



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**RAFAELLE GOMES SANTIAGO**

**HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub> PARA A SÍNTESE DE METANOL E DIMETIL ÉTER  
USANDO CATALISADORES À BASE DE COBRE, ZINCO E ALUMÍNIO**

**FORTALEZA**

**2022**

RAFAELLE GOMES SANTIAGO

HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub> PARA A SÍNTESE DE METANOL E DIMETIL ÉTER  
USANDO CATALISADORES À BASE DE COBRE, ZINCO E ALUMÍNIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutora em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Moises Bastos Neto  
Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup> Diana Cristina Silva de Azevedo

FORTALEZA

2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- S226h Santiago, Rafaelle Gomes.  
Hidrogenação de CO<sub>2</sub> para a síntese de metanol e dimetil éter usando catalisadores à base de cobre, zinco e alumínio / Rafaelle Gomes Santiago. – 2022.  
96 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2022.  
Orientação: Prof. Dr. Moisés Bastos Neto.  
Coorientação: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.
1. CO<sub>2</sub>. 2. Metanol. 3. DME. 4. Catálise. 5. Leito fixo. I. Título.

CDD 660

---

RAFAELLE GOMES SANTIAGO

HIDROGENAÇÃO DE CO<sub>2</sub> PARA A SÍNTESE DE METANOL E DIMETIL ÉTER  
USANDO CATALISADORES À BASE DE COBRE, ZINCO E ALUMÍNIO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutora em Engenharia Química. Área de Concentração: Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovada em: 03/02/2022

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Moises Bastos Neto (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Enrique Rodríguez Castellón  
Universidad de Málaga (UMA)

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Janaina Fernandes Gomes  
Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

---

Dr. Marcio de Figueiredo Portilho  
CENPES – Petrobras

---

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Moises Bastos Neto, orientador deste e de outros trabalhos, pela confiança em mim depositada, pela dedicação ao longo desses anos, pelas oportunidades concedidas e por todas as muitas experiências compartilhadas.

À professora e co-orientadora Diana Cristina Silva de Azevedo por liderar com maestria o Laboratório de Pesquisa em Adsorção e Captura de CO<sub>2</sub> (LPA), local onde passei a maior parte do meu tempo durante os últimos anos.

Ao professor Antônio Eurico de Belo Torres pela disponibilidade na discussão dos assuntos direta e indiretamente relacionados ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos membros da banca de qualificação, professores Mardônio, Murilo e Luciana, pela disponibilidade e pelas valiosas contribuições dadas a este trabalho.

Ao professor e amigo Enrique Vilarrasa García pela amizade e experiências compartilhadas.

Aos colegas, companheiros de rotina de laboratório, em especial, a Juliana, Rafael, Bianca, Beatriz, Jorge, Gabriel, Davi e Débora.

Ao Ronaldo Passos pelo auxílio no planejamento, desenvolvimento e adaptações da unidade experimental de reação.

Ao Danilo da Hora por todos os esclarecimentos relacionados à cromatografia.

À Juliana Coelho, pesquisadora e amiga, pela experiência compartilhada, pela amizade e pelo tempo dedicado ao desenvolvimento deste trabalho.

À professora Alcinéia Conceição Oliveira pela disponibilidade e ajuda na preparação dos catalisadores.

Ao pessoal do Laboratório de Físico-química (PCL), André, Ana Paula, Bruno, João Pedro, Laís e Victor, pelo acolhimento e auxílio nas atividades de preparação de catalisadores.

Ao pessoal do Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes (NPL) pela colaboração e auxílio na preparação de catalisadores.

À Andréa Prudente pelo comprometimento e agilidade na realização de atividades burocráticas que demandam experiência e paciência.

À Universidade de Málaga, na pessoa do Prof. Dr. Enrique Castellón, pelos testes de caracterização realizados.

Ao CENPES-Petrobras pelo financiamento do projeto que deu origem a esta tese e pela bolsa concedida.

Por todo incentivo e amor dedicados, agradeço também:

Aos meus pais, meus primeiros e maiores influenciadores, que sempre priorizaram a minha educação, mesmo com todas as dificuldades presentes, porém enfrentadas com leveza.

Ao Eric, por compartilhar intensamente da rotina com paciência e incentivo há tanto tempo.

A minha irmã, Letícia, e a minha prima-irmã, Amanda, por todo carinho e companheirismo.

A minha família, em especial, aos que acompanham minha trajetória de perto, sentem a minha falta, mas perdoam a minha ausência.

Aos meus amigos, independente do tempo de convívio e da distância, agradeço por constante incentivo e pelos momentos de descontração. Em especial a: Ramon, Jonathas, Gisla, Isadora, Nikolas, Fernanda, Vanessa, Aline e Wagner.

## RESUMO

A crescente preocupação com as emissões de carbono impulsiona pesquisas nos mais diferentes campos em busca de soluções que mitiguem seus efeitos. É nesse contexto que tecnologias de CCUS se apresentam com potencial aplicabilidade na destinação sustentável e viável economicamente do dióxido de carbono. Uma das rotas empregadas é a hidrogenação de CO<sub>2</sub> para gerar importantes insumos químicos, como o metanol e o dimetil éter. O presente trabalho visa avaliar o processo catalítico da síntese de metanol e de DME, tendo os gases CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> como reagentes e empregando materiais à base de cobre, zinco e alumínio como catalisadores. Neste estudo, são avaliados os efeitos de temperatura, pressão e razão molar de alimentação dos reagentes no processo de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com um catalisador comercial em uma unidade reacional de leito-fixo projetada e desenvolvida. Diferentes catalisadores, caracterizados através de técnicas de DRX, FRX e adsorção de nitrogênio, são avaliados na unidade sob mesmas condições de reação e os resultados apontam que há uma relação entre os materiais com suas características relacionadas à capacidade de adsorção dos reagentes. A principal conclusão com relação ao processo é que, apesar de temperaturas mais altas favorecerem a conversão de CO<sub>2</sub>, o processo é limitado pela termodinâmica e os rendimentos dos produtos de interesse são muito baixos.

**Palavras-chave:** CO<sub>2</sub>; metanol; DME, catálise, leito fixo.

## ABSTRACT

The growing concern with carbon emissions is driving research in different fields aiming to find solutions that mitigate their effects. It is in this context where CCUS technologies might arise as a potential application in the sustainable and economically viable destination of carbon dioxide. One possible route is the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to generate important chemical products, such as methanol and dimethyl ether. The present work aims to assess the catalytic process for the synthesis of methanol and DME with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> gases as reagents employing copper-based materials, zinc and aluminum as catalysts. In this study, the effects of temperature, pressure and molar ratio of the two reagents in the hydrogenation process of CO<sub>2</sub> with a commercial catalyst are evaluated in a lab scale fixed bed unit. The main conclusion regarding the process is that, although higher temperatures favor the conversion of CO<sub>2</sub>, the process is limited by thermodynamics and the yields of the products of interest are very low. Different catalysts, characterized through XRD, XRF and nitrogen adsorption techniques, were evaluated in the fixed bed unit under the same reaction conditions and the results suggest that there is a relationship between the materials with their characteristics related to the adsorption capacity of the two reagents.

**Keywords:** CO<sub>2</sub>; methanol; DME, catalysis, fixed bed.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1 - Produtos obtidos na reação de hidrogenação do dióxido de carbono.....</b>	<b>18</b>
<b>Figura 2 – Ciclo do carbono da produção de combustíveis a partir de CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>19</b>
<b>Figura 3 – Mecanismos de reação para a hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol, com base na formação do intermediário formato. ....</b>	<b>28</b>
<b>Figura 4 - Mecanismos de reação para a hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol, com base na formação do intermediário hidroxicarboxila.....</b>	<b>29</b>
<b>Figura 5 – Esquema do método de impregnação úmida.....</b>	<b>31</b>
<b>Figura 6 – Esquema do método de co-precipitação.....</b>	<b>31</b>
<b>Figura 7 – Esquema da Unidade de Reação projetada e desenvolvida. ....</b>	<b>33</b>
<b>Figura 8 – Difratogramas dos catalisadores .....</b>	<b>40</b>
<b>Figura 9 – Isotermas de N<sub>2</sub> a -196 °c para os catalisadores. Símbolos cheios – adsorção; símbolos vazios – dessorção .....</b>	<b>42</b>
<b>Figura 10 – Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas para os materiais (a) Alumina, (b) CA (c) CZA WI e (d) CZA CP. Símbolos cheios – adsorção; símbolos vazios - dessorção.....</b>	<b>44</b>
<b>Figura 11 – Isobaras de adsorção de CO<sub>2</sub> a 5 bar para os materiais.....</b>	<b>46</b>
<b>Figura 12 - Dois ciclos de adsorção de CO<sub>2</sub> a 50 °C em alumina. Símbolos cheios – adsorção; símbolos vazios - dessorção .....</b>	<b>47</b>
<b>Figura 13 – Isotermas de adsorção de H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas para os materiais (a) Alumina, (b) CA (c) CZA WI e (d) CZA CP. Símbolos cheios – adsorção; símbolos vazios - dessorção.....</b>	<b>48</b>
<b>Figura 14 - Isobaras de adsorção de H<sub>2</sub> a 15 bar para os materiais .....</b>	<b>51</b>
<b>Figura 15 – Isotermas de adsorção de vapor de água para a (a) Alumina, (b) CA, (c) CZA WI e (d) CZA CP. Símbolos cheios – adsorção; símbolos vazios - dessorção.....</b>	<b>52</b>
<b>Figura 16 - Isobaras de adsorção de vapor de água a 60 mbar para os materiais .....</b>	<b>53</b>
<b>Figura 17 - Concentração de metanol com o tempo para diferentes temperaturas (P = 25 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3) .....</b>	<b>56</b>
<b>Figura 18 - Concentração de CO com o tempo para diferentes temperaturas (P = 25 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).....</b>	<b>57</b>
<b>Figura 19 – Conversão de CO<sub>2</sub> (a) e seletividade de metanol (b) e de monóxido de carbono (c) com o tempo para diferentes temperaturas (P = 25 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3) .....</b>	<b>58</b>
<b>Figura 20 – Conversão de CO<sub>2</sub> no estado estacionário para diferentes temperaturas (P = 25 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3) .....</b>	<b>60</b>
<b>Figura 21 – Seletividade dos produtos em condições estacionárias para diferentes temperaturas (P = 25 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3) .....</b>	<b>60</b>
<b>Figura 22 – Efeito da temperatura no rendimento dos principais produtos (P = 25 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).....</b>	<b>61</b>
<b>Figura 23 - Concentração de metanol com o tempo para diferentes pressões (T = 230 °C; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).....</b>	<b>63</b>
<b>Figura 24 - Concentração de CO com o tempo para diferentes pressões (T = 230 °C; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).....</b>	<b>64</b>
<b>Figura 25 - Conversão de CO<sub>2</sub> (a) e seletividade de metanol (b) e de monóxido de carbono (c) com o tempo para diferentes pressões (T = 230 °C; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3) .....</b>	<b>65</b>

<b>Figura 26 – Conversão de CO<sub>2</sub> em condições estacionárias para diferentes pressões (T = 230 °C; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).....</b>	<b>66</b>
<b>Figura 27 - Seletividade dos produtos em estado estacionárias para diferentes pressões (T = 230 °C; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).....</b>	<b>67</b>
<b>Figura 28 – Efeito da pressão no rendimento dos principais produtos (T = 230 °C; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).....</b>	<b>67</b>
<b>Figura 29 – Concentração de metanol com o tempo para diferentes razões de alimentação H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (P = 25 bar; T= 230 °C) .....</b>	<b>69</b>
<b>Figura 30 – Concentração de CO com o tempo para diferentes razões de alimentação H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (P = 25 bar; T = 230 °C) .....</b>	<b>69</b>
<b>Figura 31 – Conversão de CO<sub>2</sub> (a) e seletividade de metanol (b) e de monóxido de carbono (c) com o tempo para diferentes razões de alimentação, R = H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (P = 25 bar; T = 230 °C) .....</b>	<b>70</b>
<b>Figura 32 – Conversão de CO<sub>2</sub> em condições estacionárias para diferentes razões de alimentação, R = H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (P = 25 bar; T= 230 °C) .....</b>	<b>71</b>
<b>Figura 33 – Seletividade em condições estacionárias para diferentes razões de alimentação, R = H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (P = 25 bar; T= 230 °C).....</b>	<b>72</b>
<b>Figura 34 – Efeito da razão de alimentação (R = H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) no rendimento dos principais produtos (P = 25 bar; T= 230 °C).....</b>	<b>72</b>
<b>Figura 35 – Concentração de metanol na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para os catalisadores (P = 25 bar; T = 230 °C e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).....</b>	<b>73</b>
<b>Figura 36 – Concentração de DME na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para os catalisadores (P = 25 bar; T = 230 °C e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).....</b>	<b>75</b>
<b>Figura 37 – Concentração de CO na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para os catalisadores (P = 25 bar; T = 230 °C e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).....</b>	<b>76</b>
<b>Figura 38 – Conversão de CO<sub>2</sub> (a) e seletividade de metanol (b), DME (c) e monóxido de carbono (d) com o tempo para os diferentes catalisadores testados (P = 25 bar; T = 230 °C e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3) .....</b>	<b>77</b>
<b>Figura 39 – Conversão de CO<sub>2</sub> em condições estacionárias para diferentes catalisadores (P = 25 bar; T = 230 °C e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).....</b>	<b>79</b>
<b>Figura 40 – Seletividade para os produtos em condições estacionárias para diferentes catalisadores (P = 25 bar; T = 230 °C e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3).....</b>	<b>80</b>
<b>Figura 41 – Rendimento dos produtos com diferentes catalisadores (P = 25 bar; T = 230 °C e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3) .....</b>	<b>80</b>

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do DME e do diesel .....	20
Tabela 2 – Catalisadores bifuncionais empregados na síntese direta de DME .....	26
Tabela 3 – Nomenclatura dos catalisadores usados na síntese de metanol .....	30
Tabela 4 – Gases sintéticos utilizados nos experimentos .....	34
Tabela 5 - Condições cromatográficas empregadas na análise dos testes catalíticos.....	35
Tabela 6 – Experimentos realizados na unidade de reação com a amostra CA .....	36
Tabela 7 – Catalisadores avaliados na Unidade de Reação para a hidrogenação de CO <sub>2</sub> a metanol e DME .....	36
Tabela 8 – Composição de óxidos e principais elementos nas amostras. ....	41
Tabela 9 – Propriedades texturais dos adsorventes obtidas a partir da Isoterma de N <sub>2</sub> a - 196 °C.....	42
Tabela 10 – Capacidade de adsorção com o tempo de vácuo na etapa de regeneração...	48
Tabela 11 – Propriedades do sistema reacional.....	54

## LISTA DE SIGLAS

CCS	Captura e estocagem de carbono
CCUS	Captura, estocagem e utilização de carbono
CZA	Catalisadores de cobre, zinco e alumínio
DFT	Teoria do funcional da densidade
DMC	Dimetil carbonato
DME	Dimetil éter
DRX	Difração de raios-X
FER	Zeólita ferrierita
FRX	Fluorescência de raios-X
GSV	Válvula de amostragem de gás
HC	Hidrocarboneto
HZSM-5	Zeólita Socony Mobil-5 com hidrogênio
FID	Detector de ionização por chama
GLP	Gás liquefeito de petróleo
MOR	Zeólita mordenita
MFC	Controlador de fluxo mássico
RWGS	Reação reversa de deslocamento da água
TCD	Detector de condutividade térmica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
1.1	Justificativa.....	13
1.2	Objetivos .....	16
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>17</b>
2.1	Utilização de CO <sub>2</sub> .....	17
2.2	Metanol e DME .....	19
2.2.1	<i>Produção de Metanol e DME .....</i>	<i>21</i>
2.2.2	<i>Catalisadores para a síntese de metanol e DME .....</i>	<i>23</i>
2.3	Mecanismos de Reação .....	27
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>30</b>
3.1	Catalisadores .....	30
3.1.1	<i>Catalisadores para a síntese de metanol .....</i>	<i>30</i>
3.1.2	<i>Catalisadores para a síntese de DME .....</i>	<i>32</i>
3.2	Caracterização dos catalisadores .....	32
3.2.1	<i>Difração de Raios-X (DRX).....</i>	<i>32</i>
3.2.2	<i>Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX) .....</i>	<i>32</i>
3.2.3	<i>Adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C.....</i>	<i>32</i>
3.3	Projeto e Desenvolvimento da Unidade de Reação.....	33
3.3.1	<i>Testes Catalíticos.....</i>	<i>35</i>
3.4	Adsorção de reagentes e produtos .....	37
3.4.1	<i>Isotermas de equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.....</i>	<i>37</i>
3.4.2	<i>Isotermas de equilíbrio de vapor de água e metanol .....</i>	<i>38</i>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>39</b>
4.1	Caracterização dos catalisadores .....	39
4.1.1	<i>DRX .....</i>	<i>39</i>
4.1.2	<i>FRX .....</i>	<i>40</i>
4.1.3	<i>Adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C.....</i>	<i>41</i>
4.2	Equilíbrio de Adsorção.....	43
4.2.1	<i>Isotermas de equilíbrio dos reagentes (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>) .....</i>	<i>43</i>
4.2.2	<i>Isotermas de equilíbrio de vapor de água .....</i>	<i>51</i>
4.3	Testes catalíticos para um catalisador comercial.....	54
4.3.1	<i>Influência da temperatura da reação .....</i>	<i>55</i>

4.3.2	<i>Influência da pressão da reação</i> .....	63
4.3.3	<i>Influência da composição H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub></i> .....	68
4.4	Testes de catalisadores na reação de hidrogenação de CO <sub>2</sub> .....	73
5	CONCLUSÕES .....	82
5.1	Considerações finais .....	82
5.2	Sugestões para trabalhos futuros .....	83
	REFERÊNCIAS .....	85

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Justificativa

O dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é um gás emitido principalmente pela queima de combustíveis fósseis, cuja concentração crescente na atmosfera está relacionada ao aquecimento global e às mudanças climáticas. A substituição de combustíveis fósseis por fontes renováveis de energia é uma maneira de reduzir este problema, mas essa solução possui efeitos a longo prazo, uma vez que o cenário energético atual é altamente dependente da queima de petróleo. Em busca de uma solução mais imediata, nas últimas décadas, tecnologias de captura e armazenamento de carbono (CCS) vêm sendo exploradas e desenvolvidas para diminuir a concentração de CO<sub>2</sub> na atmosfera. Concomitantemente, esse gás de efeito estufa também tem sido explorado como uma fonte potencial de carbono alternativa aos combustíveis fósseis convencionais e alguns estudos consideram a transformação de CO<sub>2</sub> em produtos químicos um direcionamento atrativo em comparação ao armazenamento geológico (ÁLVAREZ *et al.*, 2017).

O principal desafio de converter CO<sub>2</sub> em outros produtos químicos está relacionado à sua baixa reatividade, que faz com que sejam necessárias altas temperaturas e/ou pressões para que ocorra a sua ativação. Felizmente, avanços recentes no ramo da catálise heterogênea tornam possível a ocorrência dessas reações em condições mais brandas, dependendo do material a ser aplicado como catalisador, o que representa ganhos em relação à segurança e economia desse processo.

Paralelamente aos estudos relacionados às tecnologias de captura, estocagem e utilização do CO<sub>2</sub> (CCUS) com foco na descarbonização, o hidrogênio vem recebendo atenção como uma solução para o futuro da segurança energética. Comparado aos combustíveis fósseis, o hidrogênio não possui inconvenientes como a emissão de substâncias nocivas e restrição de disponibilidade. Ao contrário disso, é um combustível limpo cujo único produto formado é a água e possui um longo prazo de viabilidade com sua disponibilidade considerada contínua (MORADI e GROTH, 2019).

Embora grande parte da produção de hidrogênio ocorra a partir do gás natural, inúmeras pesquisas exploram o potencial de produção de hidrogênio utilizando formas renováveis de energia, tais como biomassa, hídrica, geotérmica, solar e eólica, de modo a produzir o chamado hidrogênio verde (BURTON *et al.*, 2021; HOSSEINI e WAHID, 2016;

ISHAQ e DINCER, 2021; SAFARI e DINCER, 2020; SHIVA KUMAR e HIMABINDU, 2019; VELAZQUEZ ABAD e DODDS, 2020). Há uma previsão de que o custo da produção verde seja reduzido em aproximadamente 70% durante a próxima década devido a incentivos e aprimoramento das técnicas de produção (ATILHAN *et al.*, 2021). É neste cenário de competitividade no mercado e de produção em grande escala que mais possibilidades se abrem para a implementação do hidrogênio verde e seus derivados.

Diante do amadurecimento das tecnologias de CCUS e de uma maior disponibilidade de hidrogênio verde, a hidrogenação de CO<sub>2</sub> surge como uma rota que possibilita a síntese de produtos químicos de maneira sustentável, de modo que esses produtos possam ser utilizados em diferentes aplicações, inclusive como combustível. Dentre os produtos obtidos a partir de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, metanol e dimetil éter (DME) são considerados como alternativas. O metanol, além de possuir alta densidade energética, apresenta versatilidade para ser aplicado como combustível, solvente e intermediário de dezenas de produtos como gasolina, querosene, olefina e DME (ADNAN e KIBRIA, 2020). Este último surge com o potencial de ser implementado como combustível devido a suas propriedades físico-químicas, semelhantes ao gás liquefeito de petróleo (GLP), além de apresentar baixas emissões de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e particulados (ARCOUMANIS *et al.*, 2008; ATEKA *et al.*, 2018; BONURA *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2008). O DME é um importante intermediário químico para a produção de olefinas leves e gasolina (LI *et al.*, 2019; MAGOMEDOVA *et al.*, 2019; MARCHIONNA *et al.*, 2008) e, uma vez que tenha seu uso aplicado como combustível, o CO<sub>2</sub> liberado pode ser reciclado e, de forma ideal, não gerar contribuições para o aumento da concentração de CO<sub>2</sub>.

A síntese de DME a partir de CO<sub>2</sub> ocorre em duas etapas: produção de metanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> e desidratação de metanol a DME. Essa síntese ocorre de maneira indireta quando cada reação ocorre separadamente, ou de maneira direta quando há apenas um reator onde ocorrem as duas etapas simultaneamente. Do ponto de vista industrial, a síntese direta é mais interessante por apresentar menos equipamentos no processo e, além disso, estudos demonstram que a síntese direta é mais eficaz e termodinamicamente mais favorecida quando comparada à síntese de DME em duas etapas (AN *et al.*, 2008; ATEKA *et al.*, 2018; ATEKA *et al.*, 2017; EREÑA *et al.*, 2005a).

O principal desafio da síntese direta de DME é a escolha de um catalisador multifuncional eficiente que possua uma função metálica para a síntese de metanol e uma função ácida para a desidratação do metanol a DME, além de apresentar alta seletividade para evitar a formação de subprodutos.

Catalisadores à base de cobre são reportados como materiais de bom desempenho catalítico na hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol em comparação com outros metais (CATIZZONE *et al.*, 2017b). Em aplicações para a síntese de metanol pela rota tradicional que é a partir do gás de síntese, o óxido de zinco tem sido citado como um promotor da reação quando adicionados aos catalisadores de cobre (CHINCHEN *et al.*, 1986; MA *et al.*, 1998; NAKAMURA *et al.*, 1995) e que o óxido de alumínio presente em um catalisador à base de cobre e zinco confere estabilidade ao material (AGUAYO *et al.*, 2007; EREÑA *et al.*, 2013; NAIK *et al.*, 2011). Além disso, já foi avaliado que o método de preparação dos catalisadores, por ter efeito nas propriedades físico-químicas, pode influenciar na sua atividade catalítica (WAMBACH *et al.*, 1999).

Para a etapa de desidratação do metanol a DME, o catalisador mais estudado é a gama alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) devido ao seu baixo custo, alta área superficial e boa estabilidade térmica e mecânica (ABOUL-FOTOUH, 2014; AGUAYO *et al.*, 2007). Mais recentemente, zeólitas têm sido reportadas como catalisadores que apresentam acidez adequada e, diferente da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, exibem alta resistência à presença de água (FRUSTERI *et al.*, 2015b; ZHANG *et al.*, 2014).

Os mecanismos envolvidos nas reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para produzir metanol e DME continuam a ser discutidos pelo fato de ainda não haver uma compreensão a respeito do que ocorre a nível molecular. Ainda não há consenso, por exemplo, sobre a fonte de carbono hidrogenado (CO ou CO<sub>2</sub>) ou sobre o real papel do zinco em catalisadores CZA, ou seja, aqueles que possuem cobre, zinco e alumínio na sua composição (ALVAREZ *et al.*, 2017). Uma vez que a adsorção é uma das etapas da conversão de reagentes em produtos, a avaliação dos catalisadores sob a ótica dos fenômenos de adsorção pode ser útil para contribuir com as respostas de algumas questões ainda não respondidas.

O desenvolvimento deste trabalho visa esclarecer melhor o funcionamento e atuação dos materiais aplicados como catalisadores a partir do entendimento da interação destes com as espécies químicas envolvidas na reação de síntese direta de DME a partir de CO<sub>2</sub>. Parte da contribuição deste estudo é dedicada ao levantamento e análise de isotermas de equilíbrio de adsorção dos gases envolvidos na reação nos materiais CZA avaliados em busca de correlações com os mecanismos de reação até então propostos. Além disso, o estado transiente dos processos catalíticos é avaliado mais cuidadosamente com o intuito de se extrair mais informações acerca das reações, em contraste com a literatura da área que usualmente se atém a reportar o desempenho dos materiais apenas no estado estacionário.

## 1.2 Objetivos

Este trabalho consiste em avaliar a produção de metanol e DME a partir da hidrogenação de  $\text{CO}_2$ , empregando diferentes materiais como catalisadores. Mais especificamente pretende-se:

- Projetar e montar uma unidade reacional que propicie a formação de metanol e DME, empregando os gases dióxido de carbono e hidrogênio como reagentes;
- Adaptar a unidade reacional com um sistema capaz de medir e controlar variáveis de temperatura, pressão e vazão;
- Adaptar um sistema de análise dos produtos integrado ao reator, empregando diferentes detectores para possibilitar a análise dos possíveis produtos;
- Avaliar esta unidade reacional quanto às condições de pressão, temperatura e composição  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  na reação aplicando um material comercial como catalisador para produzir metanol;
- Preparar e caracterizar materiais a base de cobre, zinco e alumínio a serem testados como catalisadores;
- Avaliar os materiais com base na adsorção de reagentes e produtos envolvidos na reação;
- Comparar os materiais quanto à atividade catalítica na formação de metanol e DME.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Utilização de CO<sub>2</sub>

A queima de combustíveis fósseis é o principal responsável pelo aumento das concentrações de dióxido de carbono, gás de efeito estufa essencial à manutenção da vida, mas que tem seu aumento de concentração na atmosfera relacionado ao fenômeno do aquecimento global. Esta questão impulsiona pesquisas sobre técnicas de Captura e Armazenamento de Carbono para tentar mitigar os efeitos dos gases de efeito estufa no meio ambiente. Embora o armazenamento de CO<sub>2</sub> venha sendo empregado como uma alternativa para diminuir os efeitos do aquecimento global, alguns estudos consideram o CO<sub>2</sub> como uma fonte potencial de carbono e matéria-prima alternativa na síntese de produtos valiosos para a indústria química.

O desafio inicial está no fato de que o CO<sub>2</sub> é uma molécula completamente oxidada, termodinamicamente estável e quimicamente inerte, o que dificulta sua reação de conversão em pressões e temperaturas razoáveis. No entanto, com o avanço das pesquisas de catálise heterogênea envolvendo CO<sub>2</sub> e novos catalisadores, novas perspectivas para a conversão de CO<sub>2</sub> foram consideradas sob condições menos severas.

A conversão do CO<sub>2</sub> em produtos de maior valor agregado se apresenta como uma solução ambiental para a destinação que atualmente é dada ao gás. Ao mesmo tempo em que uma destinação pode ser atribuída a um passivo ambiental, ganhos econômicos podem ser alcançados com a obtenção de produtos valorizados pelo setor de petróleo, gás e energia.

Existem diferentes abordagens que impulsionam pesquisas sobre o CO<sub>2</sub> como matéria-prima (SONG, 2006). Industrialmente, o CO<sub>2</sub> reage com a amônia para obter ureia e com o fenol para produzir o ácido salicílico. Além disso, existem áreas de aplicação emergentes na conversão de CO<sub>2</sub>, tais como: a reforma do metano (CH<sub>4</sub>) para formar hidrogênio (CHEN *et al.*, 2019; CHONG *et al.*, 2019), a tri-reforma do CH<sub>4</sub> para produção de gás de síntese (DAMANABI *et al.*, 2019), síntese de dimetil carbonato (DMC) (LI *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2020) e a hidrogenação que pode ser direcionada para formar vários produtos como metanol, hidrocarbonetos, ésteres, éteres, etc., dependendo do catalisador usado e das condições de reação aplicadas (WAMBACH *et al.*, 1999).

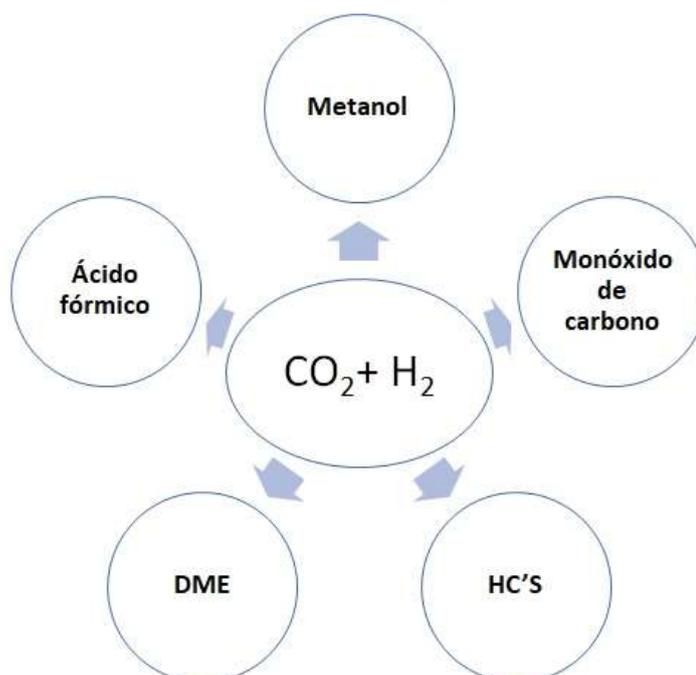
Dentre as referidas aplicações, a hidrogenação de CO<sub>2</sub> é uma rota promissora para a produção de produtos químicos e combustíveis, uma vez que o hidrogênio possui energia de Gibbs maior e tornará a conversão de CO<sub>2</sub> mais favorável (LI *et al.*, 2018). Mas para que a

aplicação do hidrogênio nesta reação seja conveniente também do ponto de vista sustentável, é essencial que sua origem seja a partir de fontes de energias renováveis.

No contexto de hidrogênio renovável, é esperado que ao longo dos próximos anos sua produção seja mais incentivada de modo a alcançar competitividade no mercado, uma vez que sua importância foi reconhecida como estratégia essencial à diminuição das emissões de carbono. A União Europeia, por exemplo, prevê que um mercado de hidrogênio verde deverá ser implantado na Europa até 2050 (COM, 2020). Nesse cenário, o Brasil se destaca por já possuir um mercado interno de energias renováveis, de modo que tal incentivo abre ainda mais possibilidades para desencadear um mercado interno de hidrogênio verde e produtos derivados (KELMAN *et al.*, 2020).

Os principais produtos formados a partir da hidrogenação de  $\text{CO}_2$  são mostrados na Figura 1. Dentre esses, a categoria dos combustíveis se apresenta como uma opção muito atrativa, uma vez que a demanda por combustíveis está sempre aumentando com o crescente consumo de energia, e a sua produção a partir de uma rota que não utiliza combustíveis fósseis representa uma alternativa aos processos existentes. Além desses, a obtenção de produtos com alta densidade energética, como hidrocarbonetos e metanol facilita o armazenamento e o transporte da energia relacionada ao hidrogênio.

Figura 1 - Produtos obtidos na reação de hidrogenação do dióxido de carbono

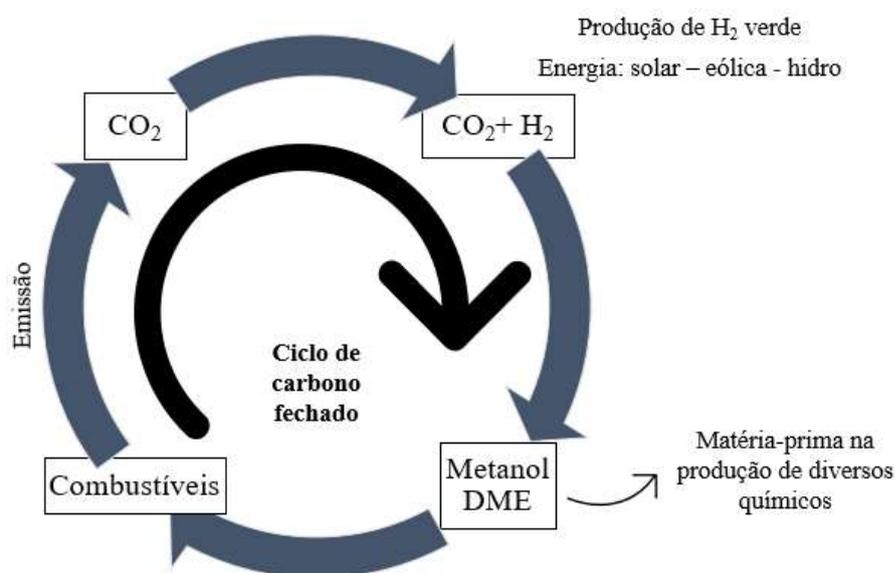


Fonte: Adaptada de Wang *et al.*, 2011

## 2.2 Metanol e DME

Dentre os produtos de interesse industrial obtidos a partir da hidrogenação de  $\text{CO}_2$  estão o metanol e o DME. A grande vantagem desse tipo de conversão catalítica é o seu potencial de transformar grandes quantidades de  $\text{CO}_2$  em um curto período com considerável eficiência do processo (ALVAREZ *et al.*, 2017). Além de suas aplicações como matéria-prima de outros insumos, a queima desses produtos não contribui positivamente nas emissões de  $\text{CO}_2$ , uma vez que ele é usado como reagente e fecha o ciclo do carbono, de maneira ilustrada na Figura 2.

Figura 2 – Ciclo do carbono da produção de combustíveis a partir de  $\text{CO}_2$



Fonte: Adaptado de Álvarez *et al.*, 2017

O metanol é uma das principais commodities químicas comercializadas ao redor do mundo com expectativa de demanda de 190 Mt/ano até 2030 (BATTAGLIA *et al.*, 2021). Sua importância se dá principalmente por ser uma matéria-prima cada vez mais utilizada no processo de metanol para olefinas que é um intermediário para a produção de uma variedade de produtos químicos fundamentais no cotidiano, incluindo tintas, plásticos, resinas, adesivos e anticongelantes (OLAH *et al.*, 2009).

O conceito “Economia do metanol” surgiu com base no contexto do metanol poder oferecer uma solução viável para o armazenamento eficiente de energia sustentável se sua produção for realizada a partir de  $\text{CO}_2$  capturado de grandes emissores e se o  $\text{H}_2$  for obtido de

fontes renováveis, levando em consideração também a dificuldade do armazenamento e transporte do hidrogênio na sua forma líquida ou comprimida (BOWKER, 2019; GANESH, 2014). Desta maneira, o metanol pode ser convertido em gás rico em hidrogênio, que pode ser alimentado em células de combustível para geração de energia elétrica, como mostram os estudos na literatura (LI e FAGHRI, 2012; TOYIR *et al.*, 2015).

Apesar de ser um combustível, o metanol possui limitação quanto à aplicação em motores a diesel devido ao seu baixo número de cetano. Entretanto, ele pode ser empregado como intermediário para a formação de DME, um gás liquefeito com propriedades físico-químicas similares ao GLP (CATIZZONE *et al.*, 2017b).

O DME é gasoso em condições atmosféricas normais e quando pressurizado acima de cinco bar passa à fase líquida. Devido à sua semelhança com o diesel, o DME foi identificado como um combustível candidato para substituir o diesel em motores de ignição por compressão (ARCOUMANIS *et al.*, 2008). Este produto está recebendo cada vez mais atenção como uma alternativa de combustível devido às suas boas características de autoignição com uma baixa emissão de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e particulados (ATEKA *et al.*, 2018; BONURA *et al.*, 2017; KIM *et al.*, 2008; YAN e PHILIPPOT, 2018). Além disso, é um importante intermediário químico para a produção de olefinas leves e gasolina (LI *et al.*, 2019; MAGOMEDOVA *et al.*, 2019; MARCHIONNA *et al.*, 2008). A Tabela 1 apresenta algumas propriedades do DME e do diesel.

Tabela 1 – Propriedades do DME e do diesel

Propriedades	Unidade	DME	Diesel
Conteúdo de carbono	%massa	52,2	86
Conteúdo de hidrogênio	%massa	13	14
Conteúdo de oxigênio	%massa	34,8	0
Número de cetano	-	>55	40-50
Temperatura de autoignição	K	508	523
Ponto normal de bolha	K	248,1	450-643
Entalpia de vaporização	kJ/kg	467,1	300

Fonte: Adaptado de Catizzone *et al.*, 2017b

Algumas vantagens em utilizar o DME como combustível podem ser identificadas na Tabela 1. O alto teor de oxigênio é responsável por sua combustão sem fumaça e consequente

baixa formação de particulados. Um ponto de ebulição mais baixo permite melhorar a combustão devido à evaporação mais rápida. Um alto índice de cetano permite alcançar uma combustão mais completa que está relacionada a gases de combustão mais limpos e reduz os ruídos e o consumo de combustível durante o aquecimento.

### 2.2.1 *Produção de Metanol e DME*

Tradicionalmente, o metanol é produzido a partir do gás de síntese, uma mistura de gases CO, H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>, produzido a partir de uma reação de reforma a vapor do metano. Embora esta tecnologia esteja sendo usada para atender 90% da demanda atual de metanol, ela depende fortemente de combustíveis fósseis, resultando em uma quantidade substancial de emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, cerca de 700 gramas de CO<sub>2</sub> para cada quilograma de metanol produzido (ADNAN e KIBRIA, 2020). É nesse contexto de descarbonização do ambiente que a hidrogenação de CO<sub>2</sub> para produção de metanol recebe cada vez mais atenção.

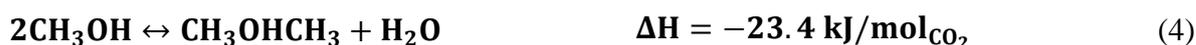
As reações envolvidas no processo de hidrogenação de CO<sub>2</sub> são a síntese de metanol e a reação de competição RWGS (*reverse water gas shift*), mostradas nas Equações 1 e 2, respectivamente. Além dessas, é considerado que o metanol também pode ser formado pela hidrogenação do CO que é formado na Equação 2, de acordo com a Equação 3 (ALVAREZ *et al.*, 2017). Neste caso, o metanol pode ser produzido de forma direta pela reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>, ou de forma indireta a partir do gás de síntese. Por causa da maior estabilidade da molécula de CO<sub>2</sub> em comparação à de CO, o método direto produz menos metanol do que o método indireto, o que explica o fato do processo industrial convencional de produção de metanol ocorrer a partir do gás de síntese.



Devido à natureza exotérmica e à diminuição do número de moléculas das reações envolvidas no processo de formação do metanol, baixas temperaturas e altas pressões favorecem a conversão de equilíbrio das reações de formação de metanol. No entanto, por se tratar de um reagente estável, temperaturas moderadas são necessárias para obter uma taxa de reação conveniente. Por outro lado, temperaturas muito altas tendem a desativar o catalisador

por sinterização de metais, levando ao bloqueio de sítios ativos, de forma que os estudos são realizados em uma estreita faixa de temperatura (ATSBHA *et al.*, 2021).

O metanol, como já foi mencionado, é um intermediário para a formação do DME, de modo que a produção deste ocorre em duas etapas: produção de metanol a partir das reações mostradas anteriormente neste tópico e desidratação do metanol para formar DME, evidenciada pela Equação 4.



Quando a síntese de DME envolve a ocorrência dessas duas etapas separadamente, ela é do tipo síntese indireta. E ela é chamada síntese direta quando o mesmo reator é utilizado para a ocorrência de ambas as etapas (ARCOUMANIS *et al.*, 2008; ASTHANA *et al.*, 2016).

A síntese indireta é o processo mais convencional. Neste, o metanol é sintetizado em um reator contendo um catalisador de base metálica (GOTHE *et al.*, 2020; HAN *et al.*, 2021) e em processo independente, o metanol é desidratado para formar o DME utilizando catalisadores ácidos (VISCARDI *et al.*, 2020; YARIPOUR *et al.*, 2005).

Embora a síntese indireta seja o processo mais empregado, a síntese direta já foi avaliada e reportada como mais eficiente para a produção de DME. Esta vantagem está relacionada à termodinâmica de equilíbrio das reações, uma vez que a contínua desidratação do metanol promove o deslocamento do equilíbrio para a sua formação (AGUAYO *et al.*, 2007; AN *et al.*, 2008). Além da questão termodinâmica, a utilização de um único reator é mais interessante do ponto de vista do custo operacional.

A reação geral de síntese de DME a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> é mostrada na Equação 5.



Embora sejam consideradas configurações no leito catalítico, o qual pode ser fixo ou fluidizado, a grande maioria dos estudos reportam reatores de aço inox com leitos catalíticos fixos que operam isotermicamente no desenvolvimento das reações de hidrogenação de CO<sub>2</sub> (ABU-DAHRIEH *et al.*, 2012; ATEKA *et al.*, 2018; LIU *et al.*, 2021; MAGZOUN *et al.*, 2021). Tão importante quanto à unidade de reação, é fundamental que os experimentos de conversão de CO<sub>2</sub> possuam uma zona de análise capaz de quantificar os possíveis produtos formados. A

maioria dos trabalhos reportados na literatura utiliza um cromatógrafo contendo detectores do tipo FID e TCD.

Nessa perspectiva, o principal desafio da síntese direta de DME a partir de CO<sub>2</sub> é obter um catalisador bifuncional que tenha uma função metálica para a síntese de metanol e uma função ácida para a síntese de DME.

### 2.2.2 *Catalisadores para a síntese de metanol e DME*

Uma etapa importante nos estudos de reações catalíticas é a escolha do catalisador, uma vez que independentemente da estratégia adotada, as propriedades catalíticas afetam o desempenho do processo. Na síntese direta de DME a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub>, o catalisador deve consistir em propriedades que favoreçam a síntese de metanol e, também, em componentes que propiciem o mecanismo de desidratação do metanol.

Para a síntese do metanol a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub>, os metais são aplicados como espécies ativas e os catalisadores à base de cobre são os mais usuais na ativação do CO<sub>2</sub> por apresentar melhor desempenho em comparação a outros metais. Além da natureza do metal, fatores como o método de síntese, dispersão do metal e a utilização de um suporte podem afetar a atividade catalítica (CATIZZONE *et al.*, 2017b).

Diferentes métodos de síntese de catalisadores são utilizados para catalisadores aplicados na produção de metanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub>. O método de coprecipitação é muito reportado na literatura e se baseia na precipitação de hidróxidos ou hidroxicarbonatos metálicos ao misturar soluções aquosas precursoras do metal, principalmente nitratos, com uma solução contendo um agente precipitante básico, tais como carbonatos, bicarbonatos ou hidróxidos (ALVAREZ *et al.*, 2017). Outro método citado para obter catalisadores é a impregnação úmida a qual é baseada em colocar em evaporação uma solução precursora de metal em contato com um suporte e possui como vantagens sua simplicidade técnica, baixo custo e quantidade limitada de resíduos (SIETSMA *et al.*, 2006).

A literatura relata trabalhos que avaliam materiais à base de cobre em diferentes suportes, como zircônia (ZrO<sub>2</sub>) (LARMIER *et al.*, 2017; WAMBACH *et al.*, 1999), óxido de zinco (ZnO) (FUJITANI, 2020; HUANG *et al.*, 2019), óxido de cério (CeO<sub>2</sub>) (LI *et al.*, 2020) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Jurkovic *et al.* (2017) avaliaram diferentes suportes para o cobre como fase ativa e, dentre os óxidos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, óxido de silício (SiO<sub>2</sub>) e óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), a alumina apresentou a melhor atividade catalítica para a reação RWGS (JURKOVIĆ *et al.*, 2017).

Há estudos que avaliam catalisadores de fase ativa bimetálica a serem aplicados na reação de hidrogenação a metanol, tais como Pd-Cu (JIANG *et al.*, 2015; LIU *et al.*, 2018), Cu-Mo (QI *et al.*, 2001), Ni-Cu (REN *et al.*, 2020), Rh-Cu (LIU *et al.*, 2019), Cu-Zn (KATTEL *et al.*, 2017). Este último tem sido amplamente estudado devido aos bons resultados obtidos. Embora a reação ocorra na superfície do cobre metálico, a presença do zinco mostra um efeito promotor significativo para a síntese de metanol (NAKAMURA *et al.*, 1995). Chinchén *et al.* (2011) relatam que o ZnO mantém uma área de superfície de cobre adequada no catalisador e evita a sinterização das partículas de cobre. Aguayo *et al.* (2007) informam que o óxido de zinco atua como um espaçador geométrico entre as nanopartículas de cobre e, portanto, desempenha um papel fundamental na manutenção do metal cobre ativo em ótima dispersão no catalisador Cu-ZnO e, conseqüentemente, proporciona um elevado número de sítios ativos expostos aos reagentes gasosos (AGUAYO *et al.*, 2007).

Além dos materiais bimetálicos, óxidos como o de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) adicionado em Cu-ZnO confere maior estabilidade ao material (CATIZZONE *et al.*, 2017b). Por causa disso, os catalisadores CZA, ou seja, catalisadores à base de cobre, zinco e alumínio são muito aplicados em estudos de síntese de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  (AHOUARI *et al.*, 2013; BATTAGLIA *et al.*, 2021). Estudos, inclusive, já propuseram modificações nos catalisadores CZA como maneira de melhorar a atividade catalítica, tais como adição de Zr (AN *et al.*, 2007) e La (GAO *et al.*, 2013).

A reação de desidratação do metanol para formar DME é catalisada por catalisadores ácidos em temperaturas na faixa de 100 a 300 ° C e pressão por volta de 20 bar (CATIZZONE *et al.*, 2017a). O catalisador mais estudado para isso é o  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  devido a sua área superficial e boa estabilidade térmica e mecânica (ABOUL-FOTOUH, 2014; AKARMAZYAN *et al.*, 2014; YARIPOUR *et al.*, 2005). Além deste, algumas zeólitas estão sendo relatadas com adequada aplicação para esse fim, tais como ZSM-5 (CHEN *et al.*, 2012; ROWNAGHI *et al.*, 2012), mordenita (MOR) (CATIZZONE *et al.*, 2017a) e ferrierita (FER) (BONURA *et al.*, 2017).

Conforme já citado, um catalisador a ser aplicado na síntese direta de DME a partir de  $\text{CO}_2$  deve ser capaz de catalisar a síntese de metanol a partir de  $\text{CO}_2$  e a desidratação do metanol a DME, ou seja, este catalisador deve apresentar funções metálicas e ácidas. É importante também considerar o desempenho do catalisador na presença de água, uma vez que esta é um produto formado na hidrogenação do  $\text{CO}_2$ .

Em geral, o catalisador bifuncional é obtido a partir de uma mistura física entre um catalisador de síntese de metanol e um catalisador de desidratação de metanol. Dentre eles, um

dos mais estudados é o CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CZA) combinado com  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou ZSM-5. Naik *et al.* (2011) avaliaram  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e HZSM-5 combinados com CZA para a síntese de DME a partir de uma mistura de gás CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, concluindo que CZA//HZSM-5 exibe resultados melhores em termos de conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade de DME (NAIK *et al.*, 2011). Ereña *et al.* também estudaram os catalisadores CZA//HZSM-5 em termos do efeito das condições operacionais que favorecem a produção de DME a partir de CO<sub>2</sub> (EREÑA *et al.*, 2005a; EREÑA *et al.*, 2005b).

Esse mesmo catalisador foi também avaliado com adição de ZrO<sub>2</sub>, como apresentado por An *et al.* (2007) e os resultados destes estudos mostraram que os catalisadores CZAZr apresentam resultados relevantes quanto à estabilidade e seletividade de metanol (AN *et al.*, 2007). Por causa disso, o material foi empregado também em estudos de produção de DME os quais atribuíram o desempenho do catalisador a uma maior dispersão dos óxidos metálicos de cobre e zinco (AN *et al.*, 2008; ZHAO *et al.*, 2007).

A Tabela 2 resume os catalisadores estudados para a aplicação na síntese direta de DME a partir de CO<sub>2</sub>.

Apesar do método de mistura física ser o mais empregado na obtenção do catalisador bifuncional, a Tabela 2 mostra que há estudos que sugerem métodos diferentes.

Um estudo reportado avaliou a composição de cada catalisador para obter o catalisador bifuncional para a síntese direta de DME a partir de gás de síntese. Eles observaram que a razão mais adequada nas condições do estudo foi 1:1 para CZA// $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 3:1 para CZA//HZSM-5 (ABU-DAHRIEH *et al.*, 2012).

Tabela 2 – Catalisadores bifuncionais empregados na síntese direta de DME

Catalisador híbrido	Método de preparação	T (°C)/P (bar)	X <sub>CO2</sub> (%)	Y <sub>CH3OH</sub> (%)	Y <sub>DME</sub> (%)	Referência
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> // $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mistura	260/50	20	8	0,4	(NAIK <i>et al.</i> , 2011)
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> //HZSM5	física		31	9,3	19	
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> //HZSM5	Mistura física	270/30	30,6	3,2	15,1	(ZHANG <i>et al.</i> , 2014)
CuO-ZnO-ZrO <sub>2</sub> //FER	Co-precipitação	260/50	23,5	3,3	10,6	(BONURA <i>et al.</i> , 2017)
CuO-ZnO-MnO//SAPO-18	Mistura física	250/30	6	2	7	(ATEKA <i>et al.</i> , 2018)
CuO-TiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> //HZSM-5	Mistura física	270/50	27,5	5	16	(WANG <i>et al.</i> , 2009)
CuO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> //HZSM-5	Mistura física	260/30	28,4	4,2	18,3	(LIU <i>et al.</i> , 2013)
CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -La//HZSM-5	Mistura física	250/30	43,8	1,9	31,2	(GAO <i>et al.</i> , 2013)

Fonte: Autoria própria

### 2.3 Mecanismos de Reação

Na grande maioria dos processos catalíticos existentes, há o desenvolvimento de reações com base no conhecimento empírico, sem o entendimento exato dos mecanismos de reação. O conhecimento destes, no entanto, é importante para guiar a escolha do catalisador e, ainda, melhorar sua atividade ao conhecer os mecanismos de interação envolvidos. No caso da síntese direta de DME a partir do CO<sub>2</sub>, é fundamental entender como se dá a produção de metanol via hidrogenação de CO<sub>2</sub> e, também, como a desidratação do metanol é favorecida de forma a produzir DME.

Para a primeira etapa deste processo, alguns pesquisadores, motivados pela importância dos processos de síntese do metanol, estudaram o mecanismo de hidrogenação do CO<sub>2</sub>. No entanto, o mecanismo a nível molecular não é bem compreendido e é discutido até o momento, inclusive a respeito da fonte de carbono no metanol, ou seja, a formação de metanol via CO ou CO<sub>2</sub>.

Há dois aspectos importantes para entender o mecanismo de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol: a natureza do sítio ativo e o caminho da reação (ALVAREZ *et al.*, 2017). Em relação ao sítio ativo, estudos experimentais e cálculos teóricos apontam para um consenso de que o metal Cu<sup>0</sup> confere a reatividade na hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol, inclusive com resultados que mostram uma relação direta entre a área superficial específica do cobre e a atividade do catalisador (YANG *et al.*, 2013).

Além disso, estudos também reconhecem a influência promotora de óxidos metálicos na reatividade do cobre, conferindo características estruturais e químicas que aumentam a exposição do átomo de cobre e conseqüentemente, sua atividade. A interação mais discutida na literatura é entre Cu<sup>0</sup> e ZnO, o promotor mais comum. Um estudo sugere que o ZnO pode atuar como um reservatório de hidrogênio atômico e acelerar a hidrogenação dos intermediários e que pode, também, conferir uma morfologia peculiar às partículas de cobre ou até criar sítios ativos adicionais na superfície de Cu (ARENA *et al.*, 2014).

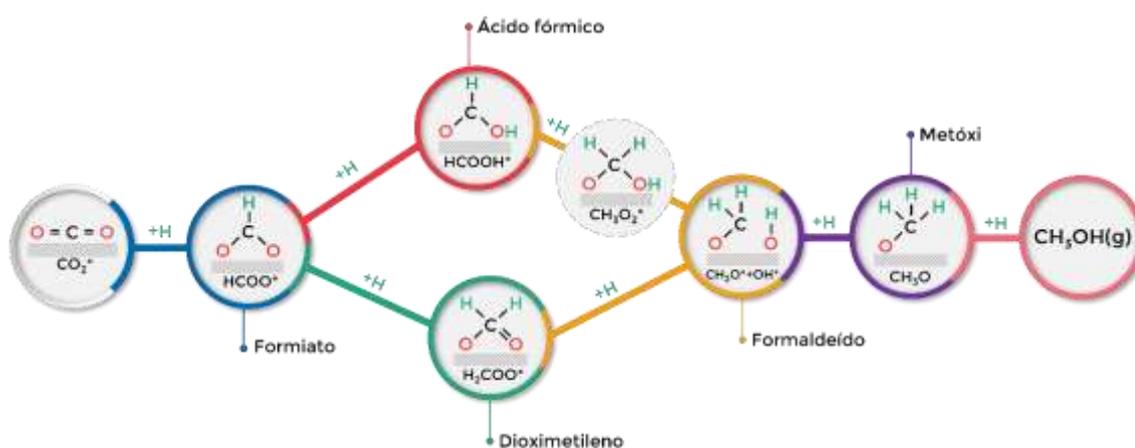
Kunkes *et al.* (2015) mostraram como a presença ou ausência do Zn alterou drasticamente não apenas a atividade, mas também o mecanismo de reação. Com base nos cálculos DFT, eles concluíram que na hidrogenação do CO<sub>2</sub> os intermediários estão ligados à superfície por meio de um átomo de oxigênio e a adição de Zn agiu como um promotor. No caso da hidrogenação de CO, em contraste, os intermediários estão ligados à superfície através dos átomos de C e uma camada completa de Zn bloqueou esses locais e impediu a hidrogenação de CO (KUNKES *et al.*, 2015).

O caminho da reação é o segundo aspecto importante para entender o mecanismo e continua sendo avaliado entre os pesquisadores. Há duas principais linhas de pensamento no que diz respeito à adsorção inicial de  $\text{CO}_2$ . Alguns pesquisadores afirmam que o  $\text{CO}_2$  pode adsorver de maneira dissociativa sobre o cobre ( $\text{Cu}^0$ ) (EREN *et al.*, 2016), enquanto outros acreditam que a adsorção de  $\text{CO}_2$  ocorre devido à presença de espécies H pré-adsorvidas no catalisador (KIM *et al.*, 2016).

Outra divergência no caminho da reação é a formação de espécies após a adsorção de  $\text{CO}_2$ . Há estudos que defendem a formação do formiato como primeira espécie hydrogenada do mecanismo (GRABOW e MAVRIKAKIS, 2011; KUNKES *et al.*, 2015). Outros estudos propõem que a espécie primeiramente formada é a hidrocarboxila (YANG *et al.*, 2010; ZHAO *et al.*, 2011).

A Figura 3 resume os mecanismos propostos na literatura com base na formação do formiato. Os primeiros estudos apontaram para a rota via formiato, que a formação do formiato é seguida da formação das espécies dioximetileno, formaldeído e, então, metóxi até a obtenção do metanol (YANG *et al.*, 2010). Outros estudos consideraram uma rota semelhante, porém com a formação do intermediário ácido fórmico, ao invés de dioximetileno, para formar o formaldeído (GRABOW e MAVRIKAKIS, 2011).

Figura 3 – Mecanismos de reação para a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  a metanol, com base na formação do intermediário formiato.

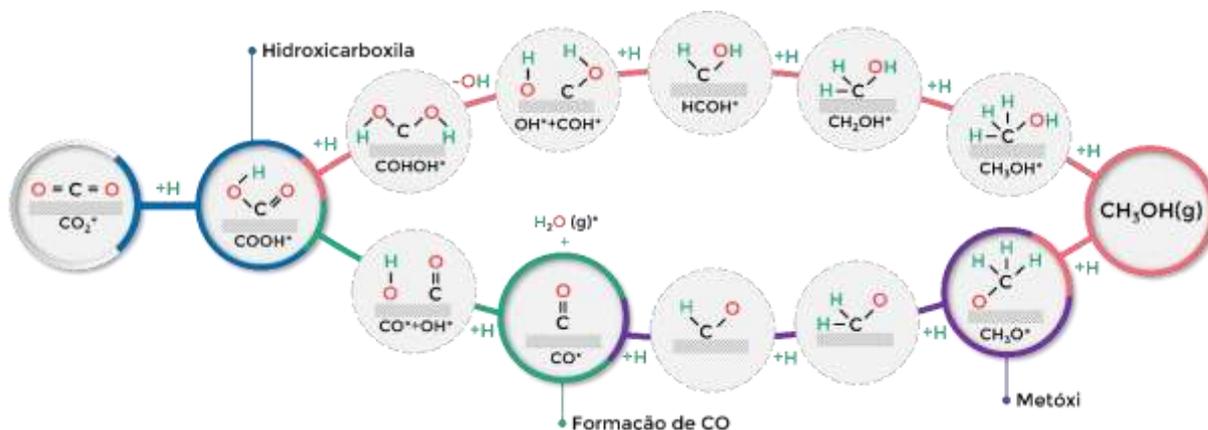


Fonte: Adaptado de Álvarez *et al.* 2017

A Figura 4 mostra os mecanismos baseados na formação de hidrocarboxila. Zhao *et al.* (2011) reportaram que a hidrogenação de  $\text{CO}_2$  em hidrocarboxila é cineticamente mais favorável do que em formiato na presença de água e sugeriram um mecanismo de transferência de hidrogênio para formar o metanol (ZHAO *et al.*, 2011). Yang *et al.* (2011) sugeriram uma

rota via hidrocarboxila para formar CO e água e, então, formar espécies metóxi e, por fim, o metanol (YANG *et al.*, 2010).

Figura 4 - Mecanismos de reação para a hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol, com base na formação do intermediário hidrocarboxila



Fonte: Adaptado de Álvarez *et al.* 2017

É importante considerar que, além da hidrogenação de CO<sub>2</sub>, a reação RWGS e a hidrogenação de CO também são importantes no processo, embora ainda não seja clara a verdadeira contribuição de cada uma na formação do metanol. Alguns estudos sugerem, por exemplo, que o CO<sub>2</sub> é a única fonte de carbono utilizada na síntese do metanol (YANG *et al.*, 2010). No entanto, os catalisadores aplicados na hidrogenação de CO<sub>2</sub>, também são adequados para a reação RWGS e, portanto, facilitam a conversão de CO em CO<sub>2</sub> e vice-versa, contribuindo para que a discussão sobre a fonte de carbono na síntese do metanol permaneça em debate (ALVAREZ *et al.*, 2017).

No caso da síntese direta a DME, o processo envolve a desidratação do metanol em DME. Vários estudos relataram duas possíveis vias de reação para a desidratação do metanol sobre catalisadores ácidos, dissociativa e associativa. No entanto, não há uma conclusão definitiva sobre o mecanismo de reação que prevalece (ALVAREZ *et al.*, 2017; MOTA *et al.*, 2021).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Catalisadores

##### 3.1.1 Catalisadores para a síntese de metanol

A Tabela 3 mostra os catalisadores avaliados na hidrogenação de CO<sub>2</sub> para formar metanol. O primeiro catalisador foi o material comercial óxido de cobre em alumina, 13% CuO (Sigma-Aldrich). Para este trabalho, foi nomeado CA para indicar a presença de cobre e alumínio.

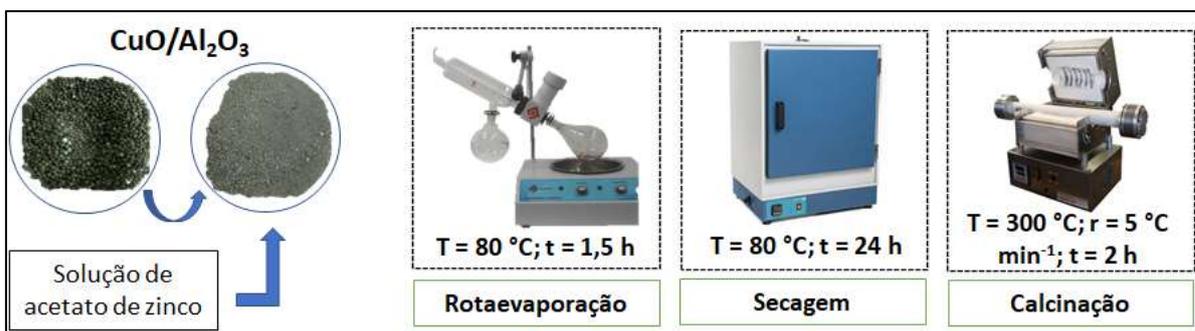
Tabela 3 – Nomenclatura dos catalisadores usados na síntese de metanol

Amostra	Descrição
CA	Material comercial óxido de cobre em alumina, CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CZA WI	Material comercial impregnado com Zn, CuO-ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
CZA CP	Óxidos de cobre, zinco e alumínio obtidos por co-precipitação, CuO-ZnO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Fonte: Autoria própria

O segundo material foi preparado pelo método de impregnação úmida (CZA WI), a partir do material CA, com uma solução aquosa 0,1 M de acetato de zinco di-hidratado (Sigma-Aldrich 99%). O procedimento experimental está ilustrado na Figura 5 e foi similar ao já descrito em trabalhos anteriores (BADMAEV *et al.*, 2015; SEMELSBERGER *et al.*, 2006). Resumidamente, 1 g de CA triturado foi misturado à solução de acetato de zinco. Essa mistura foi colocada em um rotaevaporador a 80 °C por 1,5 h e 42 rpm para evaporação do líquido, depois colocada para secar a 80 °C em estufa por 24 h e, então, foi calcinada a 300 °C por 2h, com uma taxa de aquecimento de 5°C/min em um forno tubular. Este procedimento foi realizado de forma a obter a composição em massa Cu:Zn de 1:1.

Figura 5 – Esquema do método de impregnação úmida



Fonte: Autoria própria

O terceiro material foi obtido através do método de coprecipitação, baseado nas metodologias empregadas nos trabalhos de Gayubo et al. e Ereña et al. (EREÑA *et al.*, 2013; GAYUBO *et al.*, 2014). A Figura 6 mostra um esquema da metodologia de coprecipitação. Soluções de nitrato de cobre, acetato de zinco e nitrato de alumínio 1 M foram misturadas e precipitadas usando solução de carbonato de sódio a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  e agitando por 1 h. Após esse tempo a solução foi centrifugada e o precipitado foi lavado e colocado para secar durante 24 h a  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . A calcinação foi realizada a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 h seguindo uma rampa de aquecimento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Essas condições de tempo e temperatura foram escolhidas com base no trabalho de Baltes et al. (2008) que fez um estudo para obter as melhores condições de síntese para um catalisador CZA aplicado na produção de metanol (BALTES *et al.*, 2008). Este procedimento foi realizado de forma a obter a composição em massa Cu:Zn:Al de 1:1:1.

Figura 6 – Esquema do método de co-precipitação



Fonte: autoria própria

### ***3.1.2 Catalisadores para a síntese de DME***

O catalisador avaliado para a desidratação de metanol a DME a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> foi a Alumina (Merck, Brasil).

Considerando que a síntese direta de DME a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> necessita de um catalisador bifuncional, este foi obtido a partir de uma mistura física entre os materiais apresentados na Tabela 3 e a alumina comercial.

## **3.2 Caracterização dos catalisadores**

### ***3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)***

As análises de DRX foram realizadas para identificar fases cristalinas das amostras dos catalisadores. Esta técnica foi aplicada por meio de um difratômetro D2 Phaser (Bruker) operando a 30 kV e 10 mA com feixe de cobre CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ) no intervalo de 10-80°.

### ***3.2.2 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)***

As análises de FRX têm como objetivo a varredura química da amostra, de modo a obter a porcentagem aproximada dos elementos detectados. Para isso, foi utilizado um espectrômetro de fluorescência modelo ARL ADVANT<sup>XP</sup>+ (Thermo Scientific, EUA). Com essas análises foi possível obter as composições mássicas de cada metal e de cada óxido nas amostras.

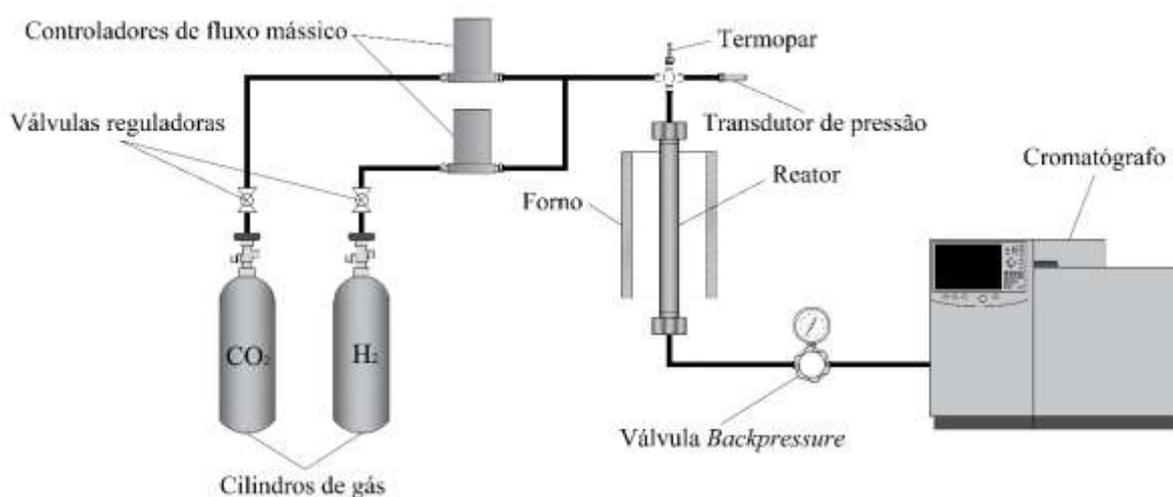
### ***3.2.3 Adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> a -196 °C***

As propriedades texturais das amostras, tais como área superficial específica, volume de poros e de microporos foram obtidas pelo método de adsorção de nitrogênio a -196 °C usando um Autosorb-iQ3 (*Quantachrome Instruments, USA*). A área superficial específica das amostras foi determinada pelo método BET (Brunauer-Emmett-Teller), o volume total de poros foi obtido pelo volume adsorvido na região de  $P/P_0 \approx 0,95$  e o volume de microporos foi determinado pelo método de Dubinin-Radushkevich (DR) (THOMMES *et al.*, 2015). Antes de cada análise, as amostras foram tratadas a 200 °C por 6 horas sob vácuo de 10<sup>-6</sup> bar.

### 3.3 Projeto e Desenvolvimento da Unidade de Reação

O primeiro objetivo deste trabalho foi a montagem de uma unidade reacional com condições favoráveis ao desenvolvimento de reações de conversão de CO<sub>2</sub> a produtos de valor para a indústria química. O projeto desta unidade foi baseado em alguns estudos que avaliam materiais e condições operacionais específicos para reações com esta mesma finalidade (AGUAYO *et al.*, 2007; AN *et al.*, 2008; ATEKA *et al.*, 2017; EREÑA *et al.*, 2013). Esta unidade experimental é contida por uma zona de reação onde os reagentes são alimentados e as reações ocorrem, e uma zona de análise onde os produtos são determinados conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Esquema da Unidade de Reação projetada e desenvolvida.



Fonte: Autoria própria

A zona de reação é composta por um reator de leito fixo com acessórios acoplados que permitem controlar as variáveis de temperatura, pressão e fluxo dos reagentes que alimentam o reator que, para os testes deste trabalho, é um tubo de aço inoxidável com diâmetro interno de 19 mm e comprimento total de 300 mm. É importante destacar que a montagem da unidade foi realizada de modo a permitir a montagem de diferentes dimensões de colunas.

Os fluxos dos reagentes são controlados por controladores de fluxo mássico (MFC) (SLA5800, Brooks), instalados nas linhas de gases conectadas aos cilindros. O controle dos fluxos é realizado através da comunicação com o computador através do software Smart DDE (*Dynamic Data Exchange*).

A pressão do reator é controlada por meio de uma válvula reguladora do tipo *Back Pressure (Swagelok)*, instalada após o reator. A pressão é continuamente medida por um transdutor de pressão (modelo P-10, *Wika*) conectado a um *data logger* (*Novus*) e uma interface óptica que permite monitorar os dados online.

O reator é envolvido por um forno tubular vertical (*Jung*) e a temperatura é controlada por um módulo de controle (N1200, *Novus*). A temperatura é monitorada no leito catalítico por meio de um termopar tipo K, também conectado ao *data logger*.

A saída do reator é conectada a um cromatógrafo (modelo 7890, *Agilent*), equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e um detector de ionização por chama (FID), além de uma válvula de amostragem gasosa (GSV) a qual permite capturar sucessivas amostras em tempos pré-determinados.

Especificamente para o desenvolvimento deste trabalho, aproximadamente 3 g de catalisador foram alocados no reator, utilizando lã de quartzo para fixar a amostra no centro do reator.

Para conhecer o tempo de retenção de cada substância envolvida na reação, bem como quantificar reagentes e produtos, curvas de calibração foram desenvolvidas para a mistura dos reagentes CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> e para os possíveis produtos da reação: CO, DME e metanol. A seletividade dos outros produtos foi determinada a partir de um balanço molar. Para a análise cromatográfica foram utilizados H<sub>2</sub>, Ar sintético, He e N<sub>2</sub>. A Tabela 4 mostra a pureza dos gases utilizados nos experimentos como reagentes, análise cromatográfica e curvas de calibração de possíveis produtos.

Tabela 4 – Gases sintéticos utilizados nos experimentos

<b>Gás</b>	<b>Grau de Pureza (%)</b>	<b>Marca</b>
CO <sub>2</sub> 2.8	99,8	White Martins
H <sub>2</sub>		White Martins
N <sub>2</sub> 5.0	99,999	White Martins
He 5.0	99,999	White Martins
Ar sintético 5.0 FID	99,999	White Martins
CO 2.5	99,5	White Martins
DME	≥99	Sigma Aldrich

Fonte: Autoria própria

O método de análise cromatográfica foi desenvolvido de forma a otimizar a quantificação das substâncias na saída do reator. É importante destacar que foi possível detectar

os componentes esperados para a reação nas condições empregadas pelo TCD, porém a presença de um FID foi importante para detectar com maior precisão os componentes que queimam na presença de ar, como metanol e DME. A Tabela 5 apresenta os parâmetros do método de avaliação cromatográfica empregado.

Tabela 5 - Condições cromatográficas empregadas na análise dos testes catalíticos

Temperatura (°C)	Rampa (°C min <sup>-1</sup> )	Temperatura (°C)	Tempo (min)
50	-	-	2
50	10	150	14
			22

Fonte: Autoria própria

### 3.3.1 Testes Catalíticos

Os experimentos foram desenvolvidos na faixa de temperatura de 180 a 280 °C e 15 a 25 bar de pressão. Antes de cada corrida, o catalisador foi tratado *in situ* sob um fluxo de H<sub>2</sub> (15 mL min<sup>-1</sup>, pressão ambiente, 230 °C, 2 h), com o objetivo de reduzir as espécies de CuO a Cu<sup>0</sup>. O sistema foi então pressurizado com H<sub>2</sub> até a pressão desejada e, após equilíbrio térmico, a reação foi iniciada e acompanhada por 30 horas. A vazão de entrada total dos reagentes foi 60 mL/min e os produtos foram continuamente analisados a cada 17,5 minutos, tempo limitado pela análise de cada amostra, o qual depende do método de análise empregado.

Alguns parâmetros permitem avaliar o desempenho de cada reação com o tempo e no estado estacionário. Esses parâmetros de avaliação são matematicamente mostrados pelas Equações 6-8:

Conversão de CO<sub>2</sub>:

$$X_{CO_2}(\%) = \frac{n_i - n_o}{n_i} \cdot 100 \quad (6)$$

Seletividade dos produtos:

$$S (\%) = \frac{y_i \cdot n_p}{n_i - n_o} \cdot 100 \quad (7)$$

Rendimento dos produtos:

$$Y (\%) = \frac{y_i \cdot n_p}{n_i} \cdot 100 \quad (8)$$

Onde  $n_i$  é a quantidade molar de CO<sub>2</sub> alimentado no reator;  $n_o$  é a quantidade molar de CO<sub>2</sub> que sai do reator;  $n_p$  é a quantidade molar do produto na saída do reator e  $y_i$  é o coeficiente estequiométrico dos produtos. É possível notar que o parâmetro do rendimento é uma relação entre a seletividade e a conversão de CO<sub>2</sub>.

O catalisador comercial, CA, foi utilizado para um estudo inicial de avaliação do sistema reacional. A Tabela 6 evidencia os testes realizados com este material.

Tabela 6 – Experimentos realizados na unidade de reação com a amostra CA

Teste	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Composição (H <sub>2</sub> :CO <sub>2</sub> )
1	230	25	3
2	230	15	3
3	230	20	3
4	180	20	3
5	280	20	3
6	230	20	1
7	230	20	5

Fonte: Autoria própria

Após a avaliação dos resultados dos experimentos da Tabela 6, outras amostras foram avaliadas sob condições de 230 °C, 25 bar e composição H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> igual a 3.

A Tabela 7 mostra os materiais avaliados na Unidade de reação. Estes testes permitiram avaliar os parâmetros da reação em cada caso para comparar os materiais empregados.

Tabela 7 – Catalisadores avaliados na Unidade de Reação para a hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol e DME

Teste	Catalisador
-------	-------------

1	CA
2	CA + $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	CZA WI
4	CZA WI + $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5	CZA CP
6	CZA CP + $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Fonte: Autoria própria

### 3.4 Adsorção de reagentes e produtos

Experimentos de equilíbrio de adsorção foram realizados para conhecer o comportamento dos materiais em relação aos fenômenos de adsorção envolvidos e associá-los aos mecanismos estudados na reação de síntese direta de DME.

#### 3.4.1 Isotermas de equilíbrio de adsorção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>

Para avaliar o material quanto à capacidade de adsorção, foram realizados testes gravimétricos em uma balança de suspensão magnética *Rubotherm* (Bochum, Alemanha). As medidas gravimétricas da balança têm resolução de 0,01 mg e podem ser realizadas desde o vácuo até 50 bar de pressão e até 500 °C, limitados pelo gás de análise e acessórios acoplados. O acoplamento magnético detecta a variação de massa consequente da adsorção e esta é transmitida à balança.

Neste estudo foram realizados testes gravimétricos para a obtenção de isotermas de adsorção puras de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> a temperaturas de 50, 100, 150 e 200 °C para o intervalo de pressão 0 – 20 bar. Antes das amostras serem submetidas aos testes de equilíbrio, foram pré-tratadas à temperatura constante de 200 °C durante 6 h sob vácuo (0,01 bar) para eliminar umidade e gases possivelmente adsorvidos.

A determinação dos dados de equilíbrio consiste em, após o tempo de pré-tratamento, submeter a amostra a incrementos sucessivos de pressão, em cada um dos quais são quantificadas alterações da massa da amostra com relação à pressão, até o equilíbrio ser atingido. O procedimento inverso pode ser realizado, diminuindo a pressão sucessivamente, para avaliar o comportamento do material com respeito à dessorção de gás.

A variação de massa registrada pela balança é determinada pela Equação 9.

$$\Delta m(P, T) = m_{\text{ex}}(P, T) - (V_{\text{B}} + V_{\text{S}}) \cdot \rho_{\text{g}}(P, T) \quad (13)$$

Observa-se que, além da variação de massa ( $\Delta m$ ), para calcular a massa adsorvida em excesso ( $m_{\text{ex}}$ ), é necessário determinar o volume dos componentes suspensos dentro da balança ( $V_{\text{B}}$ ) e o volume específico do sólido adsorvente ( $V_{\text{S}}$ ). Para calcular  $V_{\text{B}}$ , realiza-se um experimento padrão, porém sem utilizar adsorvente, enquanto  $V_{\text{S}}$  é medido de maneira similar ao experimento para obter a isoterma, utilizando a amostra e gás hélio como adsorbato, uma vez que, nas condições deste estudo, a quantidade adsorvida deste gás é desprezível.

A densidade do gás,  $\rho_{\text{g}}$ , é determinada a partir de uma equação de estado nas condições específicas de pressão e temperatura. Neste caso, foi utilizada a equação dos gases ideais.

### 3.4.2 *Isotermas de equilíbrio de vapor de água e metanol*

A capacidade de adsorção de vapor de água e de metanol foi determinada a partir de testes isotérmicos em um analisador gravimétrico inteligente IGA-3 (Hiden Isochema Ltd., UK). O sistema de utilização deste equipamento é automatizado e é composto por micro balança, um sistema de controle de pressão e temperatura e sistema de ultra vácuo. A micro balança tem estabilidade de  $\pm 1 \mu\text{g}$  e resolução de ponderação de  $0,2 \mu\text{g}$ . Mais detalhes da utilização deste equipamento podem ser encontrados na literatura (NASCIMENTO *et al.*, 2021).

Para os testes deste trabalho, amostras de cerca de 40 mg foram colocadas na câmara de medição. O pré-tratamento das amostras foi realizado de forma similar aos testes de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , ou seja, sob temperatura constante de  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 6 h sob vácuo. O vapor de água foi gerado usando água deionizada líquida colocada em um frasco, que foi desgaseificado por vácuo para gerar as pressões de vapor de água desejadas. A pressão de saturação é limitada pela temperatura da câmara de água, que é  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nos experimentos de adsorção de vapor, a pressão variou entre 0,05 e 60 mbar e foram realizadas nas temperaturas de 50, 100 e  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo primeiramente são apresentados os resultados de caracterização dos catalisadores. Depois, o material comercial CA é testado na unidade reacional desenvolvida, avaliando a influência da temperatura, pressão e composição  $H_2/CO_2$  na reação de hidrogenação de  $CO_2$ . Por fim, diferentes materiais são testados sob as mesmas condições na unidade reacional e os dados dos testes serão confrontados com a caracterização dos materiais e comparados aos resultados em trabalhos reportados na literatura.

### 4.1 Caracterização dos catalisadores

#### 4.1.1 DRX

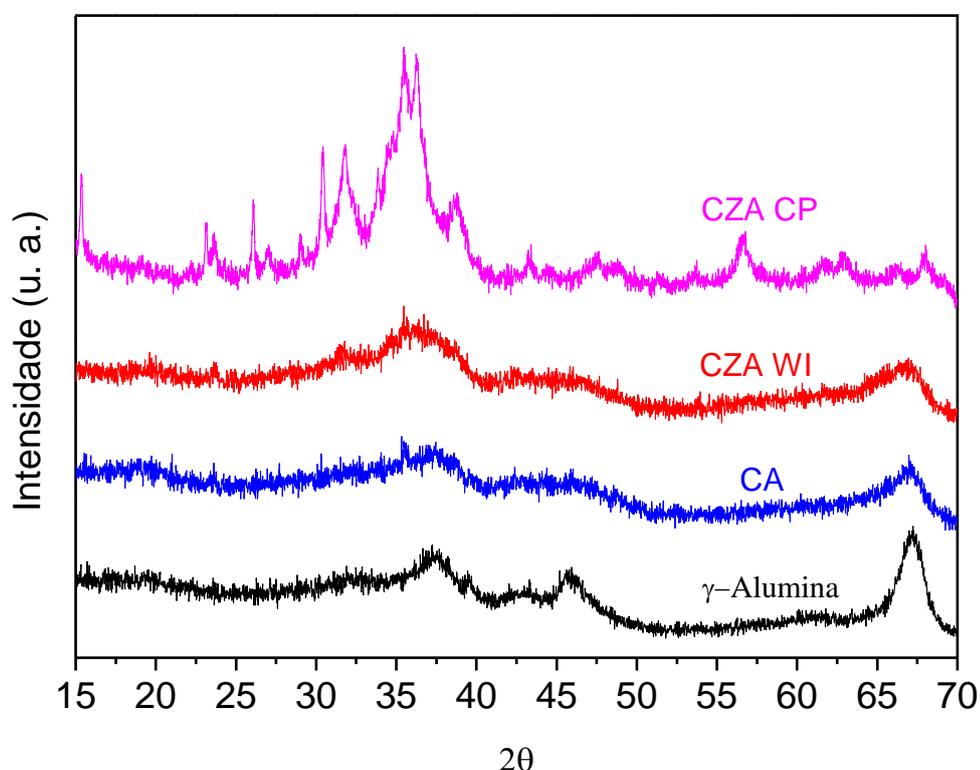
A Figura 8 apresenta os difratogramas obtidos para os catalisadores avaliados neste trabalho. O padrão obtido para a alumina comercial é similar ao padrão da  $\gamma$ -alumina, com um pico evidente em  $67^\circ$  (JCPDS 04-0880). Perfis semelhantes são encontrados na literatura (GE *et al.*, 1998). É possível observar que o material comercial CA possui um perfil de característica amorfa bem semelhante ao obtido para a alumina comercial, mas com picos ainda menos acentuados. Esse comportamento é esperado, uma vez que  $\gamma$ -alumina é o material suporte presente no material CA. Provavelmente, o óxido de cobre existente no material comercial CA está em baixa quantidade ou pode estar, também, muito bem disperso na alumina, de modo a não influenciar na estrutura do suporte. Uma informação importante reportada na literatura é que os picos de difração de CuO diminuem gradualmente com o aumento da temperatura de calcinação (LUO *et al.*, 2005).

É possível observar também que a impregnação de zinco demonstrou manter a estrutura amorfa do material comercial CA, uma vez que os padrões são semelhantes para ambas as amostras. Padrões de DRX bem semelhantes foram obtidos por Aboul-Fatouh *et al.* (2014) em um estudo que sintetiza  $\gamma$ - $Al_2O_3$ ,  $CuO/Al_2O_3$  e  $CuO-ZnO/Al_2O_3$  pelo método de impregnação úmida para aplicar na reação de desidratação de metanol a DME. Um comportamento semelhante é também exibido para um material preparado a partir de solução aquosa de nitrato de cobre para obtenção do catalisador de CuO suportado em  $Al_2O_3$  (PIRES *et al.*, 2015). Os picos correspondentes às fases metálicas CuO e ZnO não podem ser observados provavelmente devido à alta dispersão desta fase ou ao seu baixo teor nos catalisadores. Esse

comportamento é observado em trabalhos que estudam óxidos metálicos suportados em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AFSHAR TAROMI e KALIAGUINE, 2018).

O difratograma da amostra CZA CP é bem diferente dos demais apresentados na Figura 8. Devido ao método de co-precipitação, mais picos são observados e estes podem estar relacionados às soluções precursoras de metais e ao agente precipitante. Os picos de CuO e ZnO são identificados nas bases de dados PDF 48-1548 e PDF 36-1451, respectivamente. Resultados semelhantes são encontrados em trabalhos na literatura para este mesmo tipo de catalisador (AN *et al.*, 2007).

Figura 8 – Difratogramas dos catalisadores



Fonte: Autoria própria

#### 4.1.2 FRX

A Tabela 8 mostra a composição de óxidos e de elementos das amostras comerciais e preparadas. A técnica permitiu verificar que a amostra comercial  $\gamma$ -alumina é composta apenas por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e que a amostra comercial nomeada CA é composta basicamente por óxidos de cobre e alumínio com proporção próxima a informada pelo fornecedor (13% de CuO). A amostra CZA preparada a partir de CA apresentou, além dos componentes da sua matriz, o óxido de

zinco, verificando-se que o método de impregnação úmida foi adequado para obter a amostra nas proporções mássicas desejadas. A amostra CZA CP foi sintetizada com o objetivo de atingir uma proporção mássica de 3:3:1 entre os elementos Cu:Zn:Al mas não foi isso que os dados de FRX mostraram para a composição. Além dos principais óxidos quantificados na Tabela 8, foi possível detectar pequenas quantidades de óxido de silício em todas as amostras.

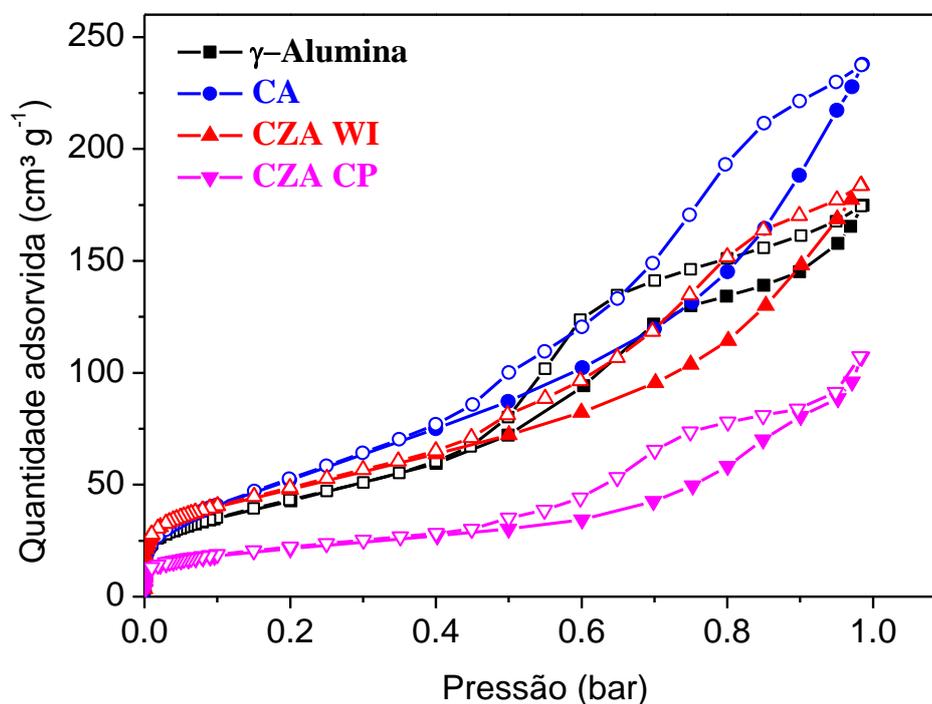
Tabela 8 – Composição de óxidos e principais elementos nas amostras.

Composição (% massa)	Amostras			
	$\gamma$ -alumina	CA	CZA WI	CZA CP
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,31	81,52	68,79	12,22
CuO	-	16,89	15,57	27,20
ZnO	-	-	14,36	60,16
Al	52,55	43,14	36,40	6,47
Cu	-	13,49	12,44	21,73
Zn	-	-	11,54	48,33

#### 4.1.3 Adsorção de N<sub>2</sub> a -196 °C

A Figura 9 mostra as isotermas obtidas para os catalisadores. Os perfis das isotermas são semelhantes e todas apresentam uma histerese na mesma região de pressão, característica de materiais mesoporosos (THOMMES *et al.*, 2015). A amostra de  $\gamma$ -alumina possui uma isoterma com o mesmo formato mostrado em outros trabalhos para o mesmo tipo de material (RIBEIRO *et al.*, 2008). A amostra CZA CP visivelmente possui uma menor porosidade em relação às outras amostras. Isso é esperado para catalisadores dos quais toda a massa representa fase ativa. Os resultados de adsorção de N<sub>2</sub> mostram que os métodos de síntese influenciam as propriedades texturais dos catalisadores. As propriedades de área superficial específica, volume de poros e volume de microporos foram determinadas a partir das análises de adsorção de N<sub>2</sub> e são mostradas na Tabela 9.

Figura 9 – Isotermas de N<sub>2</sub> a -196 °C para os catalisadores. Símbolos cheios – adsorção; símbolos vazios – dessorção



Fonte: Autoria própria

Tabela 9 – Propriedades texturais dos adsorventes obtidas a partir da Isoterma de N<sub>2</sub> a -196 °C

Propriedades	Amostras			
	γ-alumina	CA	CZA WI	CZA CP
Área superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	164	205	168	78
Volume total de poros (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,244	0,336	0,261	0,137
Volume de microporos (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0,051	0,057	0,060	0,027
Microporosidade (%)	21	17	23	20

De fato, os catalisadores suportados costumam apresentar maiores áreas superficiais por consequência do suporte utilizado. A literatura reporta inúmeras aplicações do material  $\gamma$ -alumina em estudos de catálise como suporte de catalisadores metálicos, principalmente por ele apresentar elevada área superficial. Os valores de área superficial

específicas, bem como de volume de poros, estão de acordo com os resultados encontrados na literatura que avalia materiais semelhantes aos  $\gamma$ -alumina, CA e CZA WI deste trabalho. Diferente deste, o estudo de Aboul-Fotouh (2014) utiliza a  $\gamma$ -alumina como suporte para realizar uma impregnação e obter  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , o qual apresenta menor área superficial após a impregnação. No caso específico do presente estudo, o material CA é um material comercial que usa  $\gamma$ -alumina como suporte para o CuO, porém com condições de preparação que não são conhecidas e o fizeram apresentar maior área superficial e porosidade.

Quanto à CZACP, suas propriedades texturais são semelhantes às reportadas na literatura para materiais CZA obtidos pelo método de co-precipitação (AGUAYO *et al.*, 2007; AN *et al.*, 2007; EREÑA *et al.*, 2013). Um estudo reportou a existência de uma relação entre área superficial específica e a produção de metanol quando ao catalisador CZZr foram adicionados diferentes metais pelo método de co-precipitação (WANG *et al.*, 2019).

De forma geral, quanto às propriedades texturais e aos métodos de síntese em comparação neste estudo, observou-se que à incorporação de metais por impregnação em um suporte faz com que a área superficial do catalisador diminua. Entretanto, quando o método empregado é a co-precipitação, a área superficial dependerá dos metais.

## 4.2 Equilíbrio de Adsorção

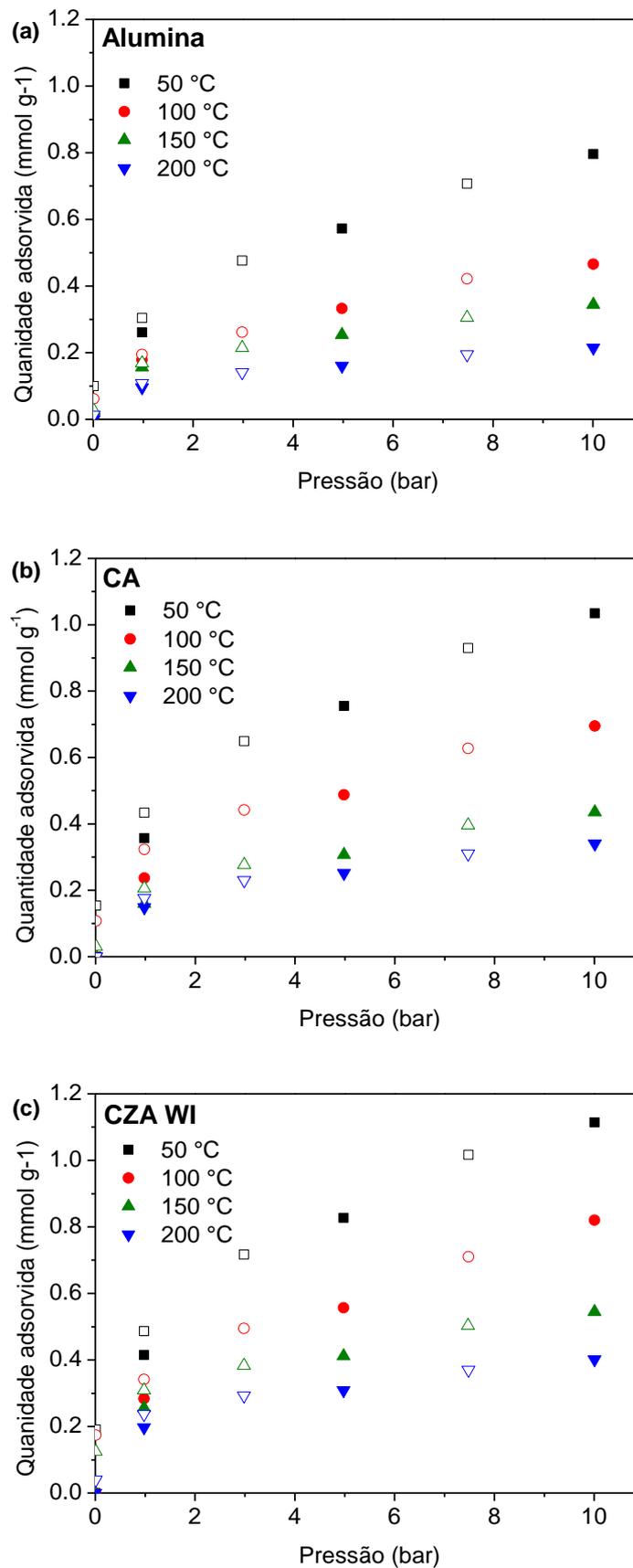
### 4.2.1 Isotermas de equilíbrio dos reagentes ( $\text{CO}_2$ e $\text{H}_2$ )

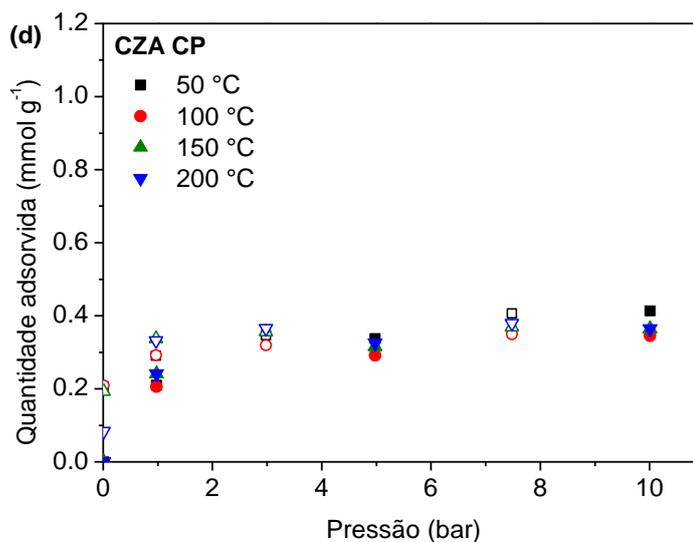
Os testes de equilíbrio de adsorção consistiram em obter isotermas de adsorção de  $\text{CO}_2$  e de  $\text{H}_2$  puros para os materiais avaliados como catalisadores. Estes testes foram realizados a temperaturas de 50, 100, 150 e 200 °C para estudar o comportamento dos materiais em contato com os gases reagentes. Neste trabalho são mostrados os resultados para as amostras  $\gamma$ -alumina, CA, CZAWI e CZACP.

A Figura 10 mostra as quantidades adsorvidas de  $\text{CO}_2$  em diferentes pressões em experimentos isotérmicos para os materiais. Na literatura são encontrados valores próximos para a adsorção de  $\text{CO}_2$  em  $\gamma$ -alumina (CABREJAS MANCHADO *et al.*, 1994).

É possível observar que para todas as pressões avaliadas, a quantidade adsorvida diminui à medida que a temperatura aumenta. Isso pode indicar que a adsorção de  $\text{CO}_2$  é predominantemente um fenômeno físico na interação deste gás com a superfície do material.

Figura 10 – Isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas para os materiais (a) Alumina, (b) CA (c) CZA WI e (d) CZA CP. Símbolos cheios – adsorção; símbolos vazios - dessorção





Fonte: Autoria própria

Os materiais comerciais alumina e CA possuem comportamento muito semelhante para a adsorção de CO<sub>2</sub> nas pressões e temperaturas analisadas. Em relação apenas às propriedades texturais, é esperado que CA tenha uma capacidade de adsorção superior, concordando com os resultados, porque sua área superficial específica e sua porosidade é maior em relação à alumina. No entanto, a presença do óxido de cobre também pode influenciar na capacidade de adsorção do material. Para verificar o papel do cobre na adsorção de CO<sub>2</sub> neste caso, a alumina comercial deveria ser impregnada como um precursor de cobre para observar o efeito nas características texturais e na capacidade de adsorção. Uma vez que ambos os materiais são comerciais, não é possível garantir que a mesma metodologia de síntese tenha sido empregada.

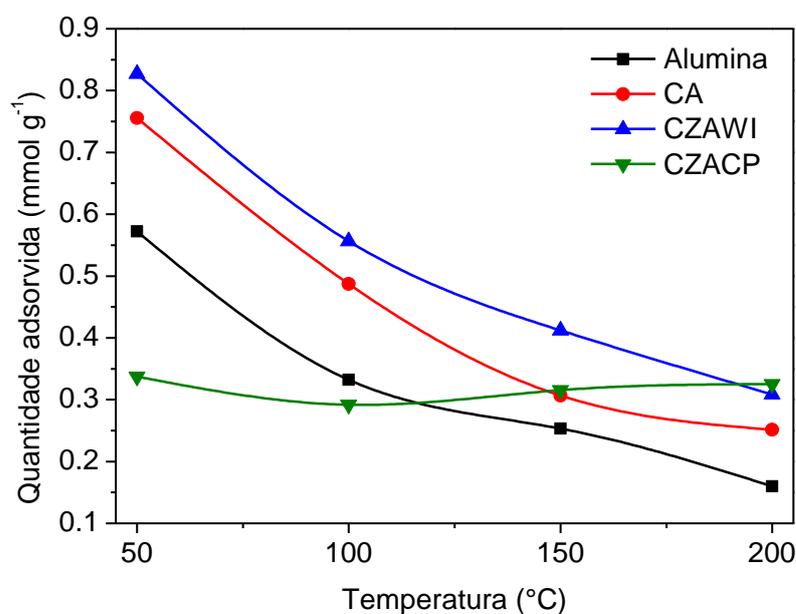
Ao comparar os materiais CA e CZA WI, não é possível observar grandes variações no comportamento da adsorção, apenas uma sutil melhora na adsorção de CO<sub>2</sub>. Por estes resultados, pode-se afirmar que o óxido de zinco impregnado na estrutura do material comercial apresentou um papel positivo na adsorção do CO<sub>2</sub>, uma vez que a diminuição da área superficial do material impregnado com zinco não resultou em uma diminuição da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub>. Esse comportamento também permite inferir que a interação do gás com o material não se dá somente pela interação física. Essa afirmação é apoiada pelo fato de o CO<sub>2</sub> não ser retirado completamente do material ao diminuir sua pressão, sugerindo interações mais fortes entre o material e o gás. No gráfico, isso é observado ao comparar os pontos de adsorção e dessorção em cada pressão.

A literatura reporta um estudo que avalia as vantagens de um catalisador possuir um suporte para os metais (CHANG *et al.*, 2017). O trabalho atribui ao aumento da capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> os efeitos positivos na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para formar metanol.

Diferente dos demais materiais apresentados, o material CZA CP possui capacidades de adsorção semelhante para as quatro temperaturas avaliadas. Ao ser comparado a temperaturas mais baixas, sua capacidade de adsorção é bem inferior às dos outros materiais, porém na temperatura mais elevada, apresenta capacidade de adsorção semelhante ao material CZA WI.

Para avaliar melhor os resultados do ponto de vista da temperatura, a Figura 11 apresenta, para cada amostra, resultados em diferentes temperaturas para a pressão de 5 bar.

Figura 11 – Isobaras de adsorção de CO<sub>2</sub> a 5 bar para os materiais



Fonte: Autoria própria

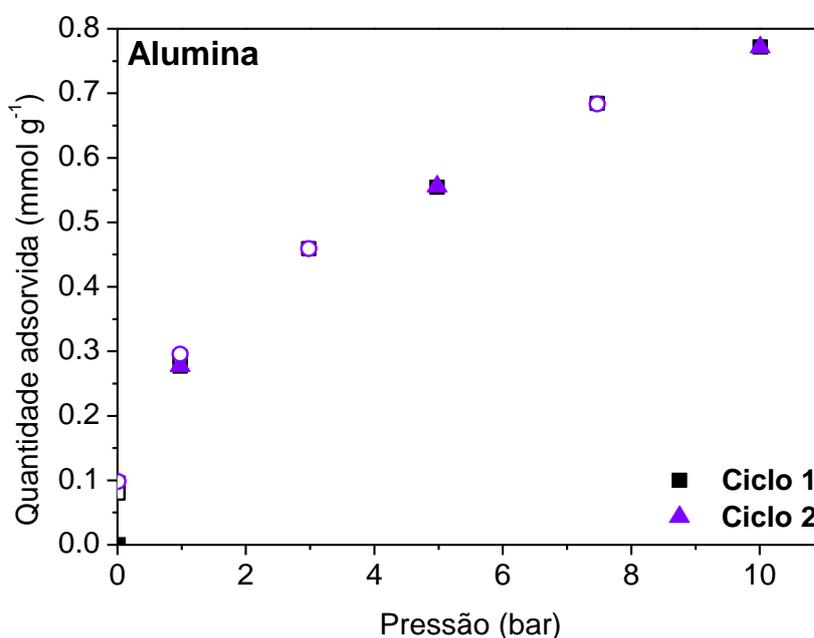
Esse gráfico deixa claro que a variação da capacidade de adsorção é maior entre os materiais alumina e CA do que entre CA e CZA em quase todas as temperaturas avaliadas. Entretanto, por razões já esclarecidas, não se pode afirmar que tal melhoria entre alumina e CA se dá pela presença do cobre, enquanto o aumento da capacidade entre CA e CZA provavelmente ocorre pela presença do zinco.

Além disso, é possível observar claramente o comportamento discrepante do material CZA CP em relação aos demais quanto às capacidades de adsorção. O fato de não haver variações relevantes para a capacidade de adsorção com a variação da temperatura pode

indicar que este material seria mais vantajoso quanto à adsorção de CO<sub>2</sub> em temperaturas ainda mais elevadas.

Como tentativa de entender um pouco mais a respeito da natureza das interações do gás CO<sub>2</sub> com o material  $\gamma$ -alumina, foram realizados testes de adsorção de CO<sub>2</sub> a 50 °C para observar o comportamento da dessorção deste gás. A Figura 12 mostra dois ciclos de adsorção de CO<sub>2</sub> com regeneração entre estes ciclos apenas com vácuo.

Figura 12 - Dois ciclos de adsorção de CO<sub>2</sub> a 50 °C em alumina. Símbolos cheios – adsorção; símbolos vazios - dessorção



Fonte: Autoria própria

É possível observar na Figura 12 que os pontos dos dois ciclos são praticamente coincidentes. O mais interessante desses resultados é que a regeneração entre os dois ciclos ocorre apenas por vácuo e mostra que a ocorrência de uma etapa de aquecimento não é essencial para que o material seja regenerado, indicando uma provável interação física entre o material e CO<sub>2</sub>. É importante destacar, no entanto, que, apesar de não ser necessário, o aquecimento faz com que a regeneração seja mais rápida.

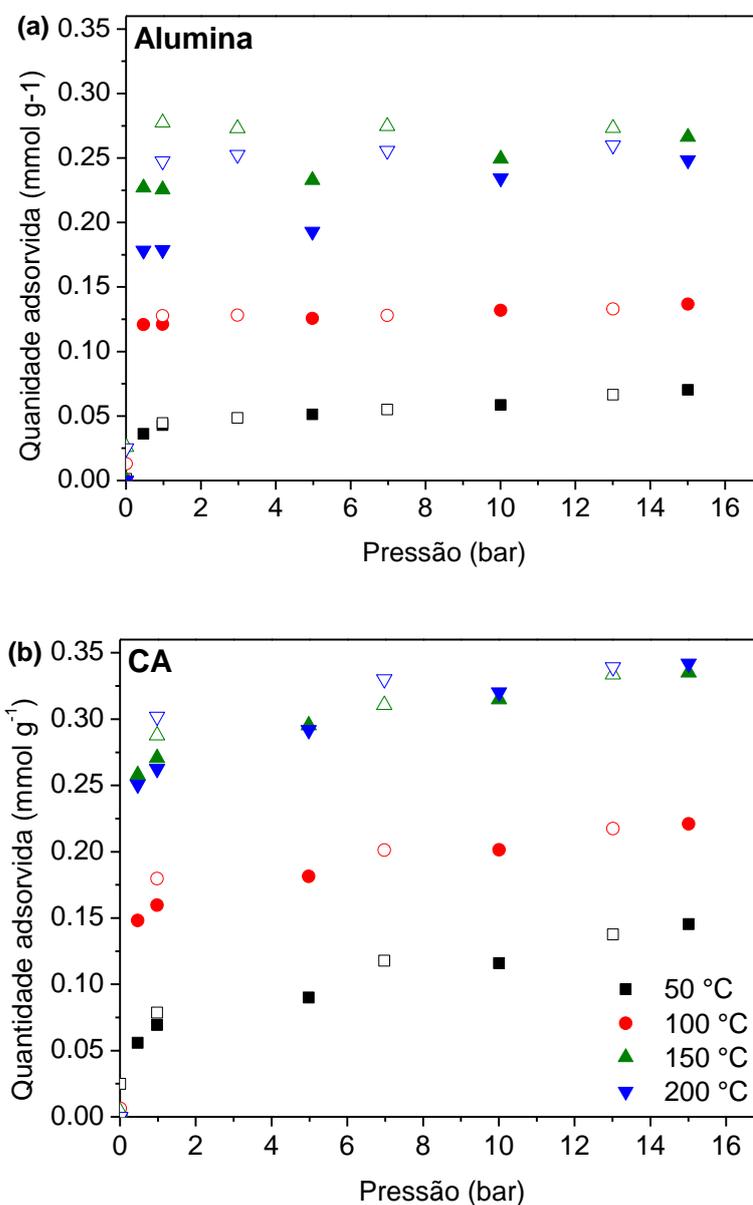
A Tabela 10 mostra a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> com o passar do tempo utilizando vácuo. Enquanto são necessárias duas horas para regenerar o material com aquecimento e vácuo, o CO<sub>2</sub> só é dessorvido do material após 12 horas de vácuo sem aquecimento.

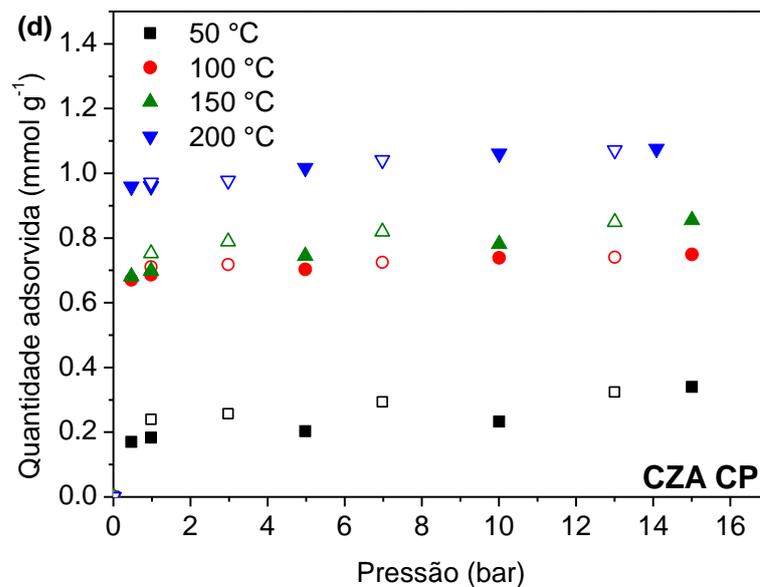
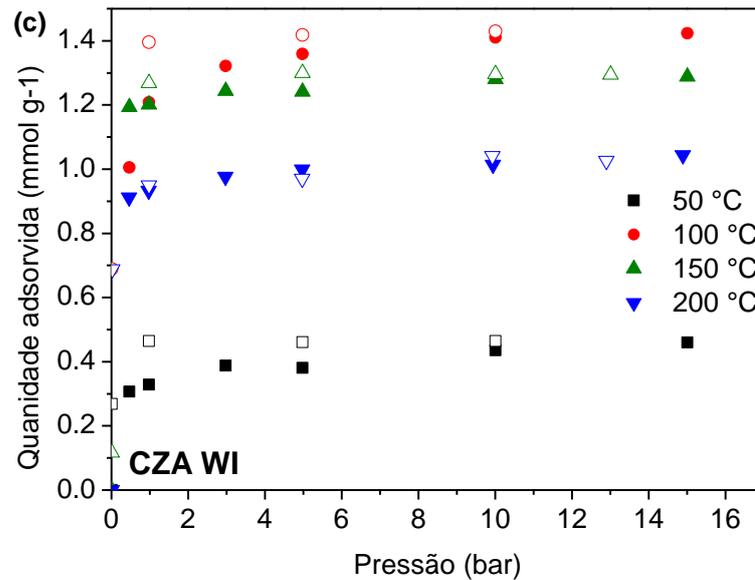
Tabela 10 – Capacidade de adsorção com o tempo de vácuo na etapa de regeneração

Tempo de vácuo (h)	2	4	6	8	10	12
Capacidade de adsorção (mmol g <sup>-1</sup> )	0,0955	0,0754	0,0599	0,0424	0,0233	0,0091

Para avaliar a interação de H<sub>2</sub> com as amostras, foram realizados testes gravimétricos e as isotermas de adsorção são mostradas na Figura 13.

Figura 13 – Isotermas de adsorção de H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas para os materiais (a) Alumina, (b) CA (c) CZA WI e (d) CZA CP. Símbolos cheios – adsorção; símbolos vazios - dessorção





Fonte: Autoria própria

Ao contrário do comportamento das isotermas de  $\text{CO}_2$ , a adsorção de  $\text{H}_2$  é favorecida com o aumento da temperatura em algumas faixas de temperatura, o que significa que a adsorção do gás no sólido pode ser de natureza química. No caso da  $\gamma$ -alumina, esse comportamento é observado até 150 °C, porém à temperatura de 200 °C, observa-se uma diminuição na capacidade de adsorção de  $\text{H}_2$ . Um trabalho de Cabrejas-Manchado *et al.* (1994) observa um comportamento semelhante para a adsorção de  $\text{H}_2$  em  $\gamma$ -alumina, apesar de avaliar este material em uma faixa de pressão diferente (até cerca de 0,13 bar) por meio de método volumétrico. Eles observaram que as capacidades de adsorção de  $\text{H}_2$  são praticamente

coincidentes nas temperaturas de 50, 100 e 150 °C na pressão mais alta medida, e a partir de 200 °C começa a diminuir.

A adsorção de H<sub>2</sub> é sutilmente superior para a amostra CA em comparação à alumina, o que em um primeiro momento indica que a presença do óxido de cobre desempenha um papel importante na interação do hidrogênio com o sólido. De forma semelhante ao já discutido para a adsorção de CO<sub>2</sub>, a sutil superior capacidade de adsorção em CA ser maior do que em alumina pode ser atribuída às propriedades texturais do material e o consequente aumento da adsorção física. Além disso, os formatos das isotermas dos dois materiais são distintos. Enquanto a isoterma tem um formato mais retangular para a amostra de alumina, é possível observar um aumento da capacidade de adsorção em função do aumento de pressão até 5 bar para a amostra CA. Esses efeitos poderiam ser mais bem avaliados em pressões mais baixas.

Os resultados da amostra CZA WI mostram que a impregnação de óxido de zinco no material culmina em um aumento considerável da adsorção de H<sub>2</sub>. A 10 bar, por exemplo, a capacidade de adsorção de H<sub>2</sub> é 4 vezes maior a 50 °C e 7 vezes maior a 100 °C, em relação à amostra CA. E esse aumento ocorre mesmo com a diminuição da área superficial específica do material avaliado. Por outro lado, diferente das amostras  $\gamma$ -alumina e CA, a capacidade de adsorção aumenta de 50 para 100 °C, mas já a partir de 150 °C diminui. É importante enfatizar que, caso a adsorção de H<sub>2</sub> desempenhe um papel relevante no mecanismo de reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para formar metanol, é esperado que o catalisador CZAWI apresente uma performance melhor em relação ao catalisador CA.

No material CZA CP, a adsorção de H<sub>2</sub> é favorecida com o aumento de temperatura na faixa avaliada, embora o aumento da capacidade de adsorção a 150 °C em relação a 100 °C seja sutil. Em comparação com os outros materiais, este, assim como o CZA WI, apresenta valores de capacidade de adsorção específica bem elevados quando comparados aos outros materiais. Isso pode ser um indicativo de que a presença de zinco contribui com a interação do material com o gás hidrogênio e pode influenciar o desempenho destes quando aplicados como catalisadores.

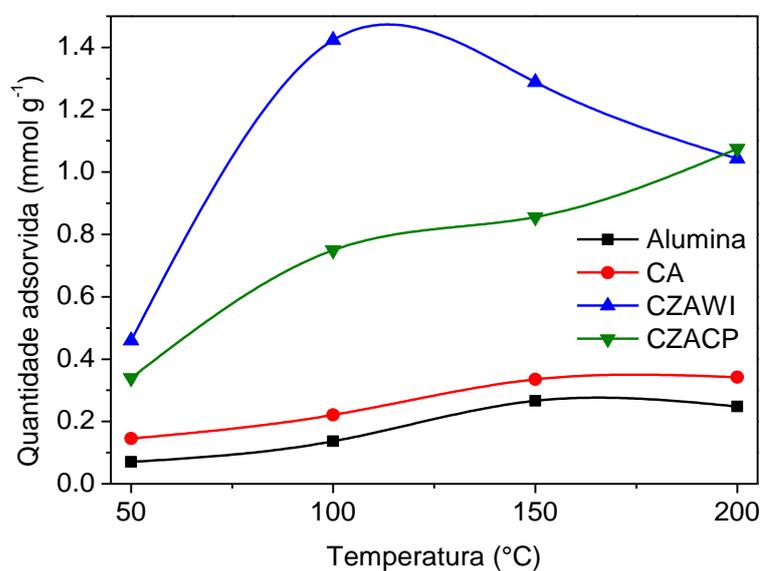
A Figura 14 apresenta os resultados das análises de adsorção de H<sub>2</sub> na pressão de 15 bar em diferentes temperaturas para as amostras, com o objetivo de melhor visualizar as diferenças nas capacidades de adsorção. A escolha dessa pressão é baseada nas condições dos testes catalíticos da unidade reacional que serão mostrados ao longo deste trabalho.

Os gráficos da Figura 14 mostram de maneira mais perceptível as características dos materiais quanto à interação do gás hidrogênio com as amostras. Apesar do material CA

não ter sido obtido a partir da alumina comercial, uma vez que ambos são comerciais, eles são bem semelhantes no aspecto da adsorção, como já foi discutido.

Os resultados mostram também que o material CZAWI, apesar de ter sido obtido a partir de CA por uma impregnação de zinco, possui comportamento bastante diferente do CA; e que o material CZA CP, embora seja obtido por uma técnica diferente, apresenta um comportamento de adsorção de H<sub>2</sub> mais próximo do CZA WI, principalmente na temperatura mais elevada. Isso pode indicar que a adsorção de H<sub>2</sub> é mais influenciada pela presença ou ausência do zinco do material do que pela técnica empregada na obtenção dos catalisadores.

Figura 14 - Isobaras de adsorção de H<sub>2</sub> a 15 bar para os materiais

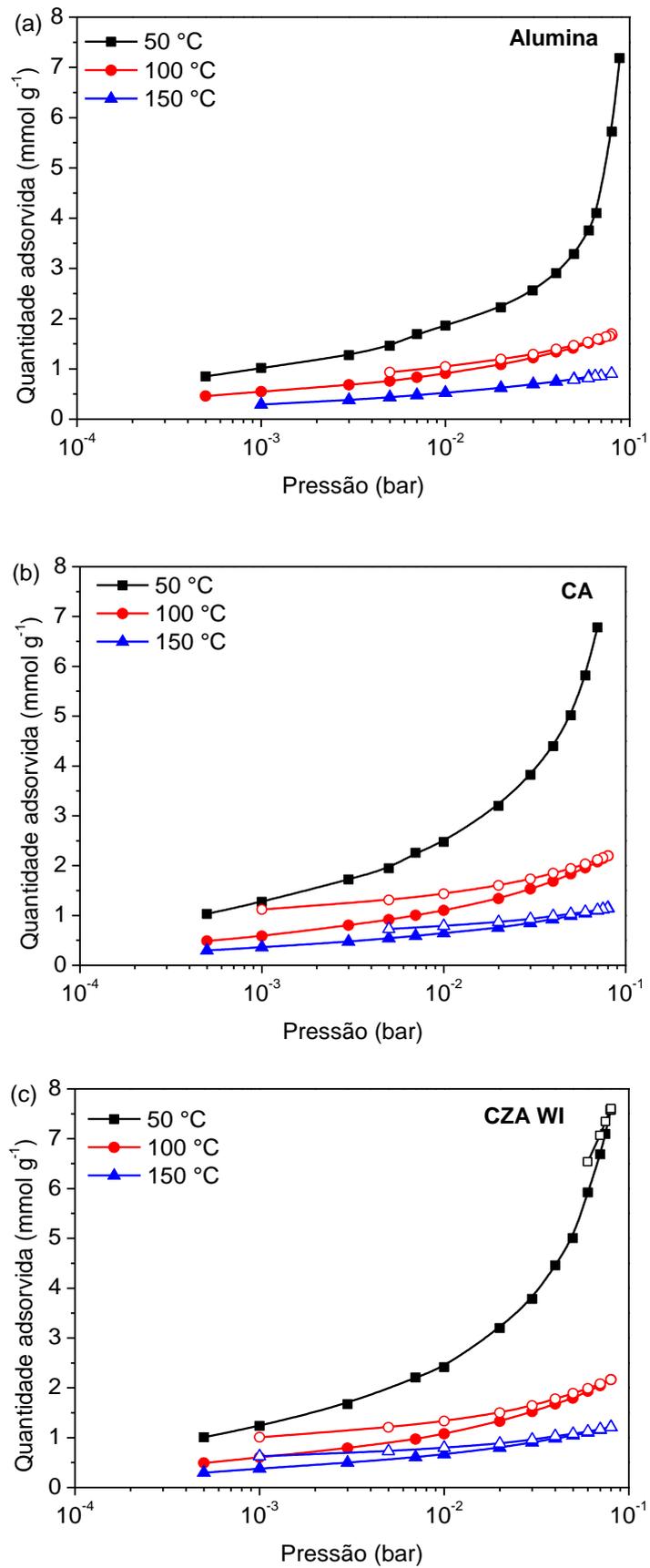


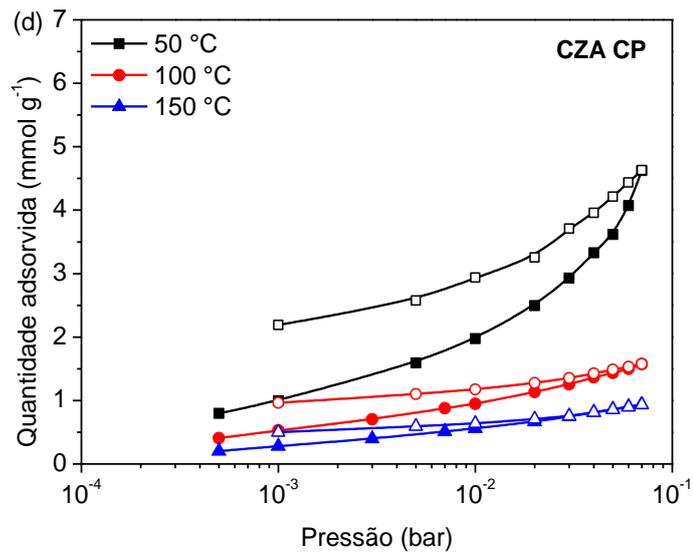
Fonte: Autoria própria

#### 4.2.2 Isotermas de equilíbrio de vapor de água

Isotermas de equilíbrio limitadas pela pressão de vapor foram obtidas a temperaturas de 50, 100 e 150 °C para os materiais avaliados. As isotermas são mostradas na Figura 15.

Figura 15 – Isotermas de adsorção de vapor de água para a (a) Alumina, (b) CA, (c) CZA WI e (d) CZA CP. Símbolos cheios – adsorção; símbolos vazios - dessorção

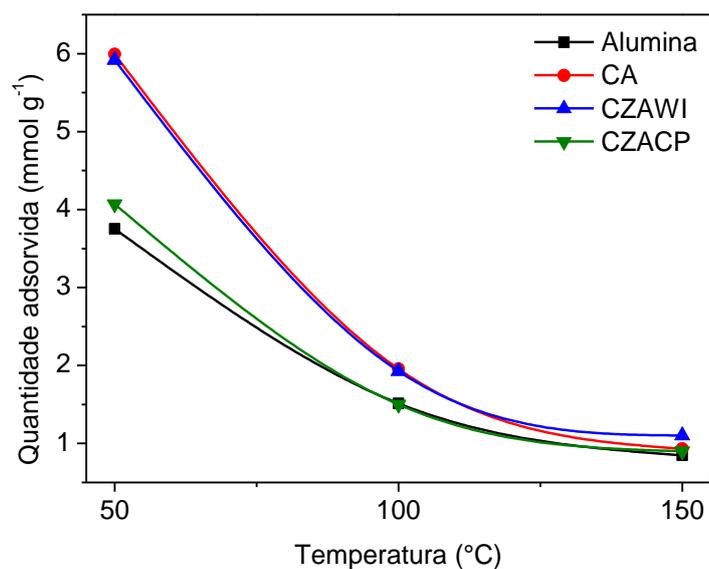




Fonte: Autoria própria

O comportamento da adsorção de vapor de água é semelhante para todas as amostras e o fenômeno é favorecido com a diminuição da temperatura. A  $\gamma$ -alumina apresenta quantidades adsorvidas similares às já reportadas na literatura (KIM *et al.*, 2003). A 50 °C o formato da isoterma é diferente das outras temperaturas por causa do alcance de maiores pressões relativas. Para melhor observar as diferenças entre os materiais, a Figura 16 mostra os resultados de adsorção em diferentes temperaturas na pressão de 60 mbar para os catalisadores.

Figura 16 - Isobaras de adsorção de vapor de água a 60 mbar para os materiais



Fonte: Autoria própria

Ao comparar os dois materiais comerciais, é bem perceptível que a adsorção de água é maior para a amostra CA do que para a alumina, porém essa diferença vai diminuindo com o aumento da temperatura, de modo que a 150 °C, são bem próximas. Essa maior capacidade de adsorção de água no material CA pode ser devido à porosidade do material ou, ainda, pela presença do óxido de cobre. É importante lembrar que essas duas amostras não possuem a mesma matriz e que a amostra CA possui maior área superficial específica.

Por outro lado, a impregnação de zinco na amostra CA para obter a amostra CZAWI não causou variação relevante da capacidade de adsorção de água nas faixas de pressão e temperatura avaliadas, apesar das diferenças das suas propriedades texturais já discutidas. Para este caso, o que se pode concluir é que a presença do zinco, assim como a diminuição da área superficial do material não influenciaram o mecanismo de adsorção de água. Ou, ainda, que a impregnação do zinco permitiu um aumento na capacidade de adsorção de água, suficiente para compensar uma possível diminuição consequente da menor porosidade e área superficial. Esse comportamento foi semelhante ao observado para a adsorção de CO<sub>2</sub>, discutido anteriormente.

Quanto à amostra CZA CP, pelas suas características texturais, seria esperado que este material obtivesse a menor capacidade de adsorção de água. Entretanto, observa-se um comportamento semelhante e até superior em relação à  $\gamma$ -alumina, fato que sugere uma influência da presença dos metais, ou ainda, uma combinação de características na interação do catalisador com a água.

### 4.3 Testes catalíticos para um catalisador comercial

A primeira série dos testes catalíticos foi realizada com o material comercial CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nomeado neste trabalho como CA, com o objetivo principal de avaliar o sistema reacional, além do catalisador empregado, quanto à variação de condições da reação. A Tabela 10 apresenta as características do sistema reacional em todas as corridas.

Tabela 11 – Propriedades do sistema reacional

<b>Comprimento do leito</b>	26 mm
<b>Diâmetro interno do leito</b>	19 mm
<b>Massa de catalisador</b>	3 g
<b>Vazão total de alimentação (H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>)</b>	60 sccm

As condições de massa de catalisador utilizada e vazão total de alimentação do reator foram definidas com base na faixa de operação dos controladores de fluxo, de modo a obter uma velocidade espacial de aproximadamente  $1200 \text{ mL}/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ h})$ . Essa faixa de operação para a velocidade espacial foi escolhida a partir da avaliação de alguns trabalhos reportados na literatura (AN *et al.*, 2008; GHOSH *et al.*, 2021; IZBASSAROV *et al.*, 2021).

An *et al.* (2008) avaliaram velocidades espaciais na faixa de 1000 a 10000  $\text{mL}/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ h})$  para o catalisador bifuncional  $\text{CuO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2/\text{HZSM-5}$  na hidrogenação de  $\text{CO}_2$  a DME e observaram que a conversão de  $\text{CO}_2$  foi maior para a condição de menor velocidades espacial, diminuindo a medida que a velocidade foi aumentada.

Izbassarov *et al.* (2021) avaliaram por simulação da reação velocidades espaciais entre 6000 e 600000  $\text{mL}/(\text{g}_{\text{cat}} \text{ h})$  para a síntese de metanol a partir da hidrogenação de  $\text{CO}_2$  usando um catalisador a base de cobre, zinco, alumínio e zircônia (CZAZr) e concluíram que o aumento da velocidade espacial implica em um menor rendimento de formação e metanol e monóxido de carbono. Neste trabalho, a variação da velocidade espacial foi feita tanto pelo aumento da velocidade de entrada dos reagentes no reator quanto pela diminuição de massa do catalisador e as soluções foram idênticas para os rendimentos dos produtos.

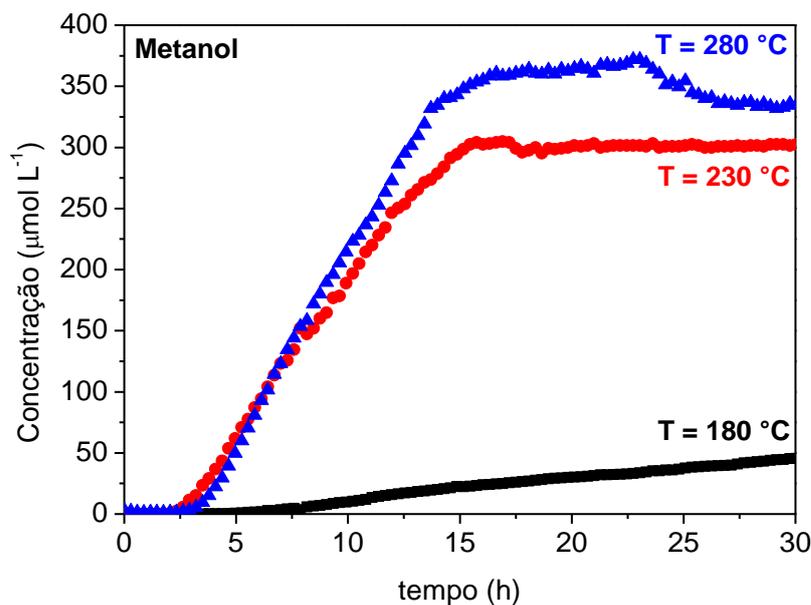
Ghosh *et al.* (2021) também estudaram o efeito da velocidade espacial na hidrogenação de  $\text{CO}_2$  para formar metanol. Os estudos experimentais e de modelagem cinética com o catalisador  $\text{In}_2\text{O}_3$  concordaram com as observações de trabalhos na literatura nos quais o aumento da velocidade espacial causa uma diminuição na conversão do  $\text{CO}_2$  e, conseqüentemente no rendimento dos produtos metanol e CO.

De forma geral, os estudos mostram que a performance da reação é prejudicada com o aumento da velocidade especial. Isso é esperado uma vez que uma velocidade espacial maior implica em um menor tempo de residência dos reagentes no reator.

#### **4.3.1 Influência da temperatura da reação**

A temperatura da reação foi variada entre 180 e 280 °C para investigar como a síntese de metanol e a reação competitiva, ou seja, a reação reversa de deslocamento da água, ocorrem na superfície do catalisador comercial  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esses testes foram conduzidos a 25 bar de pressão e mistura binária com composição molar de entrada de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  igual a 3, conforme a estequiometria da reação mostrada na Equação 1.

A Figura 17 mostra dados transientes da reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$  para produção de metanol com variação da temperatura da reação.

Figura 17 - Concentração de metanol com o tempo para diferentes temperaturas (P = 25 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3)

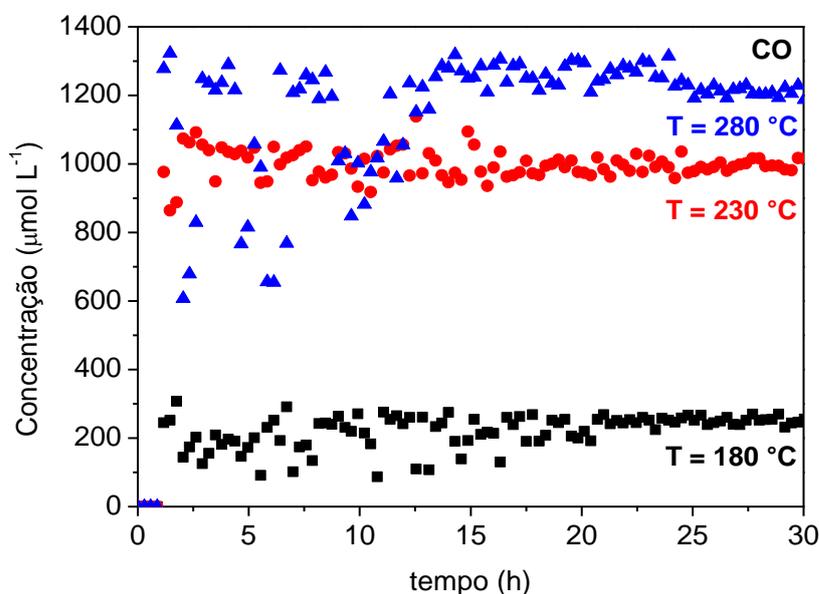
Fonte: Autoria própria

Os resultados da Figura 17 mostram que os perfis de concentração variam de acordo com a temperatura. Na temperatura mais baixa avaliada, a formação de metanol foi bem inferior em comparação às outras temperaturas, indicando que a 180 °C a molécula de CO<sub>2</sub> não é suficientemente ativada e hidrogenada de maneira a gerar metanol. Apesar do aumento de temperatura ter um efeito positivo para a formação do metanol, é possível observar que a produção de metanol acontece lentamente, de maneira que, só após cerca de 15 horas é possível obter uma estabilidade da concentração. Além disso, após um tempo de reação de mais ou menos 22 horas para o teste a 280 °C, a concentração de metanol começa a diminuir. Isso pode ser pelo fato de que a temperaturas mais elevadas, o catalisador é mais suscetível à desativação (ATEKA *et al.*, 2017; SIERRA *et al.*, 2010).

Outro possível fator para a diminuição da concentração de metanol é a formação de hidrocarbonetos em temperaturas próximas a 300 °C, como reporta um estudo neste mesmo tipo de catalisador (AHOUARI *et al.*, 2013). De fato, no teste a 280 °C é possível detectar alguns picos de baixa intensidade em comparação aos testes com temperaturas mais baixas, indicando a formação de outros produtos. É razoável prever que se a reação fosse acompanhada por mais tempo, essa concentração poderia diminuir ainda mais e que, se ocorresse a temperatura mais elevada, esse efeito de desativação poderia ser mais evidente.

A Figura 18 mostra dados transientes da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para produção de monóxido de carbono com variação da temperatura da reação.

Figura 18 - Concentração de CO com o tempo para diferentes temperaturas (P = 25 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3)

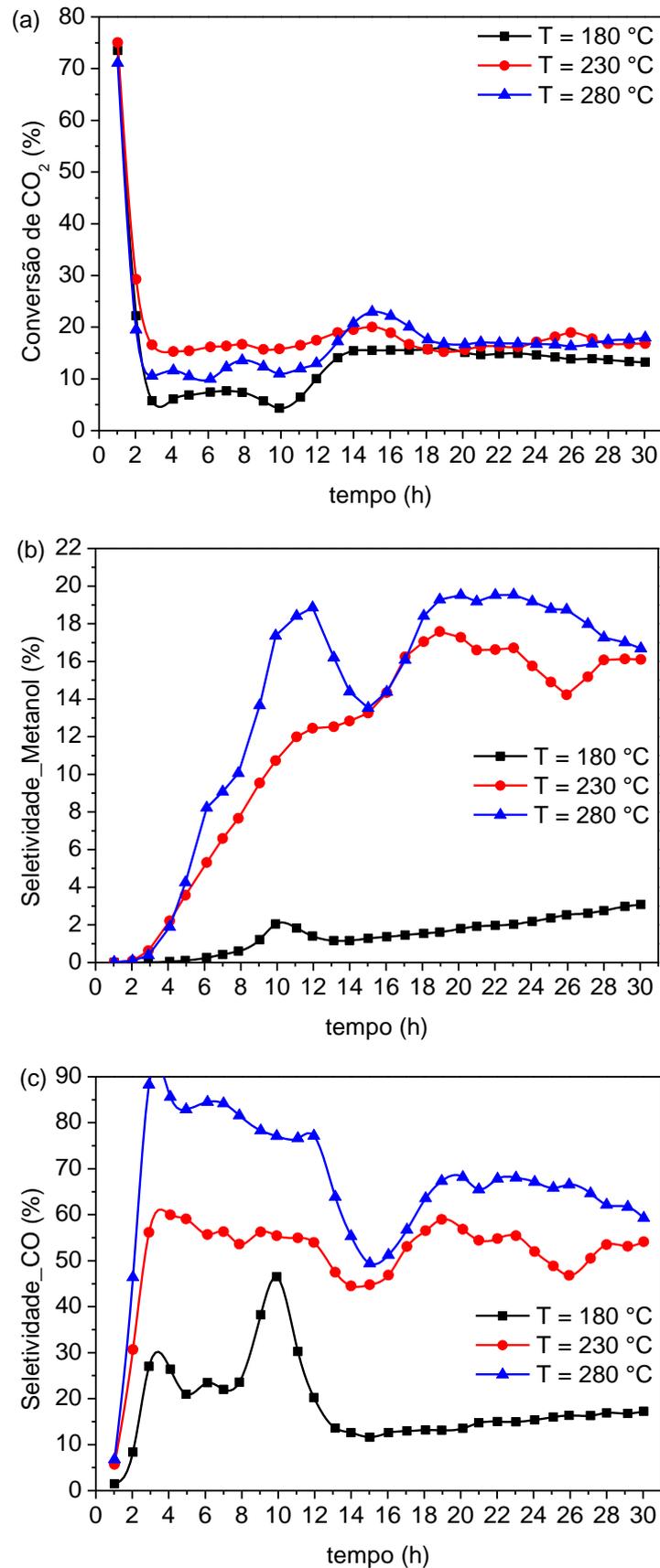


Fonte: Autoria própria

O histórico de concentração de monóxido de carbono para diferentes temperaturas mostra que a quantidade de CO detectada oscila para uma mesma temperatura, principalmente nas horas iniciais da reação. Entretanto, diferente da formação de metanol, logo nas primeiras horas de reação é possível perceber que a concentração atinge um valor médio que permanece constante ao longo das 30 horas de reação acompanhada. Para o metanol, a concentração constante só é observada após 15 de horas de reação para as temperaturas de 230 e 280 °C, enquanto não é identificada para a temperatura de 180 °C, mostrando a influência da temperatura na cinética da reação. Concordando com os dados transientes obtidos neste estudo, a literatura reporta que a formação de CO pela reação RWGS é mais rápida em comparação à formação de metanol (AHOUARI *et al.*, 2013).

Além da avaliação da produção de metanol, a performance do catalisador pode ser avaliada pelos parâmetros de conversão de um reagente e pela seletividade dos produtos formados. Os trabalhos costumam apresentar esses dados apenas no estado estacionário. Porém neste estudo, os resultados serão avaliados a partir dos dados transientes. A Figura 19 traz essas informações para a conversão de CO<sub>2</sub> e para a seletividade dos produtos metanol e monóxido de carbono a cada hora após o início da reação.

Figura 19 – Conversão de CO<sub>2</sub> (a) e seletividade de metanol (b) e de monóxido de carbono (c) com o tempo para diferentes temperaturas (P = 25 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3)



Fonte: Autoria própria

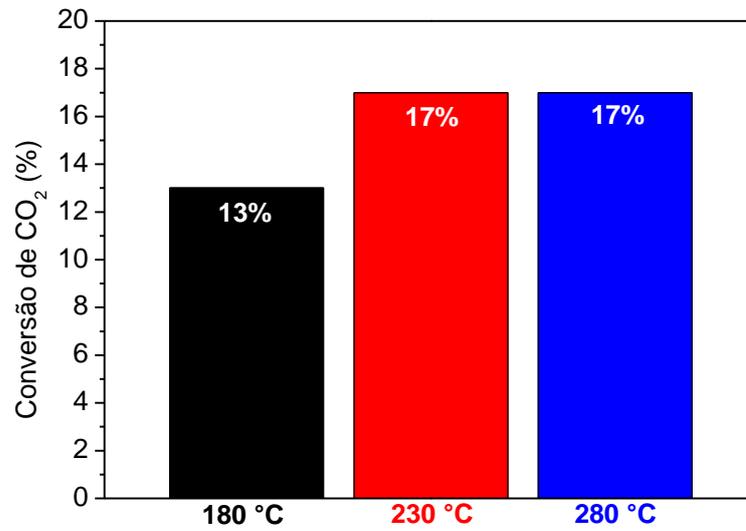
Para a conversão de CO<sub>2</sub>, é possível observar efeitos de volume morto e de adsorção de CO<sub>2</sub> nos primeiros tempos de reação e, em um tempo próximo de três horas essa conversão atinge um valor mínimo para todas as temperaturas. Depois desse tempo de três horas, há algumas oscilações do comportamento da conversão e, após cerca de dezoito horas, a conversão de CO<sub>2</sub> não varia de maneira relevante.

Quanto às seletividades, os valores são bem variáveis com o passar do tempo e isso provavelmente é consequência da existência de múltiplas reações no sistema, além das variações que ocorrem com a conversão. Apesar disso, próximo das 30 horas de reação, menos alterações são observadas em relação aos produtos efluentes do reator.

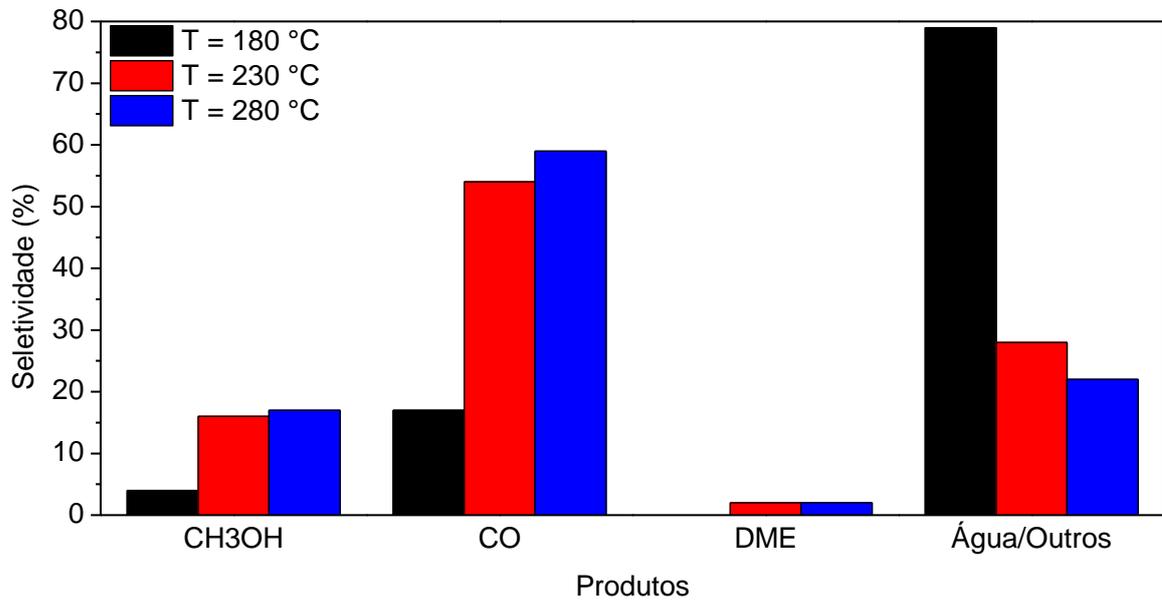
Com relação aos dados transientes apresentados, observou-se que o aumento da temperatura foi favorável para a conversão e isso foi refletido, principalmente, na produção de metanol e de monóxido de carbono. Porém, caso o parâmetro de seletividade do metanol fosse avaliado em um tempo menor, 20 h, por exemplo, seria observado um valor menor para as temperaturas de 180 e 230 °C, enquanto a 280 °C, esse valor seria maior. Isso mostra a importância de acompanhar os valores com o passar do tempo.

Para comparar os resultados deste trabalho aos estudos reportados na literatura, os valores de conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade dos principais produtos detectados foram considerados no estado estacionário no tempo de 30 horas de reação e são mostrados, respectivamente, nas Figuras 20 e 21 para as diferentes temperaturas testadas. Além da seletividade, o rendimento dos produtos também foi determinado, uma vez que leva em consideração a quantidade de reagente convertido em produtos e, portanto, permite avaliar melhor a performance do processo. Os valores de rendimento dos produtos são mostrados na Figura 22 para as três temperaturas avaliadas.

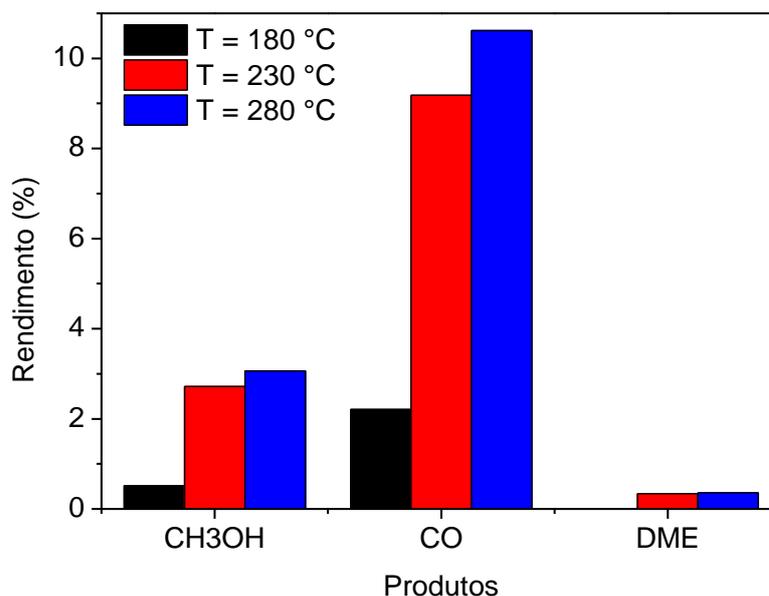
Como já foi discutido, a conversão de CO<sub>2</sub>, bem como a seletividade de metanol e monóxido de carbono foram favorecidas com o aumento da temperatura. Além desses dos principais produtos, o DME foi detectado nas reações a 230 e 280 °C com seletividades e rendimentos bem baixos. Apesar de esse catalisador ser apropriado para a síntese de metanol, a alumina presente no material pode catalisar a reação de desidratação do metanol para formar DME. Por causa disso, a produção do DME também foi monitorada.

Figura 20 – Conversão de CO<sub>2</sub> no estado estacionário para diferentes temperaturas (P = 25 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3)

Fonte: Autoria própria

Figura 21 – Seletividade dos produtos em condições estacionárias para diferentes temperaturas (P = 25 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3)

Fonte: Autoria própria

Figura 22 – Efeito da temperatura no rendimento dos principais produtos (P = 25 bar; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3)

Fonte: Autoria própria

A água foi detectada como produto em todos os testes, e isso era esperado porque, além da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para formar metanol, a reação de hidrogênio e CO<sub>2</sub> pode formar monóxido de carbono e água, através da reação RWGS. Neste caso, a seletividade foi determinada com base nos outros produtos, subtraindo a soma das seletividades para metanol, CO e DME, uma vez que, infelizmente, a curva de calibração da água não foi realizada.

Porém, há a possibilidade de alguns produtos, principalmente o metanol, terem condensado em alguma parte da tubulação entre a saída do reator e o sistema de análises. A saída é garantir que a temperatura de todo o sistema seja controlada para evitar a condensação de qualquer produto. A baixas temperaturas a condensação do metanol é favorecida e poderia explicar o percentual de água e outros produtos elevados.

Assim como neste trabalho, Han *et al.* (2021) observaram que os produtos mais formados na hidrogenação de CO<sub>2</sub> usando catalisadores do tipo Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram monóxido de carbono e metanol. Além desses, uma pequena quantidade de DME foi detectada, resultante da desidratação do metanol, nos casos em que a conversão de CO<sub>2</sub> foi mais elevada. Em relação à influência da temperatura na performance catalítica, de maneira geral foi observado que a diminuição da temperatura causa a diminuição da conversão de CO<sub>2</sub>, porém a seletividade de metanol aumenta. Esse comportamento foi justificado pela reação de hidrogenação ser exotérmica, enquanto a reação de troca reversa da água é endotérmica (HAN *et al.*, 2021).

O trabalho de Ahouari *et al.* (2013) avaliou por 12 horas, dentre outros parâmetros, a influência da temperatura na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol para um catalisador CZA, a 30 bar e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 3. Eles observaram que a conversão de CO<sub>2</sub> e o rendimento de monóxido de carbono aumentaram com a temperatura. O metanol teve rendimento melhorado quando a temperatura aumentou de 200 para 250 °C, porém passou a diminuir a temperaturas superiores. De fato, do ponto de vista termodinâmico, o aumento da temperatura favorece a reação RGWS, uma vez que ela é endotérmica, mas outra coisa levada em consideração é o fato da reação RGWS ser mais rápida em relação à síntese de metanol a partir da hidrogenação, fazendo com que a produção de CO seja mais rápida.

Xaba *et al.* (2021) também observaram comportamento semelhante ao de Ahouari *et al.* (2013) para o catalisador CZAZr aplicado em uma reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol. A produção de metanol aumentou quando a temperatura passou de 210 para 240 °C, porém diminuiu com o aumento de temperatura para 270 °C (XABA *et al.*, 2021).

An *et al.* (2007) testaram materiais CZA com adição de zircônia na faixa de temperatura de 200 a 280 °C e observaram que a seletividade para o metanol não varia significativamente até 240 °C, mas a partir de 260 °C, é diminuída pela metade.

Apesar da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para formar metanol ser exotérmica e, conseqüentemente, ser favorecida em temperaturas mais baixas, esse processo não atingiu o equilíbrio nas condições avaliadas, sendo, portanto, controlada pela cinética (AN *et al.*, 2007; CATIZZONE *et al.*, 2017b). No caso deste estudo, maiores temperaturas foram necessárias para que a conversão de CO<sub>2</sub> aumentasse. Alguns estudos que avaliam a influência da temperatura na reação de formação de metanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> observam que, só a temperaturas mais elevadas, após cerca de 280 °C, a conversão de CO<sub>2</sub> se aproxima da conversão de equilíbrio (AN *et al.*, 2007).

Um estudo recente de Izbassarov *et al.* (2021) foi validar e testar um modelo de produção de metanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> e de CO, aplicando um catalisador à base de cobre, zinco, alumínio e zircônia (CZAZr). As simulações para a faixa de 200 a 300 °C mostraram que a produção de CO é favorecida com o aumento da temperatura, porém a produção de metanol é dependente da configuração do reator ser adiabática ou isotérmica. No caso adiabático, a produção de metanol diminuiu com a temperatura, enquanto para o caso isotérmico, a produção de metanol foi favorecida ao aumentar a temperatura de 200 para 250 °C, mas foi diminuída ao aumentar para 300 °C.

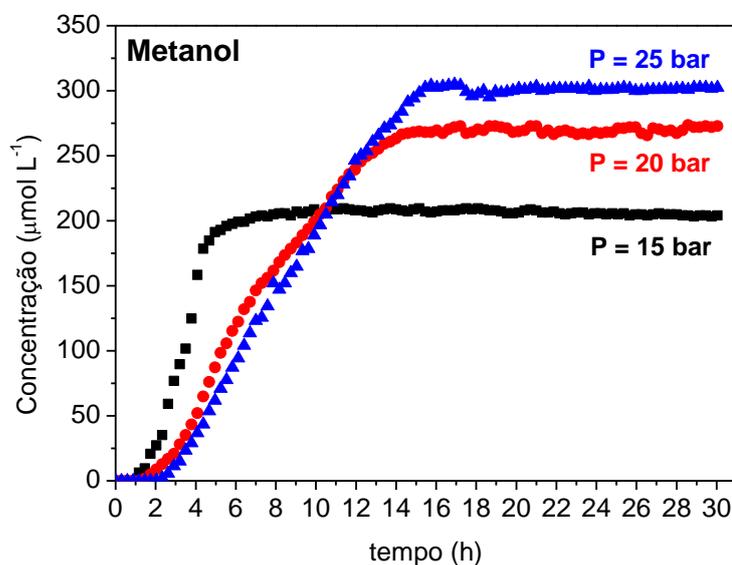
Apesar de baixo, o rendimento de metanol está de acordo com a faixa obtida em estudos síntese de metanol a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> (HUANG *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2020; REN *et al.*, 2019).

#### 4.3.2 Influência da pressão da reação

A pressão de reação desempenha um papel importante na síntese do metanol a partir da hidrogenação do CO<sub>2</sub>. Neste estudo, o efeito da pressão foi avaliado no intervalo de 15 a 25 bar com o reator operando a temperatura constante de 230 °C e composição molar de entrada de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 3.

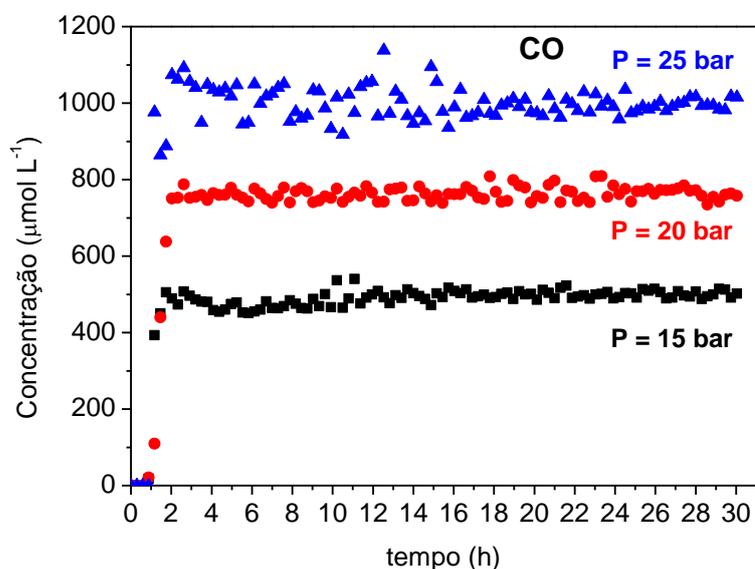
As Figuras 23 e 24 mostram as respectivas concentrações de metanol e de monóxido de carbono com o passar do tempo durante 30 horas para as três pressões avaliadas. É bem perceptível o efeito positivo do aumento da pressão da reação para a produção de metanol e de monóxido de carbono a partir da hidrogenação de CO<sub>2</sub> após um tempo de 10 horas de reação.

Figura 23 - Concentração de metanol com o tempo para diferentes pressões (T = 230 °C; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3)



Fonte: Autoria própria

A 15 bar, a produção de metanol atinge a concentração constante com cerca de cinco horas de reação, enquanto a pressões superiores, a condição estacionária só é atingida por volta de 13 e 15 horas, respectivamente para 20 e 25 bar. Quanto à produção de CO, como já foi visto nos testes para avaliar o efeito da temperatura, a concentração atinge um valor médio constante logo nas primeiras horas de reação.

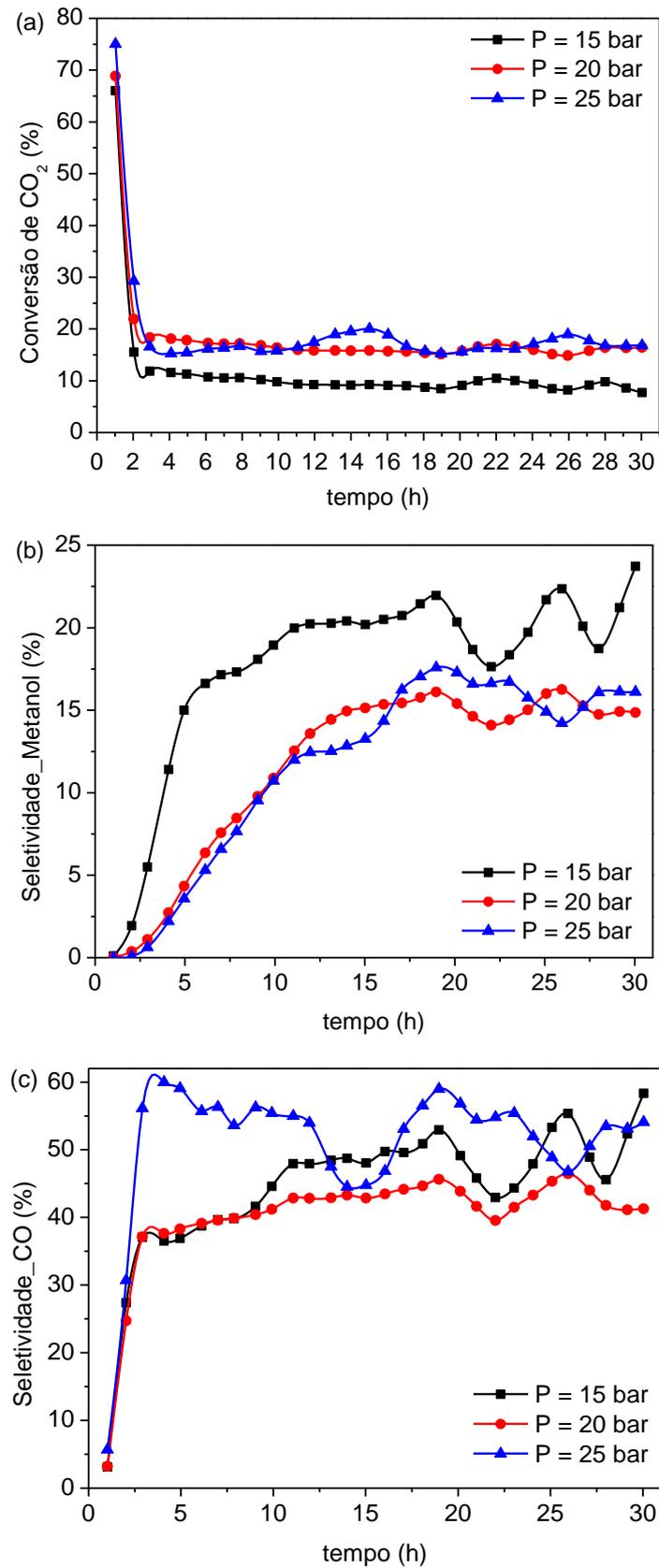
Figura 24 - Concentração de CO com o tempo para diferentes pressões ( $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ )

Fonte: Autoria própria

Os testes de equilíbrio de adsorção para o material comercial avaliado neste tópico do trabalho mostraram que nas faixas de pressões relativas para de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$  para uma mesma temperatura, a capacidade de adsorção é melhorada com o aumento de pressão para os dois gases. É razoável prever que quanto mais moléculas de  $\text{CO}_2$  forem adsorvidas, maior será a sua conversão em produtos.

A Figura 25 mostra os dados de conversão de  $\text{CO}_2$  e seletividade dos principais produtos formados com o tempo a diferentes pressões. De fato, a 15 bar, pressão mais baixa testada, a conversão de  $\text{CO}_2$  é bem inferior às conversões apresentadas nas pressões superiores. Por outro lado, não há diferenças significativas na conversão para as pressões de 20 e 25 bar, embora se verifique a superioridade da conversão em alguns pontos da reação a 25 bar durante as 30 horas que a reação foi monitorada.

Figura 25 - Conversão de CO<sub>2</sub> (a) e seletividade de metanol (b) e de monóxido de carbono (c) com o tempo para diferentes pressões (T = 230 °C; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3)



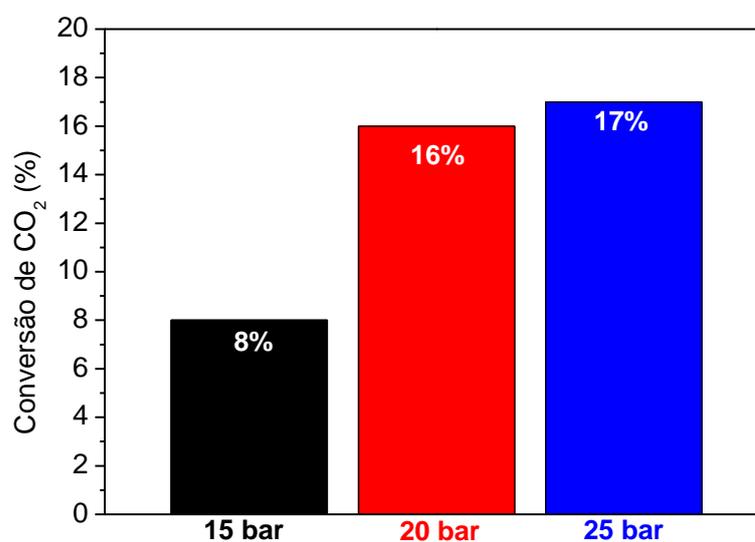
Fonte: Autoria própria

Os valores de conversão de CO<sub>2</sub> estão próximos aos valores reportados na literatura para processos catalíticos semelhantes na mesma faixa de pressão (AN *et al.*, 2008; GHOSH *et al.*, 2021; REN *et al.*, 2015).

Os resultados de seletividade de metanol e CO mostram que, apesar de uma tendência a ficar constante ao passar do tempo, há muitas variações entre cada ponto analisado. Além disso, a seletividade não acompanha uma tendência clara em relação ao aumento de pressão. De acordo com a Figura 25 (b) e (c), as maiores seletividades de metanol e de CO são atingidas com a pressão de 15 bar. A pressões superiores, de 20 e 25 bar, o metanol não tem muita diferença na seletividade, enquanto o monóxido tem a seletividade aumentada com o aumento da pressão.

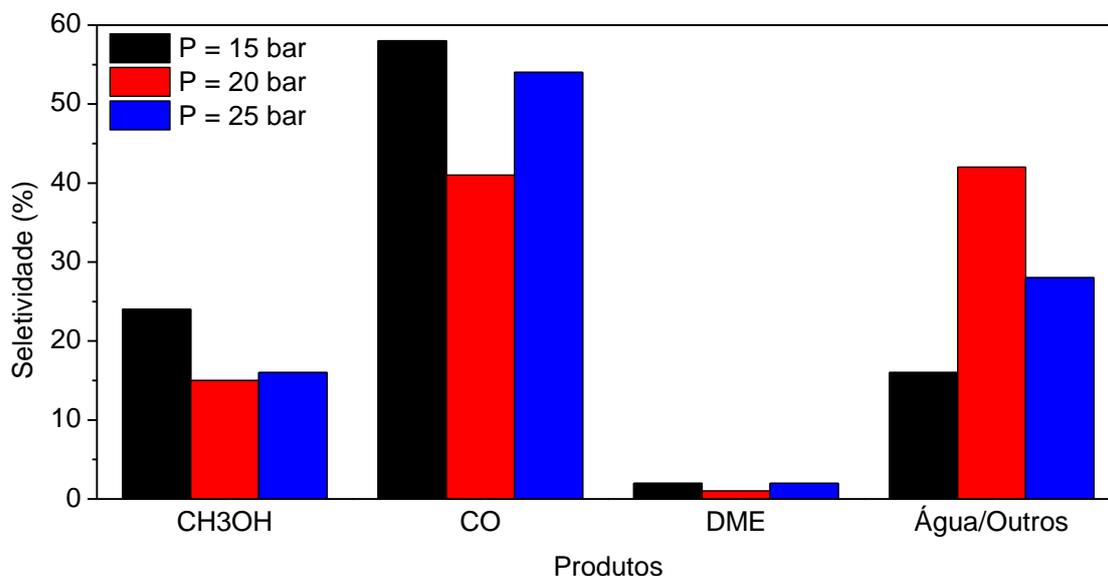
Considerando os últimos minutos como estado estacionário, foram determinados os valores de conversão de CO<sub>2</sub> e seletividade dos produtos detectados que estão mostrados nas Figuras 26 e 27, respectivamente. Estes dados mostram que, embora a melhor seletividade para o metanol seja melhor a 15 bar, é justamente nessa pressão que há a conversão de CO<sub>2</sub> mais baixa. Essa situação deixa claro que a importância de avaliar a performance da reação sob a ótica do rendimento, o qual leva em consideração o quanto de CO<sub>2</sub> é convertido. Os valores determinados para os rendimentos dos produtos são mostrados na Figura 28.

Figura 26 – Conversão de CO<sub>2</sub> em condições estacionárias para diferentes pressões (T = 230 °C; H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3)



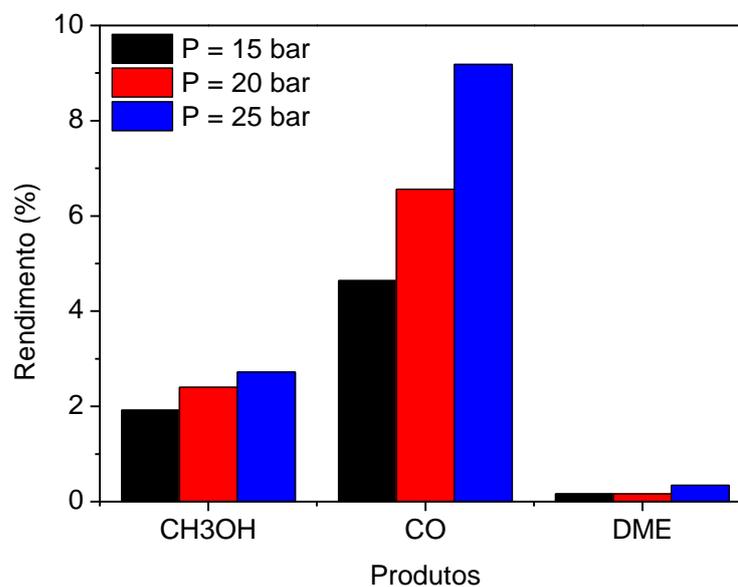
Fonte: Autoria própria

Figura 27 - Seletividade dos produtos em estado estacionária para diferentes pressões ( $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ )



Fonte: Autoria própria

Figura 28 – Efeito da pressão no rendimento dos principais produtos ( $T = 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ )



Fonte: Autoria própria

Izbassarov *et al.* (2021) avaliaram a influência da pressão na faixa de 25 a 100 bar para a reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> com um catalisador CZAZr e observaram um efeito positivo no rendimento de metanol com o aumento da pressão, e negativo para a produção de CO com o aumento da pressão. A respeito da formação de CO, entretanto, o estudo prevê a diminuição do rendimento com o aumento da pressão para reatores isotérmicos. Esse

comportamento é realmente esperado do ponto de vista de equilíbrio termodinâmico, uma vez que as reações de hidrogenação de CO e CO<sub>2</sub> para formar metanol (Equações 1 e 3) são favorecidas com o aumento da pressão, enquanto a reação RWGS (Equação 2) que forma CO não é sensível à mudança de pressão.

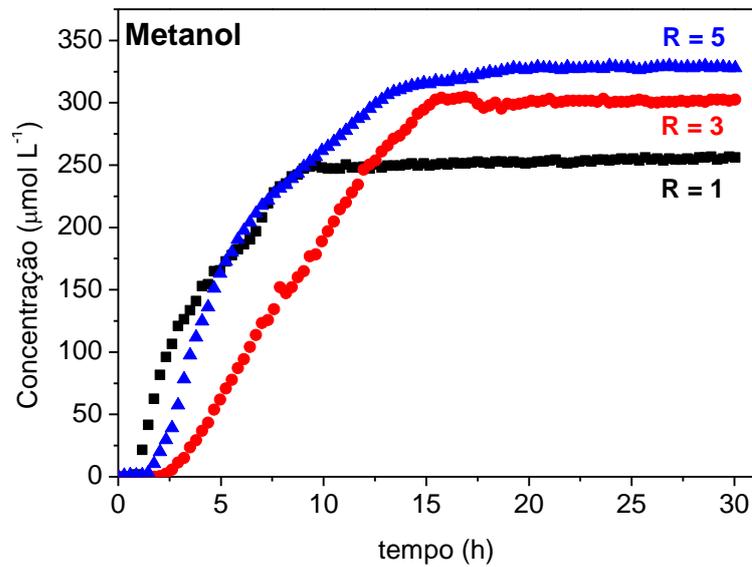
Ghosh *et al.* (2021) investigaram o efeito da pressão na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> na faixa de 20 a 40 bar para uma temperatura de 300 °C, razão de alimentação molar H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> igual a 3 e velocidade espacial de 9000 mL/g h. Como resultado, eles obtiveram que a seletividade de metanol foi melhorada com o aumento da pressão e concluíram que, além dos efeitos termodinâmicos, algum efeito cinético está presente nesses resultados. Além disso, eles atribuíram ao favorecimento da formação de metanol a adsorção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> no catalisador que é favorecida com o aumento da pressão, mesmo sem apresentar resultados que corroborem com essa afirmação.

#### **4.3.3 Influência da composição H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>**

A composição H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> é outro importante parâmetro para avaliar as melhores condições de reação de modo a aumentar a conversão de CO<sub>2</sub> a metanol e/ou outros produtos. Isso é esperado, uma vez que H<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub> são os únicos reagentes empregados neste estudo e a variação na razão molar de alimentação pode afetar significativamente a cinética, tanto da reação de síntese de metanol como da reação RWGS para formação de monóxido de carbono. Para avaliar o efeito deste parâmetro nos resultados, os testes catalíticos foram realizados à pressão de 25 bar e temperatura de 230 °C, com a razão molar H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> variando de 1 a 5.

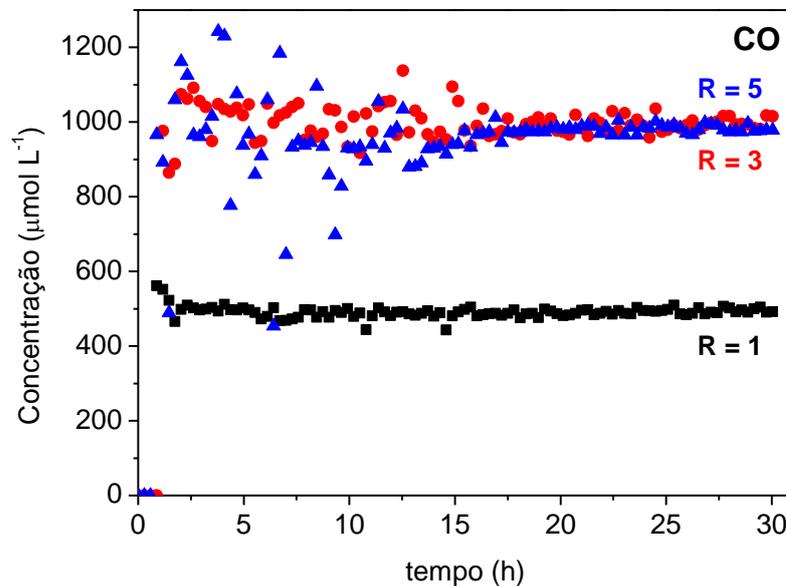
As Figuras 29 e 30 mostram a influência da razão de alimentação dos reagentes para a produção de metanol e de monóxido de carbono, respectivamente. Os resultados mostram que o aumento da razão H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> causa um efeito positivo na concentração de metanol no produto. Ao avaliar a estequiometria da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> a metanol, observa-se que a proporção molar entre hidrogênio e CO<sub>2</sub> é 3 (Equação 1). Dessa forma, já seria esperado que uma razão de alimentação menor causaria um efeito negativo para a reação. Observa-se que o excesso de hidrogênio permite obter uma maior concentração de metanol nos produtos. Quanto ao CO, é observado que a razão mais baixa de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> tem um efeito negativo em comparação com a razão igual 3, porém não há diferença significativa no aumento da razão para 5.

Figura 29 – Concentração de metanol com o tempo para diferentes razões de alimentação  $H_2/CO_2$  ( $P = 25$  bar;  $T = 230$  °C)



Fonte: Autoria própria

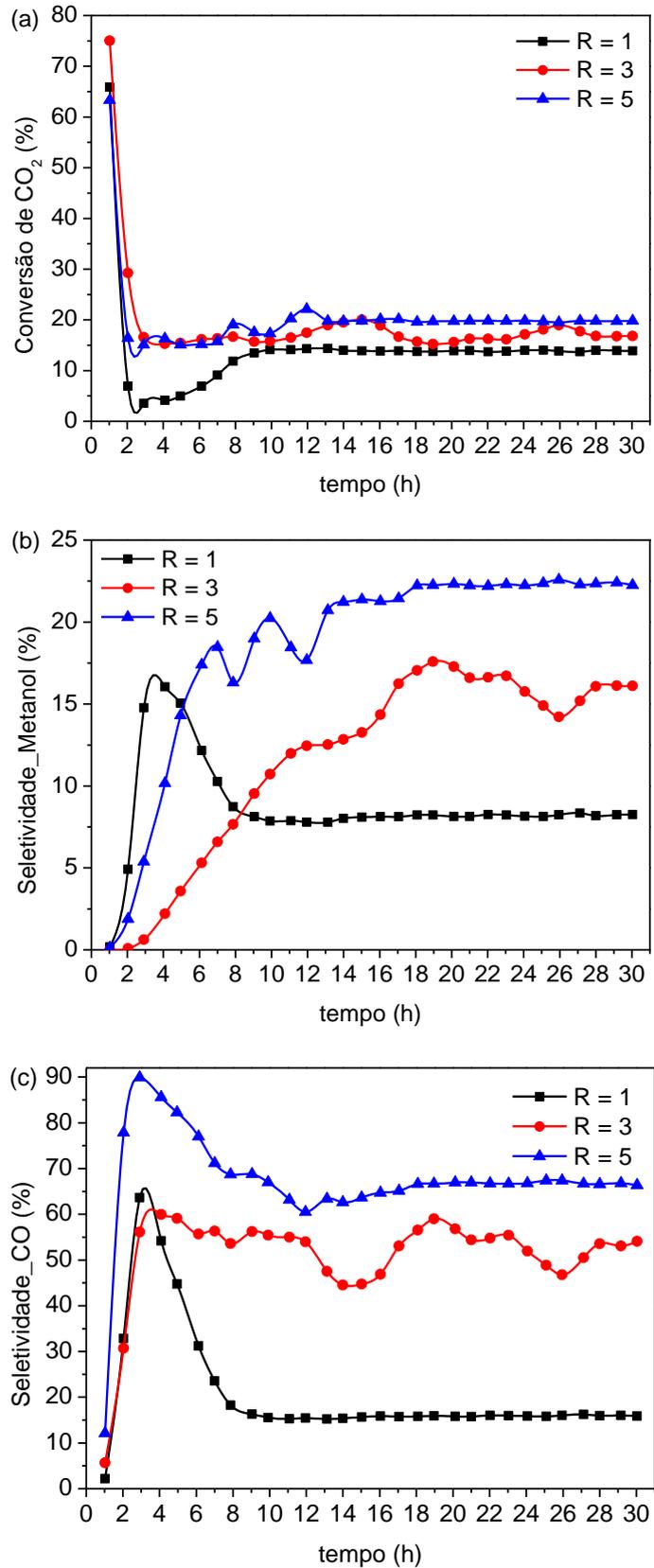
Figura 30 – Concentração de CO com o tempo para diferentes razões de alimentação  $H_2/CO_2$  ( $P = 25$  bar;  $T = 230$  °C)



Fonte: Autoria própria

Em relação à conversão de  $CO_2$  e seletividade dos principais produtos com o passar do tempo, da mesma forma que para a produção de metanol, é observado um efeito positivo com o aumento da razão de alimentação  $H_2/CO_2$ . Esses resultados são apresentados na Figura 31 para a conversão de  $CO_2$  e seletividade dos produtos.

Figura 31 – Conversão de CO<sub>2</sub> (a) e seletividade de metanol (b) e de monóxido de carbono (c) com o tempo para diferentes razões de alimentação, R = H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (P = 25 bar; T = 230 °C)

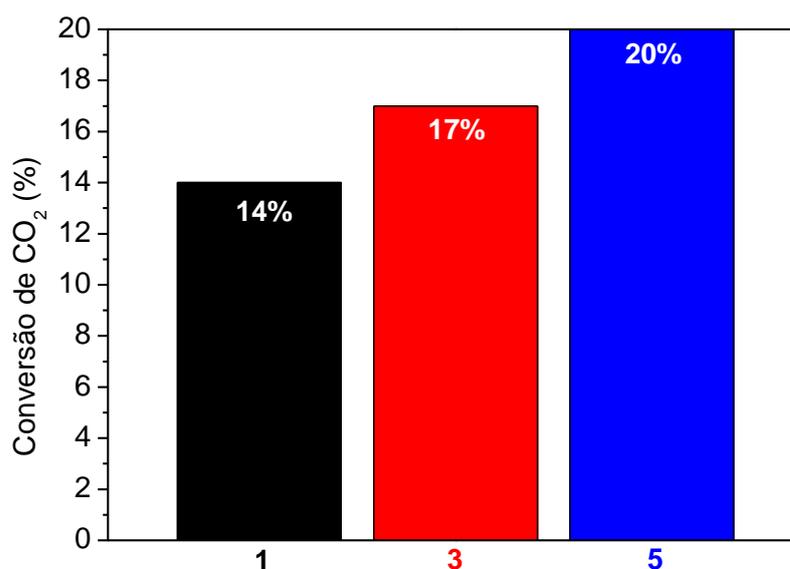


Fonte: Autoria própria

Os resultados da Figura 31 mostram que o excesso de hidrogênio na alimentação do reator influencia positivamente nos resultados de conversão de  $\text{CO}_2$  e permite obter maiores seletividades de metanol e CO. Sob o ponto de vista do equilíbrio de reação, é sabido que um excesso de reagente desloca o equilíbrio no sentido da formação dos produtos, e isso pode ser a explicação para o aumento dos parâmetros de conversão e seletividade. Nas primeiras horas de reação, a seletividade de CO apresentou um pico e depois diminuiu até ficar constante. Esse comportamento provavelmente está associado à produção de metanol mais lenta.

A Figura 32 apresenta os resultados obtidos para a conversão de  $\text{CO}_2$  e a Figura 33 mostra as seletividades dos principais produtos, considerando os últimos minutos do acompanhamento da reação como estado estacionário.

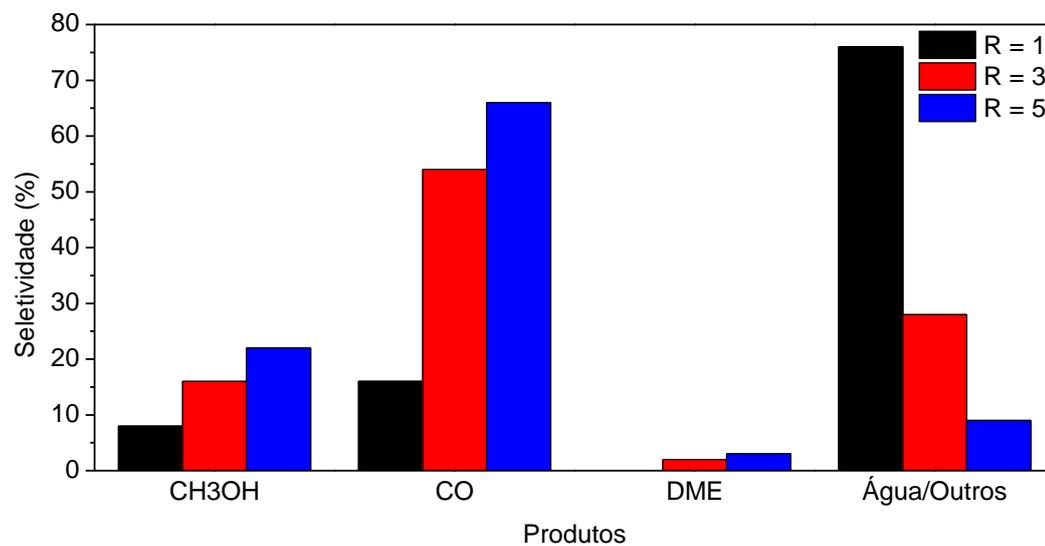
Figura 32 – Conversão de  $\text{CO}_2$  em condições estacionárias para diferentes razões de alimentação,  $R = \text{H}_2/\text{CO}_2$  ( $P = 25 \text{ bar}$ ;  $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ )



Fonte: Autoria própria

Ghosh et al. (2021) avaliaram a composição molar  $\text{H}_2:\text{CO}_2$ , na faixa de 2 a 6, através de testes experimentais e simulações computacionais e observaram que o aumento de 2 para 3 dessa razão favorece a formação de metanol e de monóxido de carbono, mas a partir de 4 não há diferenças significativas na formação de CO. Já os estudos de Izbassarov et al. (2021) reportaram que um aumento da razão entre  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}_2$  na faixa de 3 a 12 para testes desenvolvidos a 50 bar e 250  $^\circ\text{C}$  causou aumento nos rendimentos de metanol e de CO.

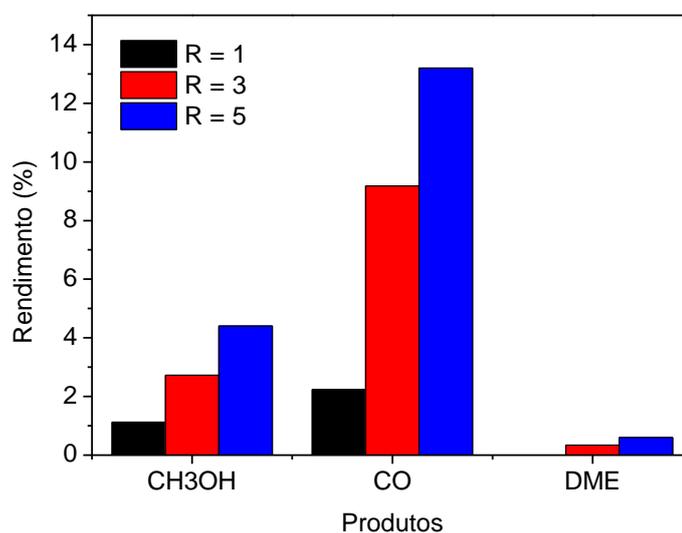
Figura 33 – Seletividade em condições estacionárias para diferentes razões de alimentação,  $R = H_2/CO_2$  ( $P = 25$  bar;  $T = 230$  °C)



Fonte: Autoria própria

O rendimento dos produtos é apresentado na Figura 34.

Figura 34 – Efeito da razão de alimentação ( $R = H_2/CO_2$ ) no rendimento dos principais produtos ( $P = 25$  bar;  $T = 230$  °C)



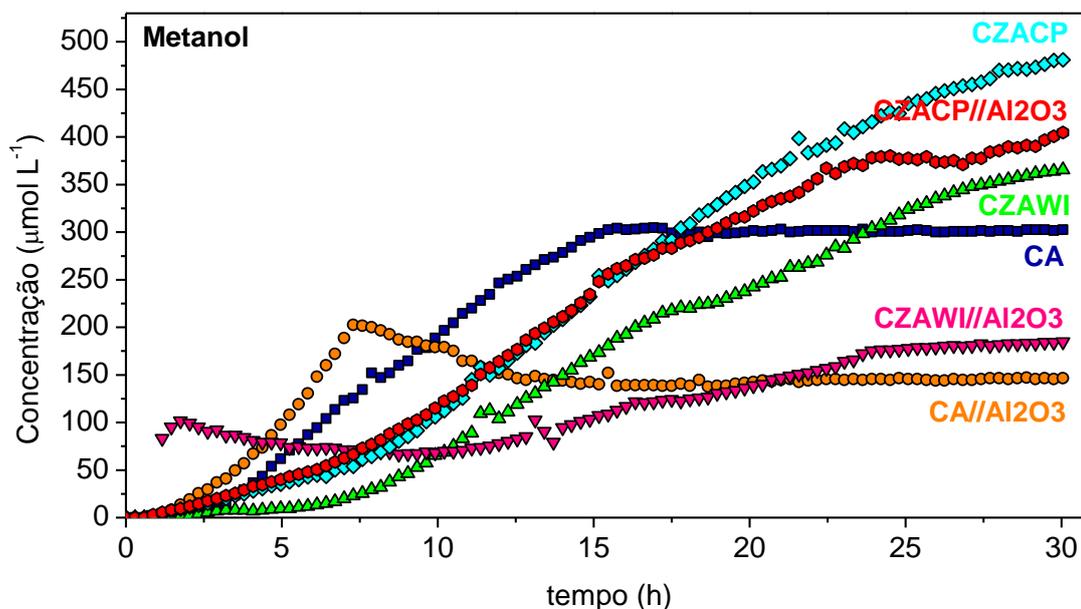
Fonte: Autoria própria

#### 4.4 Testes de catalisadores na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>

Neste tópico, serão apresentados resultados dos testes catalíticos realizados com as mesmas condições de reação para avaliar diferentes materiais aplicados como catalisadores na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>, de acordo com a Tabela 7 mostrada no capítulo 3. As condições adotadas de pressão, temperatura e razão molar de alimentação H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> foram, respectivamente, 25 bar, 230 °C e 3.

A Figura 35 mostra a produção de metanol durante 30 horas de contínua reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> usando diferentes catalisadores no reator de leito fixo.

Figura 35 – Concentração de metanol na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para os catalisadores (P = 25 bar; T = 230 °C e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3)



Fonte: Autoria própria

O histórico de concentração do metanol possui um perfil diferente para cada catalisador avaliado. O catalisador comercial, CA, apresenta uma produção de metanol crescente até cerca de 15 horas e, após esse tempo, a concentração atinge um valor próximo a 300 µmol/L que não é mais modificado até as 30 horas de reação, indicando que o material não perde atividade durante esse tempo.

Para o catalisador CZAWI, o qual se diferencia da amostra comercial por conter óxido de zinco, o metanol leva mais tempo para começar a ser identificado como produto, após cerca de cinco horas de reação, e a concentração de metanol aumenta de maneira mais lenta,

em comparação ao catalisador CA, de modo que não foi possível identificar um patamar da produção de metanol durante as 30 horas de acompanhamento da reação.

O catalisador CZACP possui um perfil de produção de metanol semelhante ao do CZAWI, mas desde as primeiras horas possui uma concentração mais elevada. Este material, em relação à produção de metanol, é o que possui melhor desempenho entre todos os materiais avaliados. De acordo com os resultados de FRX, essa amostra é que possui maior composição de cobre e isso pode estar associado à presença de mais sítios ativos disponíveis.

Quando esses três materiais são misturados ao material comercial alumina, é possível perceber uma diferença no histórico de concentração de metanol. Com o catalisador bifuncional CA//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é possível observar uma produção de metanol mais rápida, porém a concentração atinge um máximo e depois começa a diminuir. É preciso lembrar que a massa de CA foi reduzida à metade em relação ao teste realizado apenas com CA, fato que já indicaria uma redução da produção de metanol pela redução da quantidade de sítios ativos disponíveis. Porém, a redução da concentração de metanol pode indicar a sua conversão em outro produto, uma vez que há a presença de um catalisador que favorece a reação de desidratação do metanol.

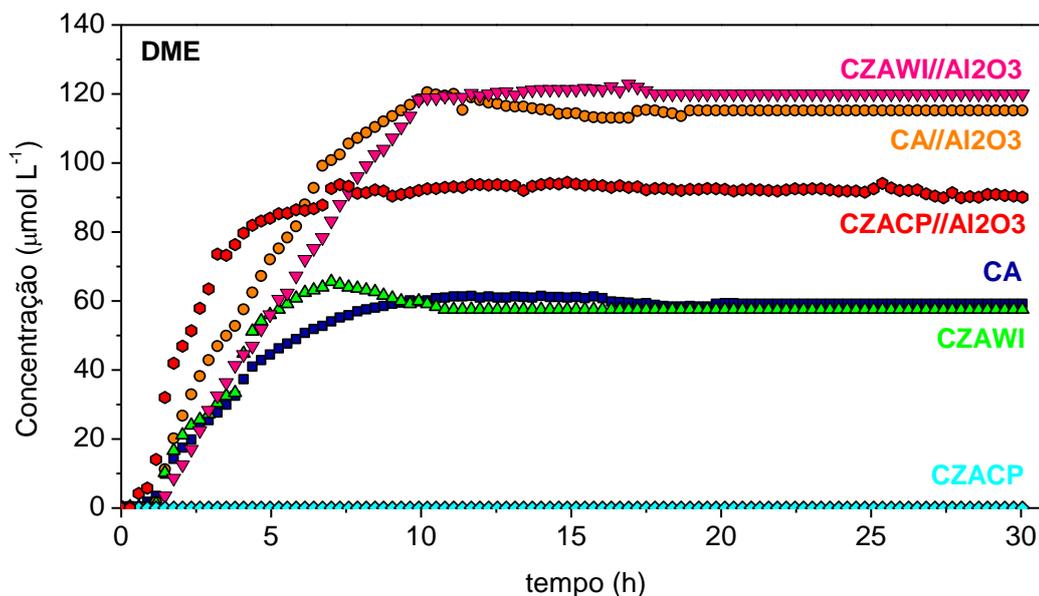
No caso do catalisador bifuncional CZAWI//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o perfil é semelhante ao do catalisador CA//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas primeiras horas, embora a variação de concentração seja mais sutil. Com o passar do tempo, diferente do caso anterior, a concentração de metanol volta a aumentar e só atinge um valor constante após cerca de 24 horas de reação. Esse fato pode ser consequência do comportamento mais lento observado para o catalisador CZAWI.

O material CZACP//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por sua vez, não apresenta variações relevantes na tendência de produção de metanol. É possível observar que a concentração de metanol aumenta durante todo o tempo que a reação é acompanhada, mas não atinge as mesmas concentrações do material CZACP, o que já é esperado pelo fato de haver menos deste material compondo o catalisador bifuncional.

A Figura 36 mostra a produção de DME a partir da reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> acompanhada continuamente por 30 horas usando diferentes catalisadores. Em relação ao histórico de concentração de DME ao longo da reação, é possível perceber que os perfis são semelhantes para todos os materiais, com exceção do CZACP que não possibilitou a formação de DME. Diferente do perfil de concentração do metanol, após 10 horas a concentração de DME já atinge um valor constante. A aplicação dos materiais CA e CZA na reação não mostram diferenças significativas para a produção de DME que atinge uma concentração de cerca de 60 µmol/L. Por outro lado, ao aplicar esses mesmos materiais misturados com Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, há um

aumento da concentração de DME, indicando que a presença de alumina favorece a reação de formação de DME, conforme esperado.

Figura 36 – Concentração de DME na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para os catalisadores (P = 25 bar; T = 230 °C e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3)



Fonte: Autoria própria

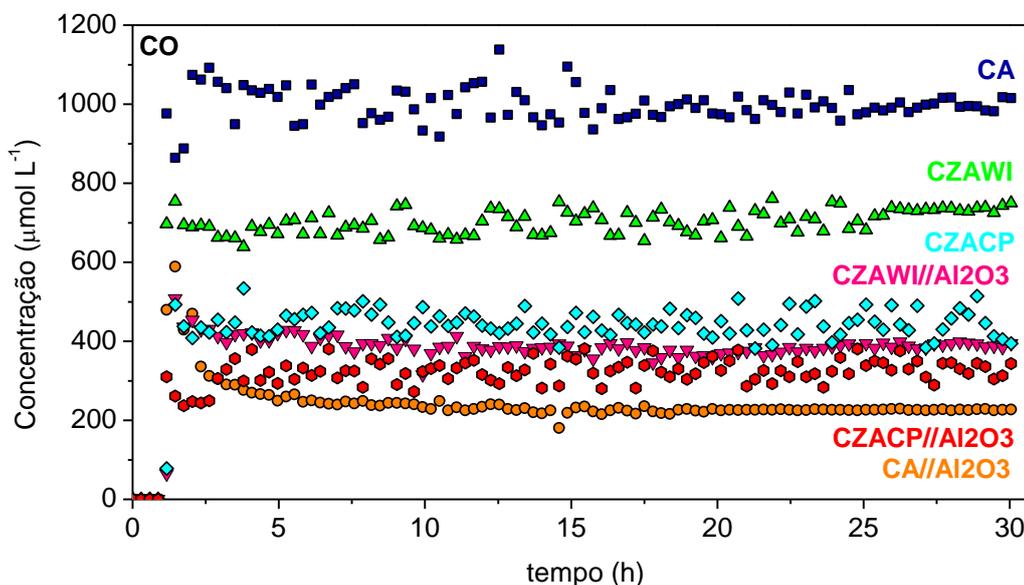
Embora a aplicação do catalisador CZACP não resulte em produção de DME, este material misturado com alumina para compor o catalisador bifuncional CZACP//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possibilita a formação de DME. Este fato provavelmente está associado com a diminuição da concentração de metanol observada, e está de acordo com resultados observados na literatura que reportam a formação de DME a partir da reação de desidratação do metanol.

A Figura 37 mostra a produção de monóxido de carbono para os seis catalisadores aplicados nos testes catalíticos de hidrogenação de CO<sub>2</sub>.

A concentração de CO ao longo do tempo apresenta um perfil bem semelhante para todos os casos avaliados. Após 5 horas de reação, o valor da concentração atinge um patamar que permanece por todo o tempo o qual a reação foi monitorada, mesmo apresentando oscilações ao longo do tempo.

Para o material comercial CA, a concentração de CO é de aproximadamente 1000 µmol/L, a maior em comparação com os outros casos. Quando este material é misturado com a alumina comercial, de modo a obter o catalisador bifuncional CA//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a concentração é diminuída intensamente para cerca de 200 µmol/L.

Figura 37 – Concentração de CO na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para os catalisadores (P = 25 bar; T = 230 °C e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3)



Fonte: Autoria própria

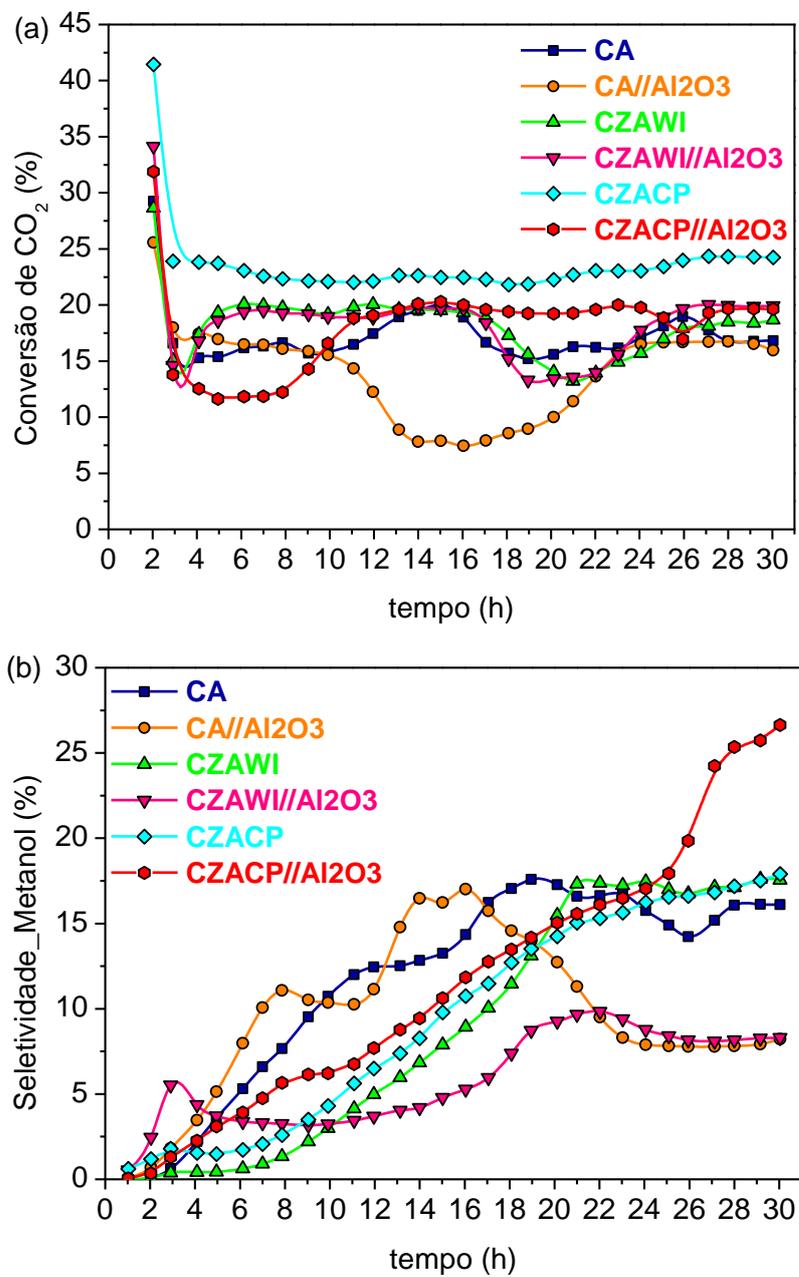
Com o catalisador CZAWI, foi obtida a concentração de 750 µmol/L de CO. A menor concentração de CO comparada ao catalisador CA provavelmente está relacionada com a formação de metanol, que foi maior para CZAWI. A aplicação do catalisador bifuncional CZAWI//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> culminou em uma concentração menor de CO, porém menos intensa do que para o caso entre CA e CA//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para cerca de 400 µmol/L.

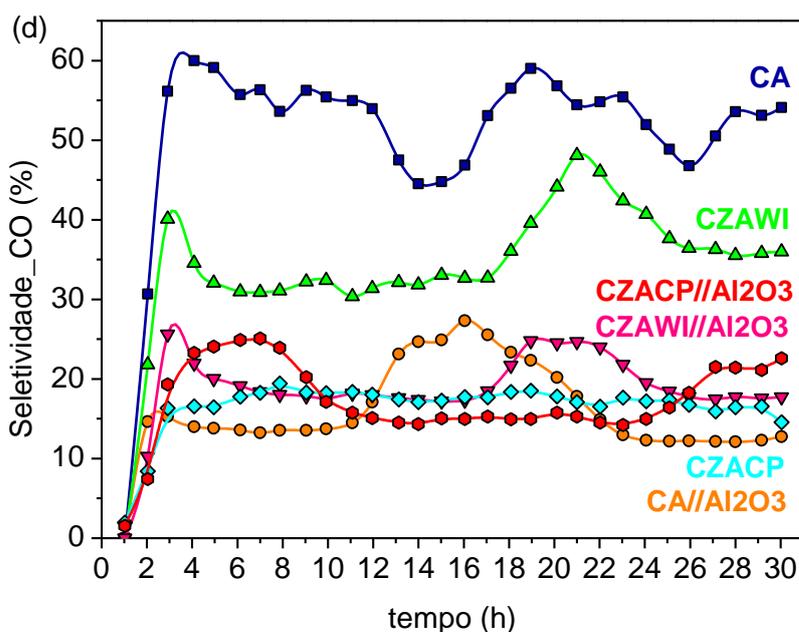
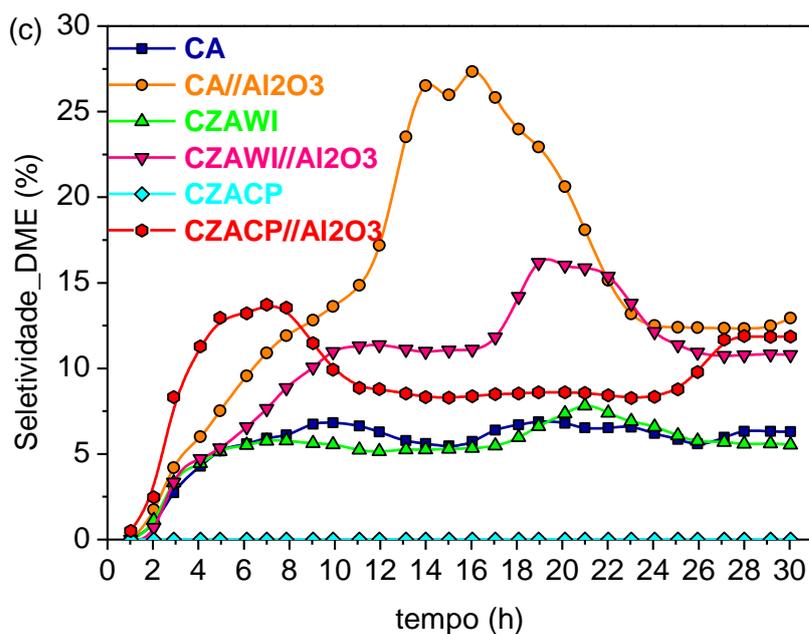
O catalisador CZACP comparado ao CZACP//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, diferente dos outros casos, não teve a formação de CO muito impactada, porém manteve a característica de diminuição com a presença da alumina.

Os perfis de concentração de metanol, DME e de monóxido de carbono para todos os catalisadores testados mostram que, independentemente do material, a produção de metanol é muito mais lenta do que a formação de DME e de CO. Isso indica que a reação de desidratação de metanol para formar DME e a reação RWGS que forma monóxido de carbono são mais rápidas em relação à reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>, sendo esta, portanto, a etapa determinante da taxa reacional.

A Figura 38 traz os dados de conversão de CO<sub>2</sub> e de seletividade dos produtos para os catalisadores comparados neste trabalho. É possível observar que para todos os materiais, a conversão de CO<sub>2</sub> apresenta intervalos que variam de uma tendência. Após 24 horas de reação, entretanto, não é mais possível observar variações significativas da conversão para todos os materiais.

Figura 38 – Conversão de CO<sub>2</sub> (a) e seletividade de metanol (b), DME (c) e monóxido de carbono (d) com o tempo para os diferentes catalisadores testados (P = 25 bar; T = 230 °C e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3)





Fonte: Autoria própria

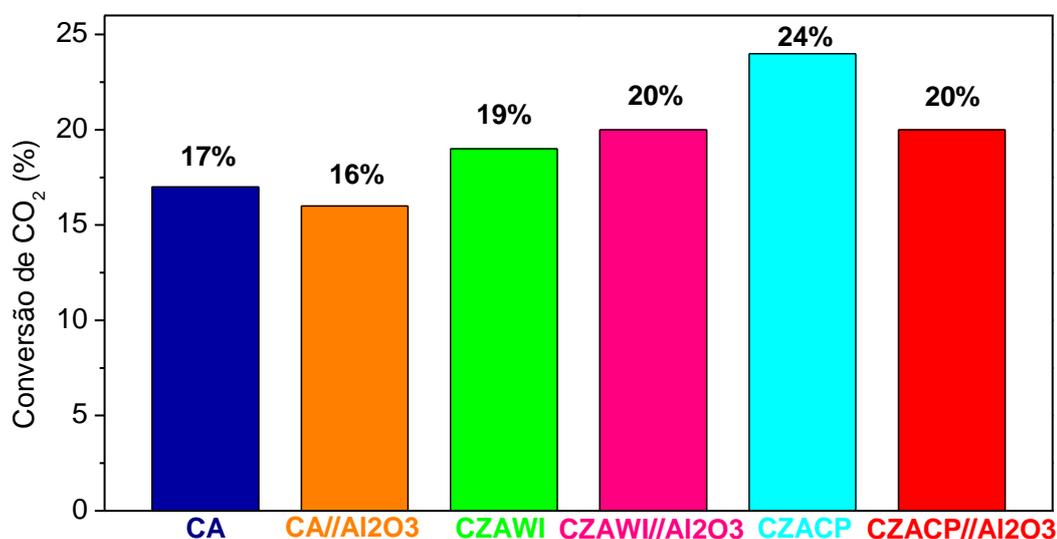
A seletividade para o metanol aumenta até atingir uma tendência constante após 20 horas de reação para todos os catalisadores, com exceção do CZACP//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o qual permanece com tendência de aumento mesmo após as 30 horas. Para os catalisadores CA//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e CZAWI//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a seletividade possui intervalos nítidos de alterações da tendência, porém de forma similar aos outros materiais, atinge uma estabilidade após decorrer aproximadamente 24 horas de reação.

Para o DME, as seletividades atingem valores constantes para CA e CZA ao passar cinco horas de reação, enquanto os materiais com alumina apresentam variações de seletividade mais significativas e só indicam estabilidade desse parâmetro após 24 horas de reação decorridas. Como já foi visto, com o material CZACP não possível detectar a produção de DME.

Quanto ao monóxido de carbono, os perfis de seletividade apresentam variações ao longo do tempo para todos os catalisadores. Essas variações podem estar relacionadas com a reação de desidratação de metanol, que ocorre em todos os casos. Apesar desses eventos, desde as primeiras horas de reação, já é possível ter noção da seletividade ao longo das 30 horas de reação.

A Figura 39 apresenta os valores de conversão de CO<sub>2</sub> para os produtos identificados na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> após 30 horas de reação, de modo a avaliar os materiais aplicados como catalisadores e comparar aos resultados da literatura.

Figura 39 – Conversão de CO<sub>2</sub> em condições estacionárias para diferentes catalisadores (P = 25 bar; T = 230 °C e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3)



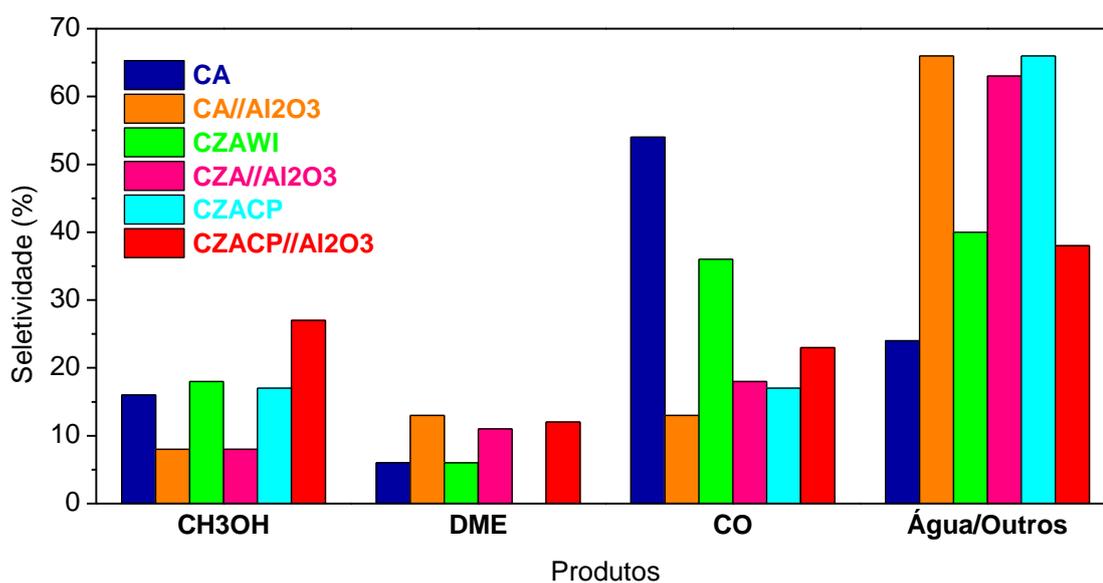
Fonte: Autoria própria

Os valores de conversão de CO<sub>2</sub> obtidos para os materiais avaliados ficaram entre 16 e 24%. É possível afirmar, ao observar os dados da Figura 39, que a utilização do material CZACP permitiu alcançar a maior conversão de CO<sub>2</sub>, porém ao ser misturado à alumina, a conversão diminuiu, mas ainda assim atingiu um valor comparável às melhores conversões reportadas na literatura. A Figura 39 evidencia também a superioridade de materiais que possuem zinco na sua composição. Como já foi discutido anteriormente, os materiais CZA

apresentaram desempenho interessante quanto à capacidade de adsorção dos reagentes utilizados na reação de hidrogenação de  $\text{CO}_2$ , motivo que pode estar relacionado ao desempenho destes materiais.

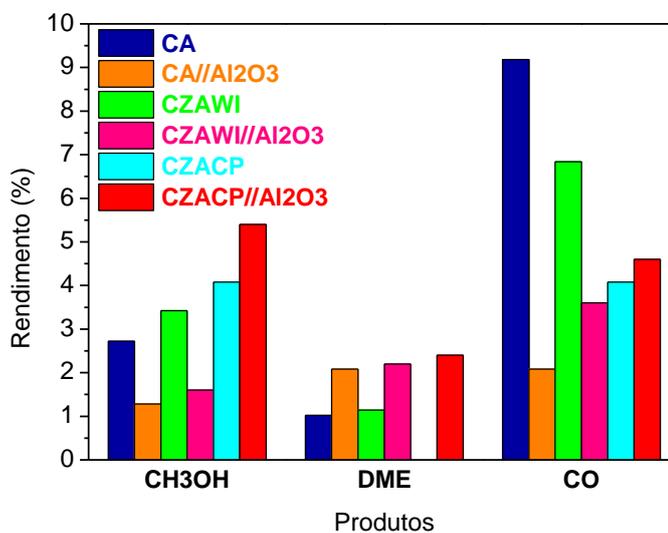
A Figura 40 apresenta a seletividade dos produtos formados para avaliar os materiais sob essa ótica em condições estacionárias. Os dados de rendimentos dos produtos são mostrados na Figura 41.

Figura 40 – Seletividade para os produtos em condições estacionárias para diferentes catalisadores (P = 25 bar; T = 230 °C e  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ )



Fonte: Autoria própria

Figura 41 – Rendimento dos produtos com diferentes catalisadores (P = 25 bar; T = 230 °C e  $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 3$ )



Fonte: Autoria própria

Para estas condições dos testes catalíticos, as seletividades entre metanol e DME têm comportamentos contrários e isso é esperado porque o metanol age como reagente para a formação de DME. Assim, quanto mais seletivo o catalisador for para o DME, menos ele será para o metanol.

A presença de um catalisador bifuncional (função metálica e função ácida) em condições de pressão e temperatura adequadas propicia a síntese de metanol e a sua sucessiva desidratação para formar DME. Do ponto de vista termodinâmico, a contínua desidratação do metanol desloca o equilíbrio no sentido de consumo do CO<sub>2</sub> e permite atingir maiores valores para a conversão de CO<sub>2</sub>. Por outro lado, a síntese direta de DME a partir de CO<sub>2</sub> forma uma quantidade de água que limita termodinamicamente a formação e desidratação do metanol. Essas distintas características afetam a atividade do catalisador. É possível observar a formação expressiva de água na Figura 40 para os catalisadores bifuncionais.

Neste estudo, o catalisador mais ativo foi o CZAWI//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que apresentou uma conversão de CO<sub>2</sub> de 20%. Com este catalisador foi obtido também o melhor rendimento para o DME. É interessante relacionar estes resultados com as isotermas de adsorção de CO<sub>2</sub> discutidas no tópico 4.2. Para a pressão parcial de CO<sub>2</sub> corresponde à pressão total sob a qual os testes catalíticos foram avaliados, o material com maior capacidade de CO<sub>2</sub> é o CZAWI. Este mesmo material mostrou também sua superioridade em relação à adsorção de hidrogênio. Essas características podem ter contribuído para ser possível atingir uma melhor performance da hidrogenação de CO<sub>2</sub> para formar metanol.

Os valores dos parâmetros obtidos neste estudo são comparáveis aos reportados na literatura para a síntese direta de DME. Para a mesma temperatura e razão molar de alimentação e pressão de 50 bar, An *et al.* (2008) obtiveram uma conversão de 19% e rendimentos de metanol e DME próximos de 3 e 9% ao aplicar o catalisador bifuncional CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>//HZSM-5.

Ateka *et al.* (2018) avaliaram o catalisador bifuncional CuO-ZnO-MnO/SAPO-18 e obtiveram conversão de 9% e rendimentos respectivos de metanol e DME de 4 e 7% a 250 °C e 30 bar. Neste trabalho, porém, a alimentação do reator possui CO em sua composição.

Naik *et al.* (2011) testaram um catalisador bifuncional CZA//Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e obtiveram conversão de CO<sub>2</sub> próximo a 20% e seletividades de 82, 15 e 3% para, respectivamente, monóxido de carbono, metanol e DME, sugerindo que o catalisador favoreceu a reação RWGS e não a de formação do metanol. O trabalho, porém, não contabilizou a formação de água ou outros produtos. Vale informar que a pressão nestes testes foi 50 bar, a velocidade espacial foi 3000 mL/g h e a temperatura foi 260 °C.

## 5 CONCLUSÕES

### 5.1 Considerações finais

O estudo avaliou o processo de hidrogenação de CO<sub>2</sub> e a análise dos resultados obtidos permitiu chegar às seguintes conclusões:

- A partir do sistema reacional projetado e desenvolvido, foi possível realizar testes catalíticos, de modo a avaliar o desempenho do processo de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para formar metanol e DME;
- As linhas de gases entre o reator e o sistema de análise por cromatografia devem possuir um controle de temperatura, de modo a garantir que os produtos não condensem e a seletividade e o rendimento não sejam erroneamente quantificados;
- Os materiais aplicados como catalisadores apresentaram estrutura, composição química e porosidade em concordância com as técnicas de preparação;
- O material comercial CA apresentou atividade comparável aos resultados obtidos na literatura para a formação de metanol nas condições estabelecidas. Para o DME, entretanto, não houve atividade significativa;
- A impregnação do material comercial com zinco alterou sua atividade para a formação de metanol e foi indiferente quanto à produção de DME.
- Os testes catalíticos com diferentes temperaturas para o catalisador comercial CA permitiram observar que a reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub> para formar metanol, mesmo atingindo altas conversões de equilíbrio a baixas temperaturas, necessita de temperaturas mínimas de 200 °C para obter uma taxa reacional adequada. Por outro lado, temperaturas próximas de 300 °C causam a desativação dos catalisadores específicos e se aproximam das condições limitadas pela termodinâmica, fato que restringe o processo a estreitas faixas de temperatura;
- Uma vez que a reação a altas temperaturas tem o inconveniente de favorecer a reação RWGS que consome o CO<sub>2</sub> e o H<sub>2</sub>, a saída para melhorar a produção de metanol e DME provavelmente é trabalhar em temperaturas mais baixas. Essa aplicação, porém, requer a otimização de projetos do reator e inovações como a remoção de água *in situ* e/ou o desenvolvimento de catalisadores de hidrogenação de CO<sub>2</sub> mais ativos a baixas temperaturas;

- Os testes para avaliação do efeito da pressão na reação permitiram observar uma relação com a capacidade de adsorção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.
- O aumento da razão de alimentação de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mostrou um efeito positivo na produção de metanol. Para uma aplicação industrial, portanto, devem ser consideradas vazões de reciclo de gás hidrogênio;
- Os dados transientes foram importantes para observar variações dos parâmetros avaliados com o tempo e garantir a ocorrência do estado estacionário;
- O desempenho dos catalisadores foi avaliado com base na conversão de CO<sub>2</sub>, seletividade e rendimento dos produtos, os quais indicaram que há uma relação com a capacidade de adsorção dos reagentes;
- Foi observada a dificuldade de utilizar o parâmetro de seletividade dos produtos de maneira a comparar os resultados entre estudos, seja para avaliar o efeito de alguma condição do processo ou dos materiais empregados como catalisadores. Isso ocorre porque há trabalhos reportados com diferentes maneiras de determinar a seletividade. Através deste estudo, ficou claro que o parâmetro de rendimento dos produtos pode ser mais adequado para avaliar as performances dos processos de hidrogenação de CO<sub>2</sub>;
- A aplicação de um catalisador bifuncional na reação favoreceu a formação de DME, no entanto o rendimento observado e de acordo com os estudos reportados, evidencia que ainda são necessários estudos no desenvolvimento ou modificações de materiais mais ativos para esse propósito;
- Os materiais que possuem zinco na sua composição demonstraram ter melhor desempenho na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>. Este fato parece estar associado ao comportamento de adsorção de CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> que são maiores em comparação aos materiais que não possuem zinco.

## 5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Como sugestões complementares para este estudo, propõe-se:

- Avaliar os catalisadores com base na interação deles com os produtos formados na reação de hidrogenação de CO<sub>2</sub>, metanol e DME;
- Avaliar a adição de metanol à corrente de alimentação para investigar especificamente o mecanismo de formação do DME a partir do metanol;

- Testar os materiais com melhores desempenhos em condições de temperaturas mais brandas para avaliar a influência nos parâmetros de avaliação;
- Desenvolver um estudo de desativação dos catalisadores com base na avaliação das propriedades antes e depois de serem aplicados nos testes catalíticos com diferentes tempos de reação;
- Testar o desempenho das reações com a adição de adsorventes de água ao leito catalítico;
- Avaliar diferentes materiais como catalisadores, tais como estruturas metalorgânicas (MOF) contendo cobre como metal.

## REFERÊNCIAS

ABOUL-FOTOUH, S. M. K. Production of dimethylether (DME) as a clean fuel using sonochemically prepared CuO and/or ZnO-modified  $\gamma$ -alumina catalysts. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 42, n. 3, p. 350-356, 2014.

ABU-DAHRIEH, J. *et al.* Activity and deactivation studies for direct dimethyl ether synthesis using CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with NH<sub>4</sub>ZSM-5, HZSM-5 or  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chemical Engineering Journal*, 203, p. 201-211, 2012.

ADNAN, M. A. *et al.* Comparative techno-economic and life-cycle assessment of power-to-methanol synthesis pathways. *Applied Energy*, 278, p. 115614, 2020.

AFSHAR TAROMI, A. *et al.* Green diesel production via continuous hydrotreatment of triglycerides over mesostructured  $\gamma$ -alumina supported NiMo/CoMo catalysts. *Fuel Processing Technology*, 171, p. 20-30, 2018.

AGUAYO, A. *et al.* Kinetic Modeling of Dimethyl Ether Synthesis in a Single Step on a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, p. 5522-5530, 2007.

AHOUARI, H. *et al.* Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over copper based catalysts. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 110, n. 1, p. 131-145, 2013.

AKARMAZYAN, S. S. *et al.* Methanol dehydration to dimethylether over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 145, p. 136-148, 2014.

ALVAREZ, A. *et al.* Challenges in the Greener Production of Formates/Formic Acid, Methanol, and DME by Heterogeneously Catalyzed CO<sub>2</sub> Hydrogenation Processes. *Chem Rev*, 117, n. 14, p. 9804-9838, Jul 26 2017.

AN, X. *et al.* A Cu/Zn/Al/Zr Fibrous Catalyst that is an Improved CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol Catalyst. *Catalysis Letters*, 118, n. 3-4, p. 264-269, 2007.

AN, X. *et al.* Dimethyl Ether Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation on a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 Bifunctional Catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, p. 6547–6554, 2008.

ARCOUMANIS, C. *et al.* The potential of di-methyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review. *Fuel*, 87, n. 7, p. 1014-1030, 2008.

**ARENA, F. *et al.* Latest Advances in the Catalytic Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol/Dimethylether. p. 103-130, 2014.**

**ASTHANA, S. *et al.* Direct synthesis of dimethyl ether from syngas over Cu-based catalysts: Enhanced selectivity in the presence of MgO. *Journal of Catalysis*, 334, p. 89-101, 2016.**

**ATEKA, A. *et al.* Capability of the Direct Dimethyl Ether Synthesis Process for the Conversion of Carbon Dioxide. *Applied Sciences*, 8, n. 5, p. 677, 2018.**

**ATEKA, A. *et al.* A comparative thermodynamic study on the CO<sub>2</sub> conversion in the synthesis of methanol and of DME. *Energy*, 120, p. 796-804, 2017.**

**ATILHAN, S. *et al.* Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 31, p. 100668, 2021.**

**ATSBHA, T. A. *et al.* A review on the catalytic conversion of CO<sub>2</sub> using H<sub>2</sub> for synthesis of CO, methanol, and hydrocarbons. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 44, p. 101413, 2021.**

**BADMAEV, S. D. *et al.* Hydrogen production by steam reforming of dimethoxymethane over bifunctional CuO-ZnO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, n. 40, p. 14052-14057, 2015.**

**BALTES, C. *et al.* Correlations between synthesis, precursor, and catalyst structure and activity of a large set of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis. *Journal of Catalysis*, 258, n. 2, p. 334-344, 2008.**

**BATTAGLIA, P. *et al.* Methanol synthesis through CO<sub>2</sub> capture and hydrogenation: Thermal integration, energy performance and techno-economic assessment. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 44, p. 101407, 2021.**

**BONURA, G. *et al.* DME production by CO<sub>2</sub> hydrogenation: Key factors affecting the behaviour of CuZnZr/ferrierite catalysts. *Catalysis Today*, 281, p. 337-344, 2017.**

**BONURA, G. *et al.* Hybrid Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/H-ZSM5 system for the direct synthesis of DME by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 140-141, p. 16-24, 2013.**

**BOWKER, M. Methanol Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *ChemCatChem*, 11, n. 17, p. 4238-4246, Sep 5 2019.**

BURTON, N. A. *et al.* Increasing the efficiency of hydrogen production from solar powered water electrolysis. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, p. 110255, 2021.

CABREJAS MANCHADO, M. *et al.* Adsorption of H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, and CO<sub>2</sub> on a  $\gamma$ -Alumina: Volumetric and Calorimetric Studies. *Langmuir*, 10, p. 685-691, 1994.

CATIZZONE, E. *et al.* From 1-D to 3-D zeolite structures: performance assessment in catalysis of vapour-phase methanol dehydration to DME. *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, p. 102-111, 2017a.

CATIZZONE, E. *et al.* CO<sub>2</sub> Recycling to Dimethyl Ether: State-of-the-Art and Perspectives. *Molecules*, 23, n. 1, p. 1-28, Dec 24 2017b.

CHANG, K. *et al.* Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over CuCeTiO catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 206, p. 704-711, 2017.

CHEN, C. *et al.* Synthesis of mesoporous Ni–La–Si mixed oxides for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> with a high H<sub>2</sub> selectivity. *Fuel Processing Technology*, 185, p. 56-67, 2019.

CHEN, W.-H. *et al.* One-step synthesis of dimethyl ether from the gas mixture containing CO<sub>2</sub> with high space velocity. *Applied Energy*, 98, p. 92-101, 2012.

CHINCHEN, G. C. *et al.* The activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalysts. *Applied Catalysis*, 25, p. 101 - 107, 1986.

CHONG, C. C. *et al.* Hydrogen production via CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over low-cost Ni/SBA-15 from silica-rich palm oil fuel ash (POFA) waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, n. 37, p. 20815-20825, 2019.

COM. Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the regions: A hydrogen strategy for a climate-neutral Europe. COMMISSION, E. 2020.

DAMANABI, A. T. *et al.* Potential of tri-reforming process and membrane technology for improving ammonia production and CO<sub>2</sub> reduction. *Sci Total Environ*, 664, p. 567-575, May 10 2019.

EREN, B. *et al.* Dissociative Carbon Dioxide Adsorption and Morphological Changes on Cu(100) and Cu(111) at Ambient Pressures. *J Am Chem Soc*, 138, n. 26, p. 8207-8211, Jul 6 2016.

EREÑA, J. *et al.* Direct Synthesis of Dimethyl Ether from (H<sub>2</sub>+CO) and (H<sub>2</sub>+CO<sub>2</sub>) Feeds. Effect of Feed Composition. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 3, 2005a.

EREÑA, J. *et al.* Effect of operating conditions on the synthesis of dimethyl ether over a CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NaHZSM-5 bifunctional catalyst. *Catalysis Today*, 107-108, p. 467-473, 2005b.

EREÑA, J. *et al.* Kinetic behaviour of catalysts with different CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metallic function compositions in DME steam reforming in a fluidized bed. *Applied Catalysis B: Environmental*, 142-143, p. 315-322, 2013.

FRUSTERI, F. *et al.* Stepwise tuning of metal-oxide and acid sites of CuZnZr-MFI hybrid catalysts for the direct DME synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176-177, p. 522-531, 2015a.

FRUSTERI, F. *et al.* Multifunctionality of Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub>/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO<sub>2</sub>-to-DME hydrogenation reaction. *Applied Catalysis B: Environmental*, 162, p. 57-65, 2015b.

FUJITANI, T. Enhancement of the Catalytic Performance and Active Site Clarification of Cu/ZnO Based Catalysts for Methanol Synthesis by CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 63, n. 2, p. 43-51, 2020.

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

GAO, W. *et al.* Dimethyl ether synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on La-modified CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 bifunctional catalysts. *Journal of Rare Earths*, 31, n. 5, p. 470-476, 2013.

GAYUBO, A. G. *et al.* Causes of deactivation of bifunctional catalysts made up of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and desilicated HZSM-5 zeolite in DME steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, 483, p. 76-84, 2014.

GE, Q. *et al.* Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether. *Applied Catalysis A: General*, 167, p. 23-30, 1998.

GHOSH, S. *et al.* Experimental and kinetic modeling studies of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation using In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 416, p. 129120, 2021.

GOTHE, M. L. *et al.* Selective CO<sub>2</sub> hydrogenation into methanol in a supercritical flow process. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 40, p. 101195, 2020.

GRABOW, L. C. *et al.* Mechanism of Methanol Synthesis on Cu through CO<sub>2</sub> and CO Hydrogenation. *ACS Catalysis*, 1, n. 4, p. 365-384, 2011.

HAN, Z. *et al.* Atomically dispersed Pt<sup>n+</sup> species as highly active sites in Pt/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 394, p. 236-244, 2021.

HOSSEINI, S. E. *et al.* Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: Promising green energy carrier for clean development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, p. 850-866, 2016.

HUANG, C. *et al.* CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol over Cu/ZnO plate model catalyst: Effects of reducing gas induced Cu nanoparticle morphology. *Chemical Engineering Journal*, 374, p. 221-230, 2019.

ISHAQ, H. *et al.* Comparative assessment of renewable energy-based hydrogen production methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 135, p. 110192, 2021.

IZBASSAROV, D. *et al.* A numerical performance study of a fixed-bed reactor for methanol synthesis by CO<sub>2</sub> hydrogenation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, n. 29, p. 15635-15648, 2021.

JIANG, X. *et al.* Bimetallic Pd–Cu catalysts for selective CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 170-171, p. 173-185, 2015.

JURKOVIĆ, D. L. *et al.* Effect of Copper-based Catalyst Support on Reverse Water-Gas Shift Reaction (RWGS) Activity for CO<sub>2</sub>

Reduction. *Chemical Engineering & Technology*, 40, n. 5, p. 973-980, 2017.

KATTEL, S. *et al.* Active sites for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts. *Science*, 355, p. 1296-1299, 2017.

KELMAN, R. *et al.* Can Brazil Become a Green Hydrogen Powerhouse? *Journal of Power and Energy Engineering*, 08, n. 11, p. 21-32, 2020.

KIM, J.-H. *et al.* Adsorption Equilibria of Water Vapor on Alumina, Zeolite 13X, and a Zeolite X/Activated Carbon Composite. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48, p. 137-141, 2003.

**KIM, M. Y. *et al.*** Combustion and emission characteristics of DME as an alternative fuel for compression ignition engines with a high pressure injection system. *Fuel*, 87, n. 12, p. 2779-2786, 2008.

**KIM, Y. *et al.*** Mechanism of the Surface Hydrogen Induced Conversion of CO<sub>2</sub> to Methanol at Cu(111) Step Sites. *ACS Catalysis*, 6, n. 2, p. 1037-1044, 2016.

**KUNKES, E. L. *et al.*** Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol and CO on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Is there a common intermediate or not? *Journal of Catalysis*, 328, p. 43-48, 2015.

**LARMIER, K. *et al.*** CO<sub>2</sub> -to-Methanol Hydrogenation on Zirconia-Supported Copper Nanoparticles: Reaction Intermediates and the Role of the Metal-Support Interface. *Angew Chem Int Ed Engl*, 56, n. 9, p. 2318-2323, Feb 20 2017.

**LI, A. *et al.*** Synthesis of dimethyl carbonate from methanol and CO<sub>2</sub> over Fe–Zr mixed oxides. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 19, p. 33-39, 2017.

**LI, J. *et al.*** Nanocrystal H[Fe, Al]ZSM-5 zeolites with different silica-alumina composition for conversion of dimethyl ether to gasoline. *Fuel Processing Technology*, 191, p. 104-110, 2019.

**LI, S. *et al.*** Hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol over Cu/AlCeO catalyst. *Catalysis Today*, 339, p. 352-361, 2020.

**LI, W. *et al.*** A short review of recent advances in CO<sub>2</sub> hydrogenation to hydrocarbons over heterogeneous catalysts. *RSC Advances*, 8, n. 14, p. 7651-7669, 2018.

**LI, X. *et al.*** Development of a direct methanol fuel cell stack fed with pure methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, n. 19, p. 14549-14556, 2012.

**LIU, C. *et al.*** Gallium nitride catalyzed the direct hydrogenation of carbon dioxide to dimethyl ether as primary product. *Nat Commun*, 12, n. 1, p. 2305, Apr 16 2021.

**LIU, L. *et al.*** Mechanistic study of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on Rh-doped Cu(111) surfaces. *Molecular Catalysis*, 466, p. 26-36, 2019.

**LIU, L. *et al.*** Theoretical study of methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on PdCu<sub>3</sub> (111) surface. *Applied Surface Science*, 451, p. 333-345, 2018.

**LIU, R.-w. *et al.*** Synthesis of Dimethyl Ether from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> Using a Cu–Fe–Zr/HZSM-5 Catalyst System. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, n. 47, p. 16648-16655, 2013.

**LUO, M.-F. *et al.* In situ XRD, Raman, and TPR studies of CuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239, n. 1-2, p. 243-248, 2005.**

**MA, Y. *et al.* A practical approach for the preparation of high activity Cu/ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalyst for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Applied Catalysis A: General*, 171, p. 45-55, 1998.**

**MAGOMEDOVA, M. *et al.* Dimethyl Ether to Olefins over Modified ZSM-5 Based Catalysts Stabilized by Hydrothermal Treatment. *Catalysts*, 9, n. 5, p. 485, 2019.**

**MAGZOUN, F. *et al.* Directly Printed Oxide/ZSM-5 Bifunctional Catalysts for Methanol Conversion to Dimethyl Ether with Exceptional Stability, Conversion, and Selectivity. *Energy & Fuels*, 35, n. 3, p. 2619-2629, 2021.**

**MARCHIONNA, M. *et al.* Fundamental investigations on di-methyl ether (DME) as LPG substitute or make-up for domestic uses. *Fuel Processing Technology*, 89, n. 12, p. 1255-1261, 2008.**

**MORADI, R. *et al.* Hydrogen storage and delivery: Review of the state of the art technologies and risk and reliability analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, n. 23, p. 12254-12269, 2019.**

**MOTA, N. *et al.* Direct Synthesis of Dimethyl Ether from CO<sub>2</sub>: Recent Advances in Bifunctional/Hybrid Catalytic Systems. *Catalysts*, 11, n. 4, p. 411, 2021.**

**NAIK, S. P. *et al.* Synthesis of DME from CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> gas mixture. *Chemical Engineering Journal*, 167, n. 1, p. 362-368, 2011.**

**NAKAMURA, J. *et al.* Methanol synthesis over a Zn-deposited copper model catalyst. *Catalysis Letters*, 31, p. 325-331, 1995.**

**NASCIMENTO, B. O. *et al.* Water adsorption in fresh and thermally aged zeolites: equilibrium and kinetics. *Adsorption*, 27, n. 7, p. 1043-1053, 2021.**

**OLAH, G. A. *et al.* Chemical Recycling of Carbon Dioxide to Methanol and Dimethyl Ether: From Greenhouse Gas to Renewable, Environmentally Carbon Neutral Fuels and Synthetic Hydrocarbons. *JOC Perspective*, 74, 2009.**

**PIRES, C. A. *et al.* Oxidation of phenol in aqueous solution with copper oxide catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pillared clay and TiO<sub>2</sub>: comparison of the performance and costs associated with each catalyst. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 32, n. 4, p. 837-848, 2015.**

QI, G.-X. *et al.* DME synthesis from carbon dioxide and hydrogen over Cu–Mo/HZSM-5. *Catalysis Letters*, 72, p. 121-124, 2001.

REN, H. *et al.* Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts modified by ZnO, ZrO<sub>2</sub> and MgO. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, p. 261-267, 2015.

REN, S. *et al.* Highly active and selective Cu-ZnO based catalyst for methanol and dimethyl ether synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Fuel*, 239, p. 1125-1133, 2019.

REN, Y. *et al.* Probing the Reaction Mechanism in CO<sub>2</sub> Hydrogenation on Bimetallic Ni/Cu(100) with Near-Ambient Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *ACS Appl Mater Interfaces*, 12, n. 2, p. 2548-2554, Jan 15 2020.

RIBEIRO, A. M. *et al.* Adsorption Equilibrium and Kinetics of Water Vapor on Different Adsorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47, p. 7019-7026, 2008.

ROWNAGHI, A. A. *et al.* Selective dehydration of methanol to dimethyl ether on ZSM-5 nanocrystals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 119-120, p. 56-61, 2012.

SAFARI, F. *et al.* A review and comparative evaluation of thermochemical water splitting cycles for hydrogen production. *Energy Conversion and Management*, 205, p. 112182, 2020.

SEMELSBERGER, T. A. *et al.* Generating hydrogen-rich fuel-cell feeds from dimethyl ether (DME) using Cu/Zn supported on various solid-acid substrates. *Applied Catalysis A: General*, 309, n. 2, p. 210-223, 2006.

SHIVA KUMAR, S. *et al.* Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review. *Materials Science for Energy Technologies*, 2, n. 3, p. 442-454, 2019.

SIERRA, I. *et al.* Regeneration of CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in the direct synthesis of dimethyl ether. *Applied Catalysis B: Environmental*, 94, n. 1-2, p. 108-116, 2010.

SIETSMA, J. R. A. *et al.* Application of ordered mesoporous materials as model supports to study catalyst preparation by impregnation and drying. 162, p. 95-102, 2006.

SONG, C. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO<sub>2</sub> for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing. *Catalysis Today*, 115, p. 2 - 32, 2006.

SUN, W. *et al.* Study of Thermodynamics and Experiment on Direct Synthesis of Dimethyl Carbonate from Carbon Dioxide and Methanol over Yttrium Oxide. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59, n. 10, p. 4281-4290, 2020.

SUWANNAPICHAT, Y. *et al.* Direct synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> hydrogenation over novel hybrid catalysts containing a Cu ZnO ZrO<sub>2</sub> catalyst admixed with WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effects of pore size of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support and W loading content. *Energy Conversion and Management*, 159, p. 20-29, 2018.

THOMMES, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87, n. 9-10, p. 1051-1069, 2015.

TOYIR, J. *et al.* Ga-promoted copper-based catalysts highly selective for methanol steam reforming to hydrogen; relation with the hydrogenation of CO<sub>2</sub> to methanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40, n. 34, p. 11261-11266, 2015.

VELAZQUEZ ABAD, A. *et al.* Green hydrogen characterisation initiatives: Definitions, standards, guarantees of origin, and challenges. *Energy Policy*, 138, p. 111300, 2020.

VISCARDI, R. *et al.* Effect of surface acidity on the catalytic activity and deactivation of supported sulfonic acids during dehydration of methanol to DME. *New Journal of Chemistry*, 44, n. 39, p. 16810-16820, 2020.

WAMBACH, J. *et al.* CO<sub>2</sub> hydrogenation over metal/zirconia catalysts. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, p. 5071 - 5080, 1999.

WANG, G. *et al.* Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation over CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub>-M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> catalysts (M=Cr, Mo and W). *International Journal of Hydrogen Energy*, 44, n. 8, p. 4197-4207, 2019.

WANG, S. *et al.* Dimethyl ether synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation over CuO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalysts. *Catalysis Communications*, 10, n. 10, p. 1367-1370, 2009.

WITOON, T. *et al.* Direct synthesis of dimethyl ether from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> over novel bifunctional catalysts containing CuO-ZnO-ZrO<sub>2</sub> catalyst admixed with WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 348, p. 713-722, 2018.

XABA, B. S. *et al.* The effect of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> adsorption strength and capacity on the performance of Ga and Zr modified Cu-Zn catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation to methanol. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, n. 1, p. 104834, 2021.

**YAN, N. *et al.* Transformation of CO<sub>2</sub> by using nanoscale metal catalysts: cases studies on the formation of formic acid and dimethylether. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 20, p. 86-92, 2018.**

**YANG, Y. *et al.* Fundamental studies of methanol synthesis from CO(2) hydrogenation on Cu(111), Cu clusters, and Cu/ZnO(0001). *Phys Chem Chem Phys*, 12, n. 33, p. 9909-9917, Sep 7 2010.**

**YANG, Y. *et al.* Mechanistic studies of methanol synthesis over Cu from CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O mixtures: The source of C in methanol and the role of water. *Journal of Catalysis*, 298, p. 10-17, 2013.**

**YARIPOUR, F. *et al.* Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts. *Catalysis Communications*, 6, n. 2, p. 147-152, 2005.**

**ZHANG, Y. *et al.* CO<sub>2</sub> hydrogenation to dimethyl ether over CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 prepared by combustion route. *RSC Adv.*, 4, n. 32, p. 16391-16396, 2014.**

**ZHAO, Y.-F. *et al.* Insight into methanol synthesis from CO<sub>2</sub> hydrogenation on Cu(111): Complex reaction network and the effects of H<sub>2</sub>O. *Journal of Catalysis*, 281, n. 2, p. 199-211, 2011.**

**ZHAO, Y. *et al.* Effects of ZrO<sub>2</sub> on the Performance of CuO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/HZSM-5 Catalyst for Dimethyl Ether Synthesis from CO<sub>2</sub> Hydrogenation. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 16, n. 4, p. 389-392, 2007.**