi empregado para processar os dados textuais e gerar gráficos bibliométricos, permitindo a visualização das redes de palavras-chave, a identificação de clusters temáticos, e a análise das principais tendências de pesquisa sobre metanol verde.

Resultados

A Figura 1 apresenta uma rede de termos que aparecem com frequência em publicações científicas relacionadas ao metanol verde. Observa-se que os nós maiores, como "*green methanol*", "*carbon-dioxide*", e "*CO₂ hydrogenation*", destacam-se como os conceitos mais discutidos e sugere uma

relação estreita entre esses conceitos. As tendências observadas indicam que futuras pesquisas continuarão a explorar maneiras mais eficientes e sustentáveis de produzir metanol verde, enquanto avaliam o impacto ambiental e a viabilidade econômica dessas tecnologias. O aumento do número de publicações é um indício da necessidade da implementação de tecnologias em busca da neutralidade das emissões de carbono.

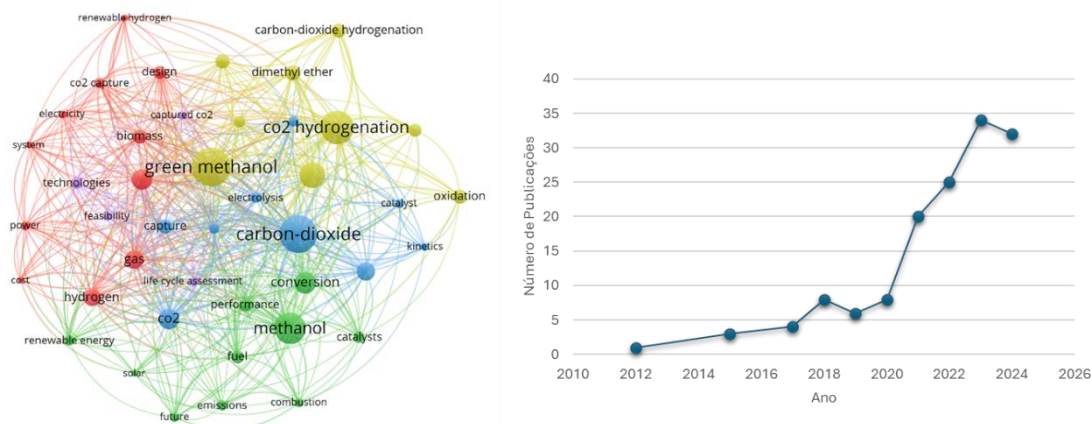
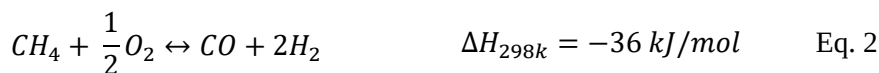


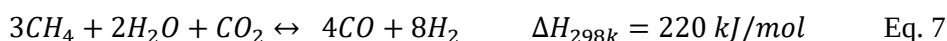
Figura 1. Mapa de rede com as palavras-chave mais recorrentes e agrupamento por co-ocorrência por cores e número de publicações/ano (Web of Science Core Collection).

Tecnologias de produção de metanol

As duas principais rotas de produção de metanol são a partir do gás de síntese e por meio da hidrogenação de CO₂. O metanol é classificado de acordo com a intensidade de carbono de cada rota. O gás de síntese pode ser obtido a partir de fontes renováveis de carbono e hidrogênio, bem como a hidrogenação de CO₂ pode ser realizada utilizando hidrogênio verde e CO₂ renovável/capturado.

Tradicionalmente, o processo convencional de fabricação de metanol inicia-se com a produção de gás de síntese, que pode ser realizada por a reforma à vapor do metano (Eq. 1), oxidação parcial (Eq. 2) ou reforma seca (Eq. 3), sendo a primeira técnica a mais utilizada. O gás de síntese obtido é então submetido a reações de hidrogenação de CO ou CO₂ para a produção de metanol (Eq. 4 e 5). A reação de deslocamento água-gás (Eq. 6) é normalmente conduzida em paralelo para moldar a razão H₂/CO, que para a produção de metanol por Fischer-Tropsch deve ficar entre 1.5 e 2 (SANTOS et al., 2015). A reação de oxidação parcial de CH₄ resulta em uma razão H₂/CO de 2, porém é um processo de difícil controle e que apresenta perigos de explosão. A combinação da reforma a vapor com reforma seca, denominada bi-reforma (Eq. 7), foi desenvolvida e reportada na literatura como uma rota mais eficiente para produzir gás de síntese na razão 2:1, que ficou conhecido como *metgas* (OLAH et al., 2013).



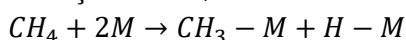


Uma das principais vantagens do processo de bi-reforma para produzir *metgas* recai sobre a possibilidade de uso de fontes renováveis de metano, como o biogás, e como uma forma de reciclar as emissões de CO₂ oriundos de atividades industriais, incluindo a combustão em usinas termoeletricas. O metanol produzido a partir do gás de síntese de origem biológica é chamado de biometanol. Olah (2005) explorou o metanol como peça central para uma nova abordagem econômica, a “economia do metanol”, onde ele seria a principal matéria-prima para síntese de combustíveis e uma via importantíssima de reciclagem de CO₂. Além do processo de bi-reforma, a hidrogenação de CO₂ utilizando hidrogênio obtido por eletrólise tem sido aplicada em plantas instaladas em países como Noruega (Swiss Liquid Future/Thyssenkrupp), Dinamarca (Haldor Topsoe), Suécia (FreSMe), China (Henan Shuncheng Group), Alemanha (Dow; Carbon2Chem; Total/Sunfire e-CO₂Met Project; Thyssenkrupp/Uhde/Swiss Liquid Future; Bse Engineering/BASF) (IRENA AND METHANOL INSTITUTE, 2021).

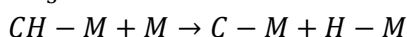
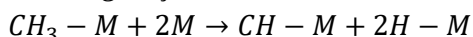
Bi-reforma catalítica de metano

Embora a reação de bi-reforma seja uma excelente rota para a produção de gás de síntese para a geração de metanol, sua aplicação industrial ainda enfrenta alguns desafios tecnológicos relacionados ao desempenho do catalisador, principalmente devido às reações que podem gerar carbono e desativá-lo. Tanto a reação de pirólise de metano, favorecida a temperaturas entre 600 e 800 °C, quanto as reações de Boudouard e de carbonação, favoráveis < 600 °C e hidrogenação de CO₂, (100 a 400 °C) podem ocorrer em paralelo às reações principais e ocasionar a deposição de coque. A atividade catalítica e a eficiência do processo reacional estão profundamente relacionadas à interação do metal com o suporte. Ni é o metal mais utilizado em estudos envolvendo a reação de bi-reforma, embora sistemas com Co também sejam muito reproduzidos, porém estes são normalmente em sistemas bimetalicos ou dopados com terras-raras para reduzir a deposição de coque e a oxidação dos sítios ativos pela presença de CO₂. Ao longo da última década, diferentes suportes catalíticos têm sido estudados, incluindo materiais como alumina, nano sílica e óxido de magnésio. A literatura aborda o mecanismo de reação dividido em cinco etapas, na seguinte sequência, sendo a espécie ativa representada por “M” (HASNAIN et al., 2024; KUMAR; SHOJAEI; SPIVEY, 2015):

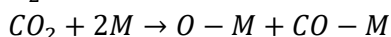
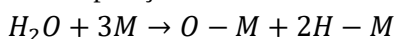
- (1) Ativação do CH₄



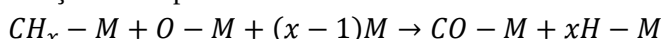
- (2) Desidrogenação do CH₄



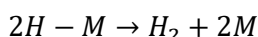
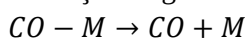
- (3) Decomposição de H₂O e CO₂



- (4) Reação das espécies adsorvidas



- (5) Produção de gás de síntese



Qin; Lapszewicz; Jiang, (1996) afirmaram que a reação das espécies adsorvidas é a etapa determinante e influencia significativamente a taxa de reação, e o mecanismo proposto para esta etapa é caracterizado pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood. Tendo em vista as várias reações que podem ocorrer simultaneamente durante a bi-reforma, os parâmetros de temperatura, razão CO_2/CH_4 e teor de vapor devem ser controlados para aumentar a eficiência do processo e manter a razão H_2/CO dentro da faixa desejada para a posterior produção de metanol. Estes parâmetros levam também em consideração a configuração do catalisador utilizado. O uso de promotores do grupo dos lantanídeos é uma abordagem que pode ser observada em diversos trabalhos, incluindo óxidos de metais como CeO_2 e La_2O_3 , aos quais têm sido atribuídas a capacidade de gaseificar carbono depositado, por meio do armazenamento e liberação de oxigênio ativo. Tri et al., (2023) sintetizaram perovskitas do tipo CeNiO_3 variando a temperatura de calcinação e, dessa forma, moldando suas propriedades físico-químicas. Os parâmetros utilizados na redução dos catalisadores foram testados para obter a maior dispersão de Ni^0 e a maior interação sítio ativo-suporte. Os materiais foram submetidos à reação de bi-reforma, que apresentou os melhores resultados a 700°C , com razão molar $\text{H}_2:\text{CO} = 2$. Catalisadores baseados em suportes óxidos de MgO gerando sistemas NiO/MgO e CoO/MgO foram produzidos por Olah et al., (2015), mostraram-se adequados para reações de bi-reforma. Os testes foram realizados utilizando uma alimentação de razão $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ de 3:2:1 e a razão $\text{H}_2:\text{CO}$ 2:1 foi obtida, validando a reação para subsequente produção de metanol por Fischer-Tropsch.

A reação de bi-reforma depende do uso de elevadas temperaturas, porém é possível encontrar na literatura avanços em processos fotocatalíticos. Técnicas estatísticas como metodologia de superfície de resposta (RSM), têm sido utilizadas para a otimização de parâmetros reacionais nestes processos inovadores (AYODELE et al., 2019). Nanocompósitos fotoativos para bi-reforma baseados em $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ e CoAlLa-LDH suportados em $\text{g-C}_3\text{N}_4$ foram reportados em estudo publicado recentemente e tiveram sua atividade comprovada experimentalmente em testes à temperatura ambiente sob luz visível (ALI KHAN; TAHIR; KHAN, 2023).

Os caminhos para obtenção de metanol estudados neste artigo podem ser observados na Figura 2, que diferencia a rota de produção do chamado biometanol por meio de bi-reforma do e-metanol, por hidrogenação de CO_2 , que é explicado na próxima sessão.

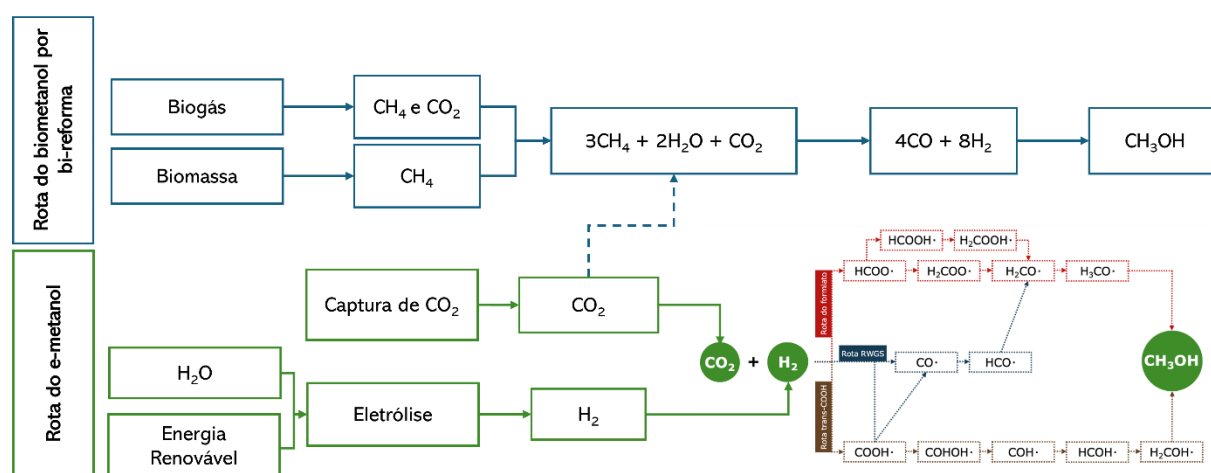


Figura 2. Esquema ilustrativo das rotas de produção de biometanol (por bi-reforma) e e-metanol (por hidrogenação de CO_2 - rota formiato destacada em vermelho, da RWGS em azul e do trans- COOH em marrom).

e-Metanol e a Hidrogenação de CO₂

Hidrogênio e e-metanol têm um papel complementar e fundamental na descarbonização da economia. Enquanto o hidrogênio pode ser difícil de armazenar e transportar para aplicações em áreas remotas, o e-metanol é facilmente armazenado, transportado e distribuído. Além disso, poderá fornecer uma grande demanda para o carbono capturado de geradores fósseis. Dentre as rotas tecnologicamente consolidadas para produção de metanol verde, a hidrogenação do CO₂ é considerada de maior capacidade para atender as demandas comerciais globais (IRENA AND METHANOL INSTITUTE, 2021). O emprego dessa reação é uma forma estratégica de destinação de grandes quantidades de gás carbônico de unidades de captura e utilização de carbono (CCU, *Carbon Capture and Utilization*) localizadas em regiões com emissões concentradas do gás, como fontes industriais, geotérmicas e biogênicas (DALENA et al., 2018; THEOFANIDIS et al., 2024).

Três reações de equilíbrio principais governam a formação do metanol por meio da hidrogenação do CO₂: a reação de síntese do metanol pela hidrogenação direta do CO₂ (Eq. 5), a reação reversa gás-água (RWGS, *Reverse Water Gas-Shift*) gerando CO e água (Eq. 6), e a síntese do metanol por hidrogenação do CO (Eq. 4), sendo complementar à segunda reação (BUKHTIYAROVA et al., 2017; POTO et al., 2022). A primeira reação é a rota desejada, onde o hidrogênio atua como agente redutor do átomo de carbono do CO₂, provendo elétrons e assim resultando na molécula de metanol após mudança no estado de oxidação do carbono (de ⁺⁴ para ⁻²) (DALENA et al., 2018). No entanto, a segunda reação pode ocorrer simultaneamente, consumindo os reagentes e formando água, o que promove a desativação de catalisadores. A depender das propriedades do catalisador empregado e das condições do sistema, a hidrogenação do CO₂ pode ocorrer por três mecanismos reacionais distintos: (i) rota de produção do formiato (HCOO×), (ii) rota da reação reversa gás-água (RWGS), envolvendo a formação do intermediário CO×, e (iii) rota do trans-COOH×, evoluindo a carboxila (COOH×) sem formação do CO (QUILIS et al., 2024; ZHANG et al., 2021). O percurso dos intermediários formados pode ser observado no esquema apresentado na Figura 2.

Tendo em vista que o CO e principalmente a água agem como inibidores na geração do metanol, podendo inclusive desativar o catalisador, como no caso da água, é importante que a reação ocorra na presença de um catalisador seletivo à rota do formiato. Diversos estudos têm focado no aperfeiçoamento dos catalisadores a fim de elevar a formação do metanol e reduzir custos. De acordo com estudos recentes, catalisadores com sítios de elevada basicidade apresentam seletividade à reação direta de formação do metanol, ao favorecer a formação de carbonatos monodentados após adsorção do CO₂, enquanto sítios de média basicidade propiciam a reação de RWGS, gerando CO e água, e os sítios de baixa basicidade facilitam a dessorção de CO₂ (Azhari, 2022). Além disso, o aumento na disponibilidade de vacâncias de oxigênio também demonstra benefícios na atividade catalítica para a hidrogenação do CO₂ em metanol, conforme observado por Marcos et al., (2020) e Singh; Tripathi; Pant, (2021).

A maioria das tecnologias utilizam catalisadores à base de Cu para a síntese de metanol e esses catalisadores também são ativos para a reação de deslocamento gás-água (Eq. 6) (DE KLERK, 2014). Uma revisão publicada por Li; Tsang, (2018a), destacou os avanços na captura de CO₂, produção de hidrogênio, CO₂/H₂ derivado de biomassa e o uso de catalisadores de liga bimetálica para a produção de metanol via hidrogenação de CO₂. Nessa revisão, vários sistemas de catalisadores, como catalisadores à base de Cu, Pd e outros catalisadores novos foram destacados. Álvarez et al., (2017) forneceram uma análise estatística dos tipos de catalisadores relatados para a síntese de metanol a partir da hidrogenação de CO₂ publicados nos últimos 10 anos, mostrando que 79% dos relatos descreveram catalisadores à base de Cu (geralmente associados a óxido de zinco, 75,9 %, em alumina, 50 %), seguidos por 11,5% à base de Pd e 9,5% à base de bimetálicos (LI; TSANG, 2018b). Catalisadores bimetálicos, como Cu/ZrO₂,

Ag/Zn, Ni/Zn, Cu/Ni, têm sido empregados para a síntese de metanol por hidrogenação de dióxido de carbono (DIN et al., 2019). No entanto, devido à falta de consenso sobre o mecanismo de reação em nível molecular, nenhum catalisador foi devidamente ajustado ou aperfeiçoado para ser utilizado de forma eficiente e confiável em larga escala na indústria (ALOTAIBI et al., 2021).

Sorventes sólidos como zeólitas, adsorventes à base de carbono (carvões ativados, nanotubos de carbono e grafenos), hidróxidos duplos lamelares (LDHs) e estruturas metal-orgânicas (MOFs) são considerados bons candidatos para a captura de CO₂ devido à sua capacidade de adsorção promissora, seletividade para CO₂, estabilidade e regenerabilidade. No entanto, os altos custos relacionados a produção desses materiais são uma preocupação, assim como a produção em larga escala de catalisadores (ÁLVAREZ et al., 2017; LI; TSANG, 2018b).

Desafios e perspectivas

Ambas as metodologias para produção de metanol apresentadas neste trabalho apresentam desafios para seu escalonamento. O recente fomento à projetos de pesquisa, desenvolvimento e inovação ligados ao hidrogênio renovável, biogás, captura de CO₂ e combustíveis sustentáveis no Brasil corrobora com o aumento das publicações e do número de grupos de pesquisa trabalhando em temas relacionados. Na Tabela 1 estão elencados alguns dos principais desafios citados nos trabalhos pesquisados e as estratégias que vêm sendo utilizadas e/ou indicadas como possíveis caminhos para superá-los.

Tabela 1. Desafios e estratégias das tecnologias de produção de metanol dentro das perspectivas de baixo-carbono

Metodologia	Principais Desafios	Estratégias
Bi-reforma	Desempenho dos catalisadores	Avanços em suportes catalíticos de óxidos metálicos e terras-raras
	No uso de biomassa para obtenção de CH ₄ /CO ₂ : uso da terra, competição com cultivos agrícolas alimentares, impactos na qualidade do solo, água e ar e na biodiversidade, purificação dos gases oriundos de biomassa para remoção de impurezas	Expansão de plantas de produção de biogás a partir de resíduos
	No uso de CO ₂ capturado: custo de captura e armazenamento	Processos de adsorção utilizando materiais de baixo-custo
Hidrogenação de CO ₂	Custo da eletrólise para produção de H ₂	Redução do CAPEX dos eletrolisadores
	Custo de captura e armazenamento de CO ₂	Processos de adsorção utilizando materiais de baixo-custo

Conclusões

Neste trabalho foram discutidas duas tecnologias de produção de metanol renovável: a bi-reforma de metano (para consequente produção de biometanol) e a hidrogenação de CO₂. Há aspectos científicos e tecnológicos que precisam ser ultrapassados para que estes processos sejam viabilizados economicamente, principalmente no que se refere a obtenção de catalisadores altamente ativos e resistentes. No entanto, já podem ser encontradas múltiplas plantas de metanol renovável ao redor do mundo. A elevada maturidade tecnológica de processos de reforma catalítica e das reações de síntese de

metanol e Fischer-Tropsch dentro das refinarias no Brasil, aliada a gigantesca geração de biomassa residual agrícola e industrial, poderá ser uma ferramenta para desfossilizar combustíveis e químicos industriais. Além disso, a aplicação de CO₂ como fonte de carbono pode impulsionar os projetos de captura nas refinarias.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Agência Nacional de Petróleo, à FINEP e à FAPESP pelo suporte financeiro da bolsista Dra. Máira Mallmann, do Programa de Recursos Humanos 11.1 da Engenharia Química (UFSC).

Referências Bibliográficas

- ALI KHAN, A.; TAHIR, M.; KHAN, N. Process optimization and kinetic study for solar-driven. **Energy Conversion and Management**, v. 286, p. 117021, jun. 2023.
- ALOTAIBI, M. A. et al. Green methanol synthesis by catalytic CO₂. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 21, p. 100420, jun. 2021.
- ÁLVAREZ, A. et al. Challenges in the Greener. **Chemical Reviews**, v. 117, n. 14, p. 9804–9838, 26 jul. 2017.
- AYODELE, B. V. et al. Optimization of hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 37, p. 20700–20710, ago. 2019.
- BUKHTIYAROVA, M. et al. Methanol Synthesis from Ind. **Catalysis Letters**, v. 147, n. 2, p. 416–427, 16 fev. 2017.
- DALENA, F. et al. Methanol Production and Applications: An Overview. Em: **Methanol**. [s.l.] Elsevier, 2018. p. 3–28.
- DE KLERK, A. Transport Fuel. Em: **Future Energy**. [s.l.] Elsevier, 2014. p. 245–270.
- DIN, I. U. et al. Recent developments on heterogeneous catalytic CO₂. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 34, p. 20–33, dez. 2019.
- HASNAIN, S. M. W. UL et al. Advancements in Ni and Co-based catalysts. **Journal of Cleaner Production**, v. 434, p. 139904, jan. 2024.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Global Hydrogen Review 2023**. Paris: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2023>>. Acesso em: 16 dez. 2023.
- IRENA AND METHANOL INSTITUTE. **Innovation Outlook : Renewable Methanol**. [s.l.: s.n.].
- KUMAR, N.; SHOJAEI, M.; SPIVEY, J. Catalytic bi-reforming of. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 9, p. 8–15, ago. 2015.
- LI, M. M.-J.; TSANG, S. C. E. Bimetallic catalysts for green methanol. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, n. 14, p. 3450–3464, 2018a.
- LI, M. M.-J.; TSANG, S. C. E. Bimetallic catalysts for green methanol. **Catalysis Science & Technology**, v. 8, n. 14, p. 3450–3464, 2018b.
- MARCOS, F. C. F. et al. Insights into the methanol synthesis mechanism via CO₂. **Journal of CO₂ Utilization**, v. 41, p. 101215, out. 2020.
- OLAH, G. A. Beyond Oil and Gas: The Methanol . **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 18, p. 2636–2639, 29 abr. 2005.
- OLAH, G. A. et al. Bi-reforming of Methane from A. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 2, p. 648–650, 16 jan. 2013.
- OLAH, G. A. et al. Single Step Bi-reforming and. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 27, p. 8720–8729, 15 jul. 2015.
- POTO, S. et al. Kinetic modelling of the methanol synthesis from CO₂ and. **Chemical Engineering Journal**, v. 435, p. 134946, maio 2022.
- QIN, D.; LAPSZEWICZ, J.; JIANG, X. Comparison of Partial Oxidation and Ste. **Journal of Catalysis**, v. 159, n. 1, p. 140–149, mar. 1996.
- QUILIS, C. et al. Application of Intermetallic Compounds as Catalysts for the. **ChemCatChem**, v. 16, n. 14, 22 jul. 2024.
- SANTOS, B. A. V. et al. Methanol production. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, n. 3, p. 510–526, 13 mar. 2015.
- SINGH, R.; TRIPATHI, K.; PANT, K. K. Investigating the role of oxygen vacancies and basic site densi. **Fuel**, v. 303, p. 121289, nov. 2021.
- THEOFANIDIS, S.-A. et al. On the Electrification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 63, n. 27, p. 12035–12052, 10 jul. 2024.
- TRI, N. et al. In situ synthesis of highly effec. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 8, n. 1, p. 100529, mar. 2023.
- UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **Emissions Gap Report 2023: Broken Record – Temperatures hit new highs, yet world fails to cut emissions (again)**. [s.l.] United Nations Environment Programme, 2023.
- VOGT, E. T. C.; WECKHUYSEN, B. M. The refinery of the future. **Nature**, v. 629, n. 8011, p. 295–306, 9 maio 2024.
- WANG, D. et al. Novel coal-to-methanol process with near-zero carbon emi. **Journal of Cleaner Production**, v. 339, p. 130500, mar. 2022.
- ZHANG, S. et al. A Short Review of Recent Advances in Direct CO₂. **Topics in Catalysis**, v. 64, n. 5–6, p. 371–394, 1 maio 2021.