UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) PARA SÍNTESE DE METANOL E DIMETIL ÉTER UTILIZANDO CATALISADOR SÓLIDO BIFUNCIONAL

DAVI FIGUEIREDO DE CARVALHO

Rio de Janeiro, RJ-Brasil

Junho, 2018

DAVI FIGUEIREDO DE CARVALHO

HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) PARA SÍNTESE DE METANOL E DIMETIL ÉTER UTILIZANDO CATALISADOR SÓLIDO BIFUNCIONAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisitos parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

ORIENTADOR: Prof. DSc. Claudio José de Araújo Mota

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Junho, 2018

HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) PARA SÍNTESE DE METANOL E DIMETIL ÉTER UTILIZANDO CATALISADOR SÓLIDO BIFUNCIONAL

Davi Figueiredo de Carvalho

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

APROVADO POR:

Prof. DSc. Claudio José de Araújo Mota (Orientador)

Profª. Dsc. Mariana de Mattos Vieira Mello Souza

Profª. DSc. Michelle Jakeline Cunha Rezende

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Junho, 2018

Às pessoas mais importantes da minha vida, por tornar tudo possível:

À minha mãe, meu Pai, por sempre acreditarem em mim, e a minha namorada, Mona, e aos amigos do LARHCO, pela ajuda e compreensão.

RESUMO

CARVALHO, Davi Figueiredo de. **HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA DE DIÓXIDO DE CARBONO (CO_2) PARA SÍNTESE DE METANOL E DIMETIL ÉTER UTILIZANDO CATALISADOR SÓLIDO BIFUNCIONAL**. Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (mestrado em ciências em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Dimetil éter (DME) tem uso consolidado como propelente aerossol e é considerado um combustível limpo e promissor substituto do óleo diesel. É produto da desidratação do metanol sob catalisadores ácidos e pode ser produzido através da hidrogenação do dióxido de carbono fazendo uso de catalisadores bifuncionais. Este trabalho se concentrou na síntese, caracterização e avaliação catalítica de catalisadores a base de Cu.ZnO suportados em ɣ-alumina modificada, como componente ácido, no estudo da hidrogenação do dióxido de carbono para produção de metanol e dimetil éter. A modificação da ɣ-alumina foi realizada fazendo uso de solução aquosa $(NH_4)_2SiF_6$ para realçar sua propriedade ácida. Os catalisadores bifuncionais foram produzidos através da impregnação de Cu, Zn e Zr sobre o suporte. O uso do Zr como promotor foi investigado. Os suportes e catalisadores bifuncionais foram caracterizados através da fisissorção de N_2, fluorescência por raios X, dessorção à temperatura programada de n-butilamina, redução à temperatura programada e ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{29}Si. Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade catalítica automatizada, acoplada a um cromatógrafo a gás com detector por ionização em chama e detector de condutividade térmica, e realizado a 30 e 50 Bar e temperaturas de 270, 280 e 290 °C para a hidrogenação do dióxido de carbono; e de 270 a 300 °C a 50 Bar para desidratação de metanol a dimetil éter usando os suportes ácidos. A modificação da ɣ-alumina provocou a formação de sítios ácidos fortes e levou também a uma redução do número de sítios ácidos fracos, levando a uma diminuição na eficiência de desidratação quando comparada a ɣ-alumina pura. Metanol e dimetil éter foram produzidos através dos catalisadores bifuncionais e a melhor performance foi observada nos testes realizados na temperatura e pressão mais altas, entretanto com uma redução na seletividade a DME. A presença do Zr mostrou uma pequena diminuição na temperatura de redução na análise de redução à temperatura programada, porém sem nenhum efeito positivo na eficiência do catalisador. O catalisador 8CuZn apresentou a melhor atividade catalítica, com 24,9 % de conversão de CO_2 a 290°C ,50 Bar e WHSV= 0,23 h^{-1}.

Palavras chave: DIÓXIDO DE CARBONO, CO_2, HIDROGENAÇÃO, METANOL, DIMETIL ÉTER, DME, ALUMINA MODIFICADA.

ABSTRACT

CARVALHO, Davi Figueiredo de. **CATALYTIC HYDROGENATION OF CARBON DIOXIDE (CO_2) FOR METHANOL AND DIMETHYL ETHER PRODUCTION OVER BIFUNCTIONAL CATALYSTS**. Rio de Janeiro, 2018. Dissertação (mestrado em ciências em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Dimethyl ether (DME) is a known aerosol propellant and is a clean and promising alternative for diesel fuel. It is a product of methanol dehydration over acid catalysts and can also be produced through carbon dioxide hydrogenation by the use of bifunctional catalysts. This work focused on the synthesis, characterization and catalytic evaluation of Cu.ZnO-based catalysts supported on modified ɣ-alumina, as acidic material, to study the carbon dioxide hydrogenation to methanol and dimethyl ether. The ɣ-alumina modification was performed with $(NH_4)_2SiF_6$ aqueous solution to enhance its acids properties. The bifunctional catalysts were produced through impregnation of Cu, Zn and Zr over the supports. The use of Zr was investigated as promoter. Supports and bifunctional catalysts were characterized over N_2 physisorption, x-ray fluorescence, temperature-programmed desorption of n-butylamine, temperature-programmed reduction (TPR) e ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance. The catalytic tests were performed in an automated catalytic unit coupled to a gas chromatograph with a flame ionization detector and thermal conductivity detector and were done under 30 and 50 Bar at 270, 280 and 290 °C for CO_2 hydrogenation; and 270 to 300 °C and 50 Bar for evaluation of acidic supports on methanol dehydration to dimethyl ether. The ɣ-alumina modification led to the formation of strong acid sites and also reduced the number of weak sites, which led to a reduction of dehydration efficiency compared to pure ɣ-alumina. Methanol and dimethyl ether were produced over the bifunctional catalysts and the best performance was found at experiments performed at the highest temperature and pressure conditions, however with a reduction of DME selectivity. The presence of Zr shown a little temperature reduction at TPR analysis but exhibited no positive effect over catalyst performance. The 8CuZn catalyst showed the best performance with a 24.9 % conversion of CO_2 at 290 °C, 50 Bar and WHSV= 0.23 h^{-1}.

Keywords: CARBON DIOXIDE, CO_2, HYDROGENATION, METHANOL, DIMETHYL ETHER, DME, MODIFIED ALUMINA.

Sumário

1. Introdução 9

2. Objetivos 11

2.1. Objetivo Geral 11

2.2. Objetivos Específicos 11

3. Revisão bibliográfica 11

3.1. O CO_2 11

3.2. Fontes de emissão e produção 12

3.3. CO_2 e aquecimento global 13

3.4. Captura e armazenamento do CO_2 16

3.5. Do CO_2 à produtos químicos de alto valor agregado 19

3.6. Hidrogenação do CO_2 23

3.7. O metanol 26

3.8. Produção de metanol e catalisadores 28

3.9. O dimetil éter 38

3.10. Reações e considerações termodinâmicas 42

4. Materiais e métodos 47

4.1. Síntese de catalisadores 48

4.1.1. Modificação da alumina com $(NH_4)_2SiF_6$ 48

4.1.2. Preparo dos catalisadores bifuncionais via impregnação úmida 49

4.2. Caracterização dos catalisadores 50

4.2.1. Fluorescência de raios X (FRX) 51

4.2.2. Fisissorção de N_2 51

4.2.3. Redução à temperatura programada 53

4.2.4. Dessorção à temperatura programada de n-butilamina (TPD-nBut) 53

4.2.5. Ressonância magnética nuclear (RMN) 55

4.3. Testes Catalíticos 56

5. Resultados 58

5.1. Fluorescência de raios X (FRX) 58

5.2. Fisissorção de N_2 59

5.3. Redução à temperatura programada 62

5.4. Adsorção e dessorção termoprogramada de n-butilamina (TPD-n-But) 63

5.5. Ressonância Magnética Nuclear (^{29}Si e ^{27}Al) 64

5.6. Testes catalíticos 66

5.7. Avaliação dos suportes ácidos na desidratação de metanol a DME 66

5.8. Avaliação dos catalisadores bifuncionais na hidrogenação de CO_2 68

6. Conclusão 72

7. Sugestões para trabalhos futuros 74

8. Anexo 75

9. Referências bibliográficas 76

1. Introdução

Sobre o aquecimento global e o dióxido de carbono (CO_2), muito se há discutido ao longo das últimas décadas. O uso desenfreado de combustíveis fósseis acarretará em concentrações jamais vistas de CO_2 e com consequências climáticas graves que permanecerão muitos anos mesmo após a depleção ou fim do seu uso. Medidas políticas e alternativas tecnológicas devem surgir para atender esse problema que impacta sobre todo o planeta.

Como todo debate, neste também há o lado que se opõe aos ambientalistas. Seja porque descreditam os modelos que correlacionam o CO_2 com suas consequências ou porque acreditam que as metas político-ambientais são demasiadamente exageradas ou economicamente impraticáveis. Recentemente, em julho de 2017, o presidente americano Donald Trump anunciou a saída dos E.U.A. do Acordo de Paris. Isto tem deixado em alerta a comunidade científica e civil que anseia por um mundo mais consciente ambientalmente e que se preocupa com o futuro do planeta e das próximas gerações – o tratado assinado na capital francesa e ratificado por mais de 130 países tem como meta reduzir a poluição emitida por fábricas, veículos e desmatamento e, desta forma, limitar o aumento da temperatura do planeta.

O uso de carros elétricos ou híbridos é considerado o futuro dos automóveis "limpos", entretanto sua aplicação ainda esbarra em algumas limitações, como custo e reabastecimento. A Alemanha, por exemplo, estabeleceu uma meta de possuir 1 milhão de carros elétricos ou híbridos em 2020. Em 2016 o número destes era cerca de 200.000 unidades, quantidade ainda muito inferior à meta. "Da maneira com que as coisas estão no momento, nós não atingiremos a meta estabelecida. Mas da mesma forma que *smartphones* e artigos similares, estas tecnologias podem alavancar exponencialmente de forma repentina", disse a chanceler alemã Angela Merkel, em evento parlamentar em maio de 2017 (BLOOMBERG, 2017).

Uma estratégia para países emergentes como o Brasil, cuja eliminação dos motores de combustão interna seria mais lenta, seria o desenvolvimento de tecnologias que permitissem a utilização da frota de automóveis já existente com novas fontes energéticas mais limpas e renováveis, na medida em que crescem as exigências e preocupações ambientais.

Os combustíveis fósseis além de serem um bem escasso, e que se encontram na posse de apenas alguns países, vão se tornando cada vez mais caros, cuja utilização libera poluentes. Desta maneira, é necessário encontrar uma forma alternativa competitiva de produzir energia que possa vir a substituir os combustíveis fósseis. Esta alternativa pode estar no metanol e dimetil éter.

O conceito de "Economia do Metanol", criado por George Olah, sugere a criação de uma economia baseada em fontes energéticas a partir do metanol, como o dimetil éter, um promissor substituto do óleo diesel, com número de cetano superior, promovendo menor formação de fumaça, trepidação e menor emissão de NOx. O metanol pode ser utilizado na sua forma pura ou em misturas, assim como o etanol já é usado no Brasil. Neste modelo, Olah propõe a utilização do dióxido de carbono na obtenção de produtos energéticos através de um processo de hidrogenação. Para que o ciclo possa ser renovável, é preciso fazer uso de energias alternativas, como solar e eólica, tanto no processo de hidrogenação quanto na obtenção do H_2 utilizado (eletrólise da água). Seja a consciência ambiental crescente nos dias atuais ou a possibilidade de escassez de petróleo, por fatores econômicos ou geográficos, o mundo se prepara para uma escolha de matérias-primas alternativas, com ênfase em uma energia mais limpa.

Dentro deste contexto, esta dissertação foi concentrada no estudo de catalisadores que possibilitem a utilização do CO_2 e permitam sua hidrogenação a metanol, com desidratação à dimetil éter em uma única etapa, garantindo o caráter bifuncional. Foram desenvolvidos suportes através da modificação de alumina com $(NH_4)_2SiF_6$ para realçar suas propriedades ácidas e, posteriormente, impregnação com cobre e zinco. O efeito promotor do zircônio também foi investigado. O método via impregnação úmida foi escolhido pois, de acordo com SILVA (2016), os catalisadores apresentam melhor perfil de redutibilidade. Após desenvolvimento dos catalisadores, foram realizadas caracterizações texturais através da fisissorção de N_2, de seu perfil de redução, de propriedade ácida, composição e ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{29}Si para extrair informação dos catalisadores gerados e, por fim, os ensaios catalíticos foram realizados.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

Avaliar o uso de catalisadores bifuncionais na produção de metanol e dimetil éter a partir da hidrogenação de CO_2.

2.2. Objetivos Específicos

- Desenvolver suporte ácido de γ-Al_2O_3, modificado com $(NH_4)_2SiF_6$, para a adição de átomos de Si na estrutura, com formação de sítios ácidos de Brønsted;
- Desenvolver catalisadores bifuncionais a base de Cu.ZnO através do método de impregnação úmida e catalisadores a base de Cu.ZnO contendo Zr como promotor catalítico;
- Caracterizar os suportes ácidos e catalisadores;
- Avaliar desempenho catalítico dos catalisadores sintetizados na hidrogenação de CO_2 a metanol e dimetil éter.

3. Revisão bibliográfica

3.1. O CO_2

Discutir o papel da utilização do CO_2, para introduzi-lo como fonte de energia e insumos, exige uma breve análise das condições em que pode ser encontrado, da motivação pela qual seu uso vem sendo estimulado como recurso renovável e do cenário tecnológico que o envolve. Ao longo do trabalho será encontrada uma discussão baseada no CO_2, suas fontes de emissão, problemas associados ao acúmulo atmosférico, captura e armazenamento, além de processos em que é aplicado. O enfoque será dado na hidrogenação do CO_2.

3.2. Fontes de emissão e produção

O CO_2, ou dióxido de carbono, é um gás incolor e inodoro. É não-inflamável e de elevada estabilidade química além de ser atóxico (UIG, 2016).

Suas fontes naturais de emissões incluem vulcões, fontes hidrotermais, gêiseres e pode ainda ser liberado por rochas carbonáticas quando dissolvidas em água ou ácidos. O dióxido de carbono também está presente em águas subterrâneas, geleiras e oceanos. Do ponto de vista biológico, é também produzido através da metabolização de seres aeróbios, através do processo de respiração, bem como do decaimento de matéria orgânica por meio de processos fermentativos (IPCC, 2005).

O CO_2 também pode ser encontrado em grandes quantidades misturado ao óleo ou aprisionado em reservas de petróleo e gás natural. As reservas do pré-sal representam as maiores descobertas na indústria do petróleo das últimas décadas. Nestas reservas, os percentuais de CO_2 no gás produzido são elevados, conforme apresentado por LIMA (2016):

- campo de Lula: 10 a 20 %;
- campo de Sapinhoá: 15 a 20 %;
- campo de Búzios: 22 a 25 %;
- campo de Libra: 45 %;
- campo de Júpiter: 79 %.

Também são altas as razões gás-óleo, RGO, nas acumulações do pré-Sal. No caso de Libra, a RGO é superior a 400 m^3/m^3 $*^{CNTP}$ e no campo de Lula, RGO superior a 200m^3/m^3, o que implica numa grande produção de gás. Os altos teores de CO_2 representam um desafio à indústria petroleira, pois além de inviabilizar o uso direto do metano combustível, encontrar destinação adequada para o CO_2 também representa um desafio (LIMA, 2016).

Grandes quantidades de CO_2 são produzidas por indústrias cimenteiras e cerâmicas durante a calcinação do calcário; e na produção de magnésio a partir da dolomita (IPCC, 2005). O alto custo envolvido na captura de CO_2 em fontes diluídas (*e.g.* CO_2 atmosférico) ou distribuídas (*e.g.* automóveis, residências e pequenas unidades industriais) inviabilizam a recuperação e utilização deste CO_2 de maneira

competitiva e eficiente. Para contornar isto, a produção de CO_2 comercial requer que ele seja recuperado e purificado a partir de uma fonte relativamente concentrada do gás em questão, geralmente produzido como produto secundário de alguma grande planta de processo bioquímico (ARESTA, 2003).

As operações mais comuns para produção de CO_2 comercial são plantas industriais de produção de hidrogênio/gás de síntese, plantas de amônia (que consomem H_2), indústria do petróleo; e fermentações de grande volume. Cervejarias e usinas de etanol são as fontes mais promissoras para recuperação e aproveitamento de CO_2, junto com formações subterrâneas que contém grande quantidade de CO_2 aprisionado, constituem uma importante fonte deste gás (UIG, 2016).

3.3. CO_2 e aquecimento global

O CO_2 é um gás do efeito estufa que absorve e emite radiação infravermelha, sendo vital para o controle da temperatura terrestre. De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas criado pela ONU, mais conhecido pelo seu acrônimo IPCC (*Intergovernamental Panel for Climate Change*), o dióxido de carbono recebe mais atenção que os outros gases do efeito estufa (CH_4, N_2O e halocarbonetos) pois tem maior contribuição para o aquecimento global do que todos os outros gases combinados. Além disso, possui uma vida atmosférica mais longa. Após um pulso de CO_2 emitido na atmosfera, 40 % ainda permanecerá na Terra em 100 anos, 20 % após 1000 anos e 10 % após 10.000 anos. Esta longa vida atmosférica faz com que uma boa parcela do CO_2 emitido seja considerada praticamente irreversível sob uma perspectiva humana de tempo, a não ser que a remoção direta de CO_2 seja implementada (IPCC, 2014).

A Terra possui uma elevada capacidade de estabilização do CO_2 emitido. Cerca de 30 % é absorvido e acondicionado nos corpos d'água na forma de ácido carbônico, bicarbonatos e carbonatos (NOAA, 2017). A maior parte encontra-se na atmosfera, participando do ciclo do carbono, porém com ciclo mais lento do que no ambiente marinho. Apesar de tal capacidade auto regulatória, a velocidade de adição de CO_2 na atmosfera acontece a uma taxa muito superior à sua retirada, gerando acúmulo. A participação no ciclo do carbono faz com que pequenas variações do CO_2 sejam observadas ao longo das estações do ano, atingindo níveis máximos durante o inverno e

outono; e mínimo durante primavera e verão onde a atividade fotossintética é mais intensa.

Apesar das inúmeras fontes naturais de CO_2, as emissões de origem antropogênica são as principais responsáveis pelo acúmulo atmosférico. A queima de carvão mineral e combustíveis derivados do petróleo, seguidos de queimadas e desmatamentos, representam as principais fontes dessas emissões. A atividade humana emite 29 bilhões de toneladas por ano, enquanto os vulcões emitem de 0,2 a 0,3 bilhões de toneladas por ano. Dados de consumo de combustíveis e análise de isótopos de carbono ajudam a identificar e rastrear a sua origem (NOAA, 2014).

As concentrações atmosféricas de CO_2 aumentaram 40 % entre 1750 e 2011 (em 2013 as concentrações ultrapassaram 400 ppm pela primeira vez na história humana), representando um aumento de 0,85 °C na temperatura média da Terra. Metade das emissões relacionadas à atividade humana ocorreu nos últimos 40 anos. O CO_2 (e outros gases emitidos a partir da indústria e agricultura) aprisionam calor na atmosfera, portanto, não há dúvidas de que vivenciamos um aumento na temperatura média terrestre (UCS, 2018).

Apesar da possibilidade de erro nas quantificações e predições que possam existir, muitas outras observações evidenciam o aquecimento climático (NOAA, 2014):

- Aumento da temperatura média de águas superficiais;
- Aumento da temperatura atmosférica medida a partir de balões atmosféricos e satélites;
- Padrão de migração de aves;
- Florescência precoce na primavera;
- Migração de peixes para águas mais geladas e profundas;
- Derretimento acelerado de geleiras e desaparecimento de neve na primavera;
- Aumento do nível dos mares.

De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC), baseado em um relatório que investiga o impacto das emissões para diferentes cenários de crescimento populacional, o *Special Report on Emissions Scenarios* (SRES), é previsto um aumento de 0,2 °C por década até o final do século. Mesmo que as

concentrações de todos os gases de efeito estufa e aerossóis sejam mantidas constantes, a projeção indica o aumento de cerca de 0,1 °C por década (IPCC, 2007).

Na medida em que a concentração de CO_2 cresce, ocorre o aumento da quantidade dissolvida nos oceanos, reduzindo o seu pH. Os oceanos possuem pH levemente básico, devido a presença dos íons carbonato; durante a acidificação dos oceanos, esses são consumidos para formar íons bicarbonato. A Figura 1 mostra como a depleção dos íons carbonato afeta diretamente a vida marinha, ela impede ou reduz significativamente o crescimento e calcificação de corais e crustáceos (NOAA, 2017).

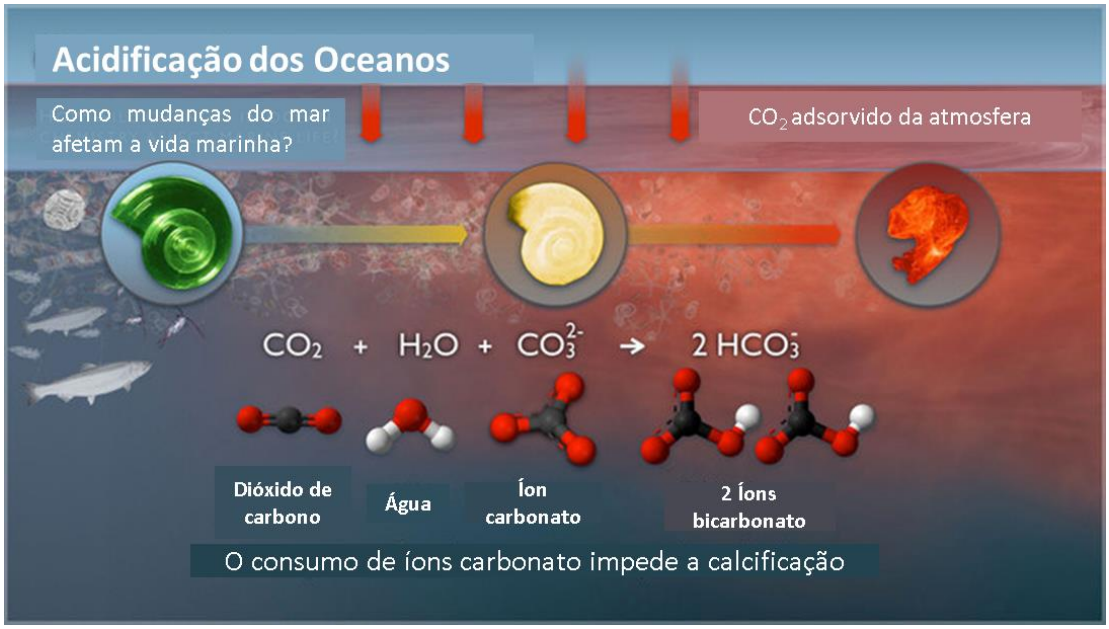


FIGURA 1: Processo de acidificação dos oceanos. O consumo de íons carbonatos impede a calcificação de corais e crustáceos. Adaptado de: NOAA (2017).

Da mesma maneira que o CO_2 emitido num passado distante contribui com as mudanças climáticas que estamos vivenciando, as emissões agora lançadas determinarão a qualidade da vida no planeta em um futuro não tão distante e, definitivamente, será vivenciado pelas próximas gerações.

Para amenizar os efeitos do aquecimento global, algumas estratégias devem ser tomadas para mitigar o CO_2 da atmosfera. Deve-se investir na integração energética, modernizando plantas e processos por tecnologias menos poluidoras e mais eficientes através de energia limpa e renovável, ser capaz de capturar e armazenar o CO_2

inevitavelmente produzido, transformá-lo em produtos de alto valor agregado, economicamente viáveis, para que assim possa atrair investimentos. A Figura 2 apresenta estratégias de mitigação do CO_2.

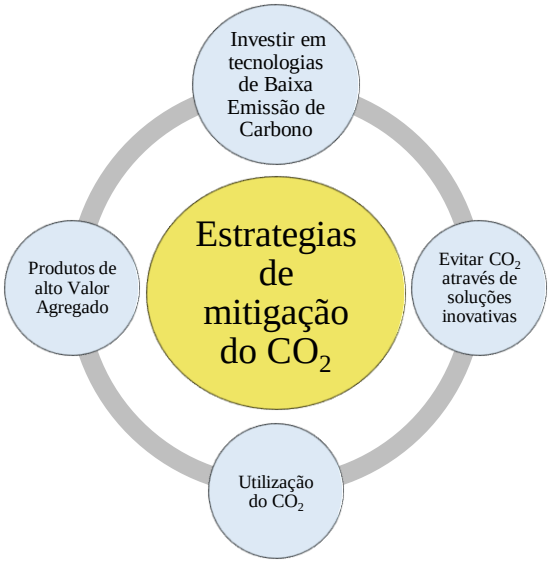


FIGURA 2: Estratégias de mitigação do CO_2

3.4. Captura e armazenamento do CO_2

Processos de remoção de CO_2 de uma corrente de gás, baseado em processos químicos ou físicos, vêm sendo aplicados em escala industrial por mais de 50 anos. Estes processos surgiram motivados pela necessidade de tratar gás natural até as especificações exigidas pelo mercado, com baixo teor de ácidos como o CO_2 e o H_2S, ou pela necessidade de condicionar gás de síntese oriundo da gaseificação de carvão mineral utilizado em outros processos químicos (RACKLEY, 2008).

Segundo o *Global CCS* (*Carbon Capture and Storage) Institute*, em 2015 existiam 14 projetos de grande escala de captura e armazenamento de carbono em operação, além de 8 em construção (2 no setor de energia). Destes 22 projetos, 11 dos 14 que se encontram em operação e 5 dos 8 que se encontram em construção utilizam o CO_2 para recuperação avançada de petróleo (EOR-*Enhaced Oil recovery*), enquanto o armazenamento em reservas salinas profundas são utilizadas em 6 dos 22 projetos, sendo 3 em construção. Em 2015, havia ainda mais 23 projetos em fase de planejamento. O atual portfólio é reflexo das políticas climáticas iniciadas na última década.

3.4.1. Captura

A captura do CO_2 pode ser realizada por 3 diferentes estratégias: pós-combustão, pré-combustão em usinas termoelétricas através da reforma a vapor; e com oxi-combustão. Este último processo elimina o nitrogênio dos gases emitidos da combustão utilizando como comburente uma fonte de oxigênio de maior pureza, normalmente misturado com o reciclo das emissões para controlar a temperatura do processo. Os produtos de combustão são basicamente CO_2 e H_2O. O conteúdo de CO_2 em um sistema de oxi-combustão, após condensação e remoção da água, pode variar de 80-98 % dependendo do combustível aplicado e do sistema utilizado (IPCC, 2005).

Dentre os métodos de captura existentes pode-se destacar: a absorção, adsorção, criogenia e sistemas de separação por membrana. O método baseado em absorção pode ainda ser separado em dois grupos: absorção química e absorção física. Na absorção química, acontece uma reação exotérmica entre o sorvente e o CO_2 e é realizado preferencialmente à baixas temperaturas. O processo reverso, "*Stripping*" ou regeneração, é realizado aquecendo a solução. Esses processos são realizados em torres recheadas, de pratos ou de pulverização. O processo é adequado para sistemas de pressões parciais de CO_2 mais reduzidas. São exemplos de sorventes químicos: alquilaminas (*e.g.* monoetanolamina (MEA), metildietilaminas (MDEA) e etc.); rochas calcárias úmidas, podendo estar combinadas com aminas; solução aquosa de amônia e hidróxido de sódio. Quanto mais exotérmica é a reação com o sorvente, maior é a quantidade de energia requerida para libertar o CO_2. Na absorção física, o processo é baseado no equilíbrio líquido-vapor, entre solvente e CO_2, através da lei de Henry em que, a uma dada temperatura, a quantidade de gás no solvente é proporcional à pressão parcial do gás em equilíbrio. São sorventes aplicados na absorção física: o metanol (processo Rectisol ®), propileno Glicol (processo Fluor®) e o éter dimetílico do polietilenoglicol (processo Selexol®) (ARESTA, 2003; RACKLEY, 2008).

Os processos de captura por adsorção e separação por membranas ainda se encontram em estágio desenvolvimento e estruturas metalo-orgânicas surgem como materiais promissores para adsorção de CO_2 (ARESTA, 2003; SUMIDA *et al*., 2012).

3.4.2. Armazenamento

Existem duas principais opções disponíveis para o armazenamento de CO_2: o armazenamento terrestre e o marinho.

A Figura 3 apresenta três principais opções para o armazenamento terrestre de CO_2: 1) o armazenamento em estruturas armazenamento em aquíferos salinos (não-potável), 2) em reservatórios de carvão profundos em que a exploração é inviável; ou ainda 3) em reservatórios de petróleo e gás (IEA, 2013). O uso destes, mesmo quando em produção ou em depleção, oferece vantagem econômica, pois a injeção de CO_2 pode aumentar a recuperação de petróleo além de inserir menos risco, uma vez que a própria presença de óleo e gás demonstra a capacidade de o reservatório alocar o CO_2 e garantir que pode ser mantida por considerável tempo geológico (RACKLEY, 2008).

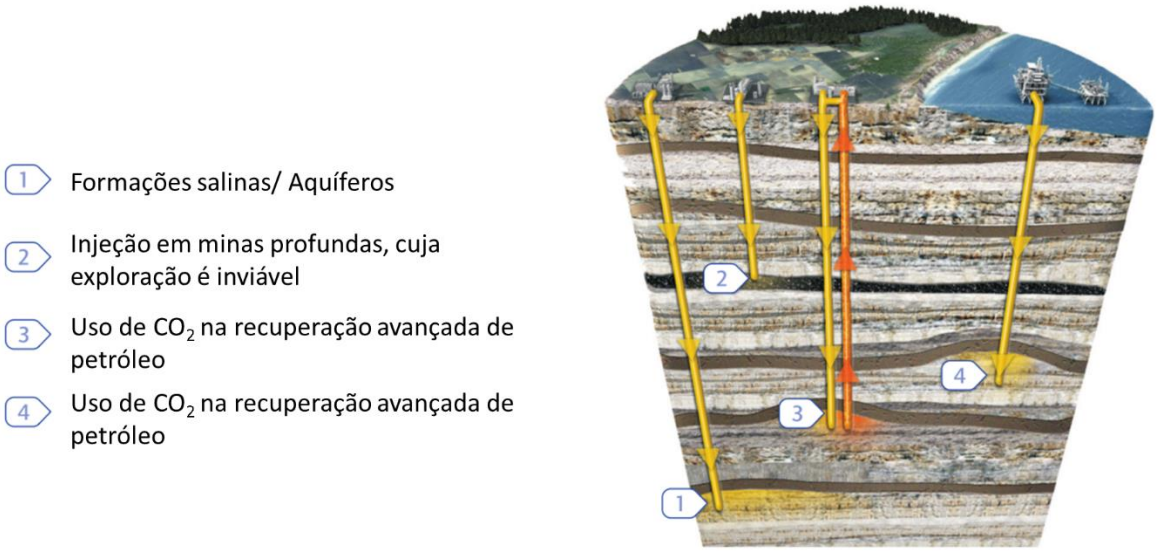


FIGURA 3: Estratégias para o armazenamento de CO_2 em estruturas geológicas (IEA, 2013).

Com um inventário de carbono 50 vezes maior que na atmosfera, oceanos são candidatos em potencial para armazenar dióxido de carbono capturado, desde que estocado em grandes profundidades para evitar rápida liberação.

O armazenamento é realizado através do bombeamento do gás ou fluído supercrítico a tal profundidade, que garanta a dispersão da pluma flutuante até que chegue à superfície. Essa dispersão pode ser gerada tanto por duto quanto por navios em movimento. Outra alternativa é armazenar o CO_2 na forma de lagos de fluídos

supercríticos em profundidades abaixo do ponto de flutuação do mesmo (~3.000 m) em uma tal localidade que a topologia permita, como apresentado na Figura 4. Bolsões do tipo já foram observados próximos a fontes hidrotermais (IPCC, 2005).

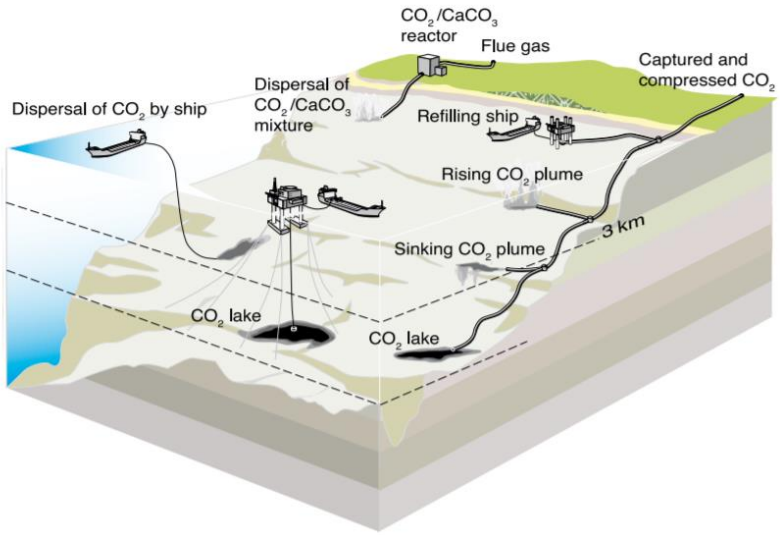


FIGURA 4: Ilustração de algumas estratégias para o armazenamento de CO_2 nos oceanos (IPCC, 2005).

A injeção em reservatórios de petróleo ou aquíferos é considerada a principal opção para aplicação comercial em armazenagem de CO_2 no momento. Essa opção oferece prévio conhecimento geológico da área em questão, tecnologias de injeção e monitoramento já desenvolvidas e que já vêm sendo usadas em larga escala pela indústria petrolífera (RACKLEY, 2008).

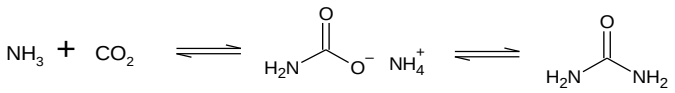
3.5. Do CO_2 à produtos químicos de alto valor agregado

De forma mais recente, a conversão de CO_2 em outros produtos vem recebendo cada vez mais atenção da comunidade científica, principalmente devido ao aquecimento global gerado por este gás e, segundo, pela possibilidade de ser transformado em produtos de alto valor agregado.

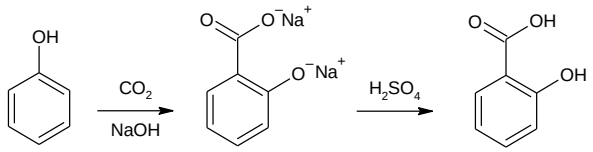
Dentre os usos já difundidos pela indústria pode-se destacar:

- Produção de Ureia – O processo Bosch-Meiser é constituído por duas reações e com conversão incompleta dos reagentes. A primeira consiste na formação do

carbamato de amônio e a segunda na conversão deste em ureia. A segunda reação é endotérmica enquanto a reação global é exotérmica. No processo, a temperatura aplicada para permitir a segunda reação (190 °C) desfavorece a primeira, que é compensada ao conduzir o processo sob alta pressão (ARESTA, 2003).



- <u>Produção de ácido salicílico</u> – Acontece através da reação Kolbe-Schimitt (Processo Kolbe) em que ocorre a carboxilação do fenol pelo CO_2 (100 atm; 125 °C) na presença de hidróxido de sódio, sendo o meio depois tratado com ácido sulfúrico para obtenção do ácido salicílico, precursor da aspirina, que é obtida pela reação do ácido salicílico com anidro acético na presença de ácido sulfúrico (XIAODING; MOULIJN, 1996).



- <u>Produção de carbonato de sódio (Soda/Barrilha)</u> – Desenvolvido pelo engenheiro químico belga, Ernest Solvay, em 1861. Consiste na produção de carbonato de sódio, utilizando NaCl (cloreto de sódio), NH_3 (amônia) e $CaCO_3$ (calcário/carbonato de cálcio). O processo ocorre em torre recheada ou de pratos. Na parte inferior, o CO_2 é liberado do carbonato de cálcio aquecido, ascendendo pela torre, e entra em contato com a salmoura, que já contem amônia, para formar bicarbonato de sódio e cloreto de amônio (SPEIGHT, 2002), de acordo com as reações a seguir:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

$$NaCl + NH_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl$$

Após separação física dos produtos, o bicarbonato é aquecido e o cloreto de amônio segue para recuperação da amônia.

$$2\ NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

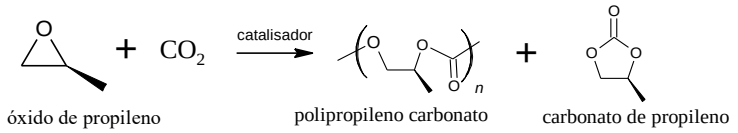
A regeneração é realizada com hidróxido de cálcio com o CaO produzido na etapa anterior.

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

$$Ca(OH)_2 + 2\ NH_4Cl \longrightarrow CaCl_2 + 2\ NH_3 + 2\ H_2O$$

- <u>Produção de policarbonatos</u> – A produção de policarbonatos alifáticos e carbonatos acontece sem a necessidade de fornecimento de energia (ocorre à temperatura ambiente). A produção desses carbonatos através do CO_2 pode acontecer sob duas rotas: a partir da carboxilação de epóxidos (óxido de propileno e óxido de ciclo-hexeno são os mais estudados); ou através do dimetil carbonato (DMC) (GANESH, 2013).

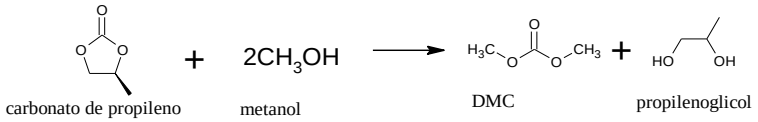
A carboxilação de epóxidos produz uma mistura de policarbonatos e ciclocarbonatos. Exemplo da carboxilação de óxido de propileno a seguir:



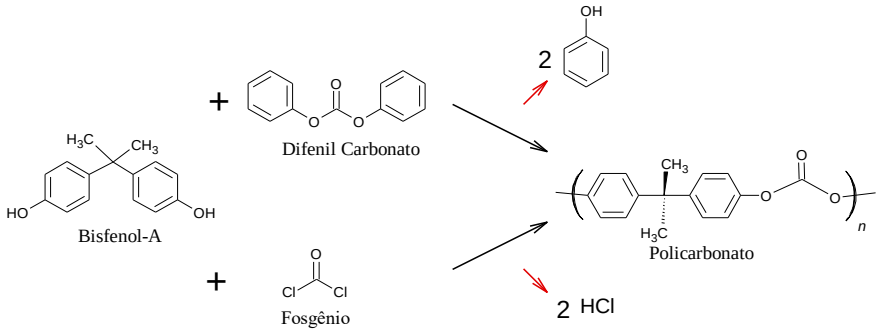
Policarbonatos alifáticos têm aplicação em produtos biodegradáveis e materiais biomédicos para liberação de drogas. Os policarbonatos alifáticos são ainda usados na fabricação de lubrificantes e elastômeros (GANESH, 2013).

O carbonato de propileno pode ainda ser convertido à DMC e propileno glicol. O DMC surge como substituto do fosgênio na produção de policarbonatos convencionais, que utilizam bisfenol-A e fosgênio, sendo este

último altamente tóxico, com iminente risco de morte sob curta exposição (FERREIRA, 2014).



Na rota DMC, este é convertido a DFC (Difenilcarbonato), obtido através da reação de transesterificação com fenol, que reage com Bisfenol-A na produção de policarbonato (ARESTA, 2003).



- Outras aplicações tradicionais do CO_2 incluem: uso na carbonatação e como conservante na indústria de alimentos e bebidas, controle de pH de efluentes, no desmolde e acabamento de peças plásticas e emborrachadas, gás propelente, em processos extrativos e na recuperação de petróleo. Uma série de outras reações e produtos é possível a partir do CO_2, como demonstrado na Figura 5 mostrando a diversidade de produtos obtidos a partir desse gás.

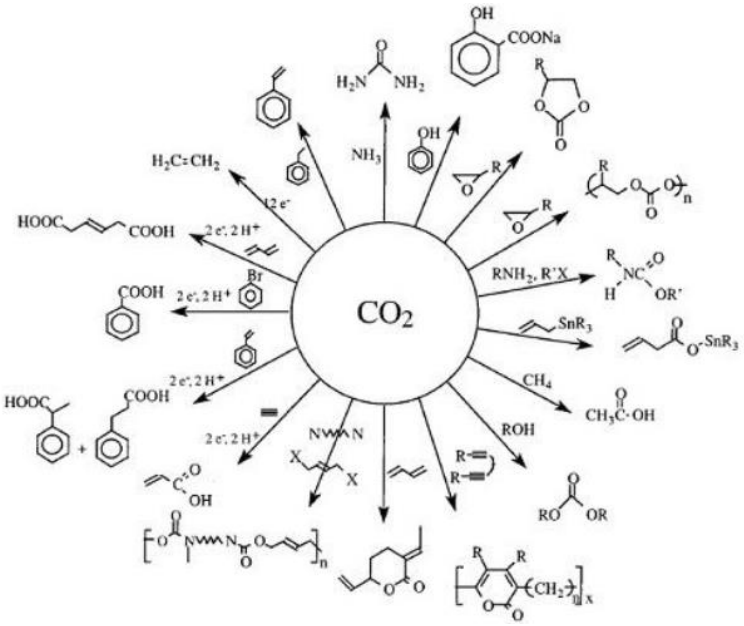


FIGURA 5: Transformações químicas do CO_2 (GANESH, 2013).

Muitos são os produtos que podem ser obtidos com o CO_2, entretanto uma grande quantidade de energia é requerida em função de sua baixa reatividade. Se a ativação do CO_2 estável é atingida apenas através da aplicação de energia termodinamicamente requerida, haveria um impulso do uso de CO_2 em grandes aplicações industriais (GANESH, 2013).

3.6. Hidrogenação do CO_2

Sabe-se que os combustíveis fósseis representam uma fonte não-renovável de energia. Uma outra fonte de carbono será necessária, o qual o CO_2 é particularmente atrativo, na medida que o uso dos combustíveis fosseis tendam a declinar ao longo do século XXI.

Muito vem sendo dito a respeito do hidrogênio e sobre o futuro da "economia do hidrogênio". Ao reagir com oxigênio, ocorre liberação de água e energia é produzida. O hidrogênio pode, portanto, ser considerado uma forma de armazenar energia (OLAH, 2003). Apesar do H_2 não ser um carreador tão bom de energia, suas propriedades fazem dele um ótimo intermediário químico. Além disso, o hidrogênio é um gás e explosivo; e requer o uso de equipamentos e materiais especiais e, ainda que sob muito cuidado, um vazamento pode implicar em sérios riscos.

O crescente aumento dos preços de energia, junto a possibilidade de depleção de hidrocarbonetos e o aquecimento global, faz do CO_2 um dos mais baratos e abundantes gases que contém carbono disponível. Assim, não é difícil imagina-lo como possível matéria prima para síntese de hidrocarbonetos e combustíveis.

A hidrogenação do CO_2 permite obter uma variedade de produtos com finalidades energéticas. XIAODING *e* MOULIJN (1996) realizaram cálculos termodinâmicos de uma série de reações envolvendo o CO_2 (Tabela 1). Muitas apresentam-se como exotérmicas, que parecem até surpreendentes devido a estabilidade do CO_2. Porém, poucas possuem $\Delta G < 0$. Ao analisar estes, percebe-se que, aparentemente, na sua maioria correspondem a reações de hidrogenação e com produtos contendo ligações C-O. A formação de água também contribui para ΔG favoráveis.

TABELA 1: Variações de entalpia e energia livre de Gibbs para reações envolvendo o CO_2. (XIADONG;MOULIJN 1996).

Reações	ΔH°(KJ/mol)	ΔG°(KJ/mol)
$CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow HCOOH(l)$	-31,0	+34,3
$CO_2(g) + 2H_2(g) \rightarrow HCHO(g) + H_2O(l)$	-11,7	+46,6
$CO_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow CH_3OH(l) + H_2O(l)$	-137,8	-10,7
$CO_2(g) + 4H_2(g) \rightarrow CH_4(g) + 2H_2O(l)$	-259,9	-132,4
$2CO_2(g) + H_2(g) \rightarrow (COOH)2(l)$	-39,3	+85,3
$2CO_2(g) + 6H_2(g) \rightarrow CH_3OCH_3(g) + 3H_2O(l)$	-264,9	-38,0
$CO_2(g) + H_2(g) + CH_3OH(l) \rightarrow HCOOCH_3(l) + H_2O(l)$	-31,8	+25,8
$CO_2(g) + H_2(g) + CH_3OH(l) \rightarrow CH_3COOH\ (l) + H_2O(l)$	-135,4	-63,6
$CO_2(g) + 3H_2(g) + CH_3OH(l) \rightarrow C_2H_5OH(l) + 2H_2O(l)$	-221,6	-88,9
$CO_2(g) + H_2(g) + NH_3(g) \rightarrow HCONH_2(l) + H_2O(l)$	-103,0	+7,2
$CO_2(g) + CH_4(g) \rightarrow CH_3COOH(l)$	-13,3	+58,1
$CO_2(g) + CH_4(g) + H_2(g) \rightarrow CH_3CHO(l) + H_2O(l)$	-14,6	+74,4
$CO_2(g) + CH_4(g) + 2H_2(g) \rightarrow (CH_3)_2CO(l) + H_2O(l)$	-70,5	+51,2
$CO_2(g) + C_2H_2(g) + H_2(g) \rightarrow CH_2{=}CHCOOH(l)$	-223,6	-115,0
$CO_2(g) + C_2H_4(g) \rightarrow CH_2{+}CHCOOH(l)$	-49,1	+26,2
$CO_2(g) + C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_5COOH(l)$	-166,6	-56,6
$CO_2(g) + C_2H_4(g) + 2H_2(g) \rightarrow C_2H_5CHO(l) + H_2O(l)$	-171,1	-44,4
$CO_2(g) + C_6H_6(l) \rightarrow C_6H_5COOH(l)$	-21,6	+30,5
$CO_2(g) + C_6H_5OH(l) \rightarrow m\text{-}C_6H_4(OH)COOH(l)$	-6,6	+46,9
$CO_2(g) + CH_2{=}CH_2(g) \rightarrow CH_2CH_2O(l) + CO(g)$	+152,9	+177,3
$CO_2(g) + C(s) \rightarrow 2CO(g)$	+172,6	+119,9
$3CO_2(g) + CH4(g) \rightarrow 4CO\ (g) + 2H_2O(l)$	+235,1	+209,2
$CO_2(g) + CH_4(g) \rightarrow 2CO(g) + 2H_2(g)$	+247,5	+170,8
$CO_2(g) + 2CH_4(g) \rightarrow C_2H_6(g) + CO(g) + H_2O(l)$	+58,8	+88,0
$2CO_2(g) + 2CH_4(g) \rightarrow C_2H_4(g) + 2CO(g) + 2H_2O(l)$	+189,7	+208,3
$CO_2(g) + C_2H_4(g) \rightarrow C_2H_4O(g) + CO(g)$	+178,0	+176,0

A Figura 6 mostra algumas possíveis rotas para a hidrogenação do CO_2. A qualidade e quantidade dos produtos obtidos podem ser controlados pela escolha de um catalisador apropriado. Dentre os produtos, estão o metano e hidrocarbonetos usados como combustível tipo diesel e gasolina, metanol, dimetil éter (DME) e ainda alcoóis superiores. Esses produtos podem ser armazenados em forma líquida e são compatíveis com a tecnologia e infraestrutura de transporte e armazenamento já existentes. São produtos que podem ser utilizados tanto na forma pura, em motores de combustão, quanto em misturas; e em células de combustível (SÁ, 2015). Então a longo prazo, é possível criar uma economia baseada no CO_2, onde será possível atingir um nível de reciclo de CO_2 utilizando-se de recursos renováveis, em analogia ao que a natureza já faz, porém de maneira intensificada e sendo capaz de controlar o tipo e qualidade dos produtos finais (AMPELLI; PERATHONER; CENTI, 2015).

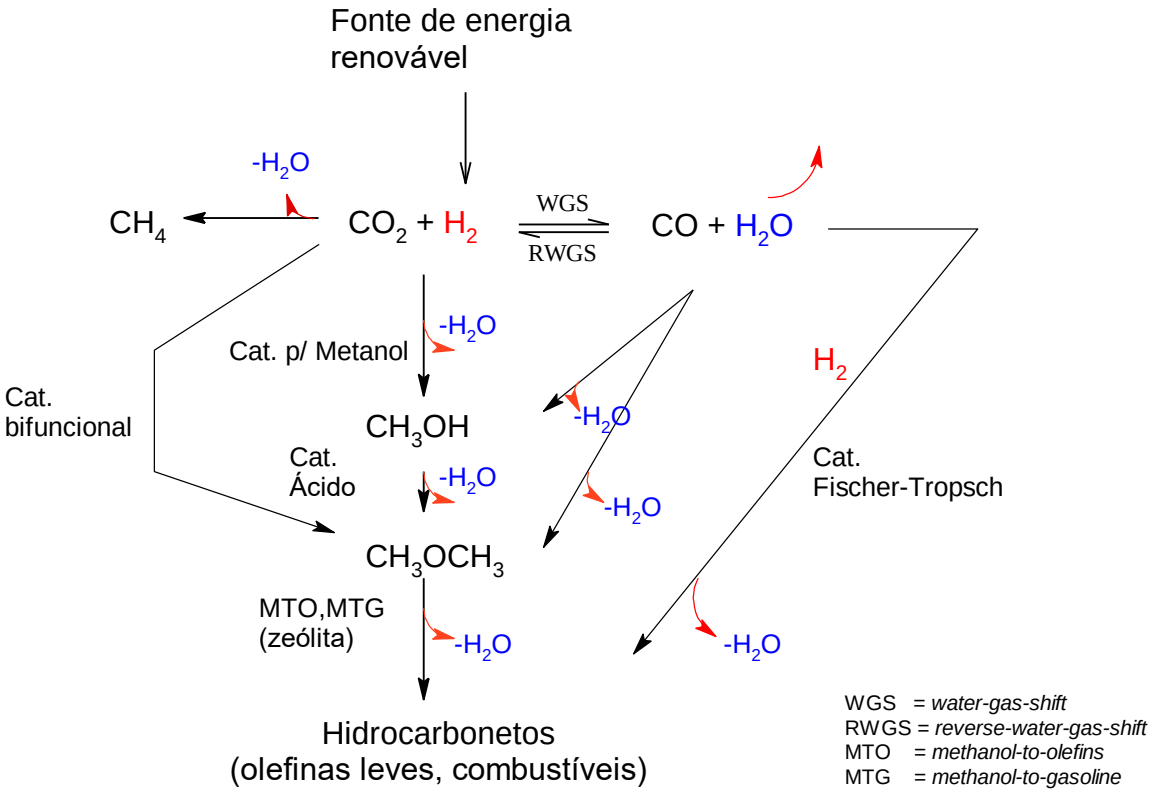


FIGURA 6: Possíveis rotas para a hidrogenação do CO_2. Adaptado de: AMPELLI; PERATHONER; CENTI, (2015).

Também é imprescindível avaliar a fonte do H_2 que será utilizado na hidrogenação, pois o H_2 convencional é produzido a partir do gás de síntese, que consome energia, além de produzir CO_2, não produzindo qualquer efeito mitigativo. Para completar o conceito de combustível renovável, limpo, é importante que tanto nos processos de obtenção do H_2, quanto nos produtos de hidrogenação, seja aplicada energia oriunda de fontes renováveis.

A rota através do metanol, em comparação com as outras rotas, tem a vantagem de ser um processo tecnológico menos complexo (tecnologia difundida), com alta seletividade e flexibilidade de uso, sendo capaz de abastecer diferentes mercados: de produtos químicos, transporte e geração de energia sendo, portanto, considerada uma estratégia promissora para o uso do CO_2. George A Olah propõe que devemos mudar de uma economia baseada no petróleo deva mudar para uma nova economia: "a economia do metanol" (OLAH *et al.*, 2009).

3.7. O metanol

O metanol (álcool metílico), o mais simples álcool existente, é um líquido volátil, incolor, biodegradável, altamente polar, inflamável e tóxico, com odor característico que é mais leve e adocicado que o etanol. É encontrado na forma líquida, com ponto de ebulição a 64,7 °C e fusão de -97 °C (nível do mar) e é miscível em água e na maioria dos solventes orgânicos.

O metanol é uma das *commodities* mais comercializadas globalmente com mais de 90 plantas de metanol espalhadas pelo mundo e capacidade instalada de cerca de 110 milhões de toneladas/ano (138 bilhões de litros). Sua demanda atingiu 70 milhões de toneladas em 2015 (87 bilhões de litros), motivada, principalmente, para aplicações energéticas emergentes, que somam 40 % do consumo de metanol (METHANOL INSTITUTE, 2018). Recentemente, a capacidade e produção tem se expandido consideravelmente com novas plantas na América do Sul, China e Oriente Médio. Este último baseado ao acesso abundante de suprimento de metano.

Até o presente momento, o metanol é produzido quase que exclusivamente a partir de gás de síntese ($CO/H_2/CO_2$), obtido através da reforma a vapor. Entretanto, metanol renovável, ou seja, produzido a partir de fontes e energia renovável, já vem

sendo produzido na Islândia pela *Carbon Recycling Internacional*, com CO_2 oriundo de plantas geotérmicas e H_2 via eletrólise. No Canadá, pela Enerkem, a partir de rejeitos sólidos e na Holanda, pela BioMCN, que converte biogás em metanol (METHANOL INSTITUTE, 2018).

O metanol além de ser uma molécula plataforma, ou seja, pode ser utilizada para construção de outras moléculas orgânicas, é utilizado em rotas de diferentes produtos com as mais distintas utilizações. Na Figura 7 é possível observar algumas destas aplicações. O formaldeído é utilizado para obtenção de diferentes resinas; o ácido acético em tintas e adesivos; tereftalato de dimetila para produção de plástico reciclável como PET; o clorometano como gás refrigerante e intermediário na produção de silicone. O uso direto do metanol em misturas ou puro é bastante estudado e é utilizado em determinadas provas de automobilismo por não produzir fumaça e melhorar a visibilidade em caso de acidente. O metanol apresenta octanagem superior à gasolina (n° de octanagem= 133), porém, com densidade energética 50 % inferior. É um reagente mais eficiente para a produção de biodiesel. Usos para o futuro incluem a produção de DME, potencial substituto do diesel; produção de olefinas (eteno e propeno) via MTO (*methanol-to-olefins*); e de gasolina via MTG (*methanol-to-gasoline*), além da possibilidade de seu uso em células a combustível.

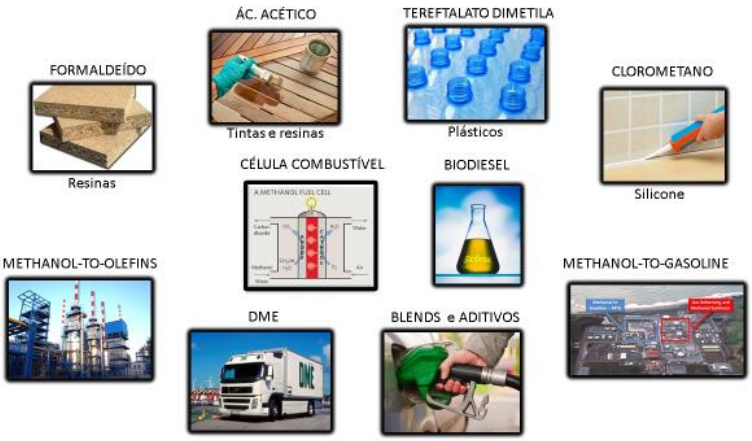


FIGURA 7- Aplicações do metanol.

Dentre estes produtos, o ácido acético e o formaldeído apresentam-se como os principais produtos químicos produzidos a partir do metanol. O formaldeído apresenta uso mais significativo, com um terço da demanda mundial de metanol, usado para a produção de derivados como o etileno glicol, acetaldeído, ésteres de celulose,

revestimentos de proteção e adesivo, tratamento de papéis e tecidos. O ácido acético entra em aproximadamente 10 % da demanda mundial, produzindo plásticos, fibras de poliéster, tintas e adesivos. Nos EUA, cerca de 80 % de todo ácido acético produzido é oriundo do metanol (MELLO, 2017; CHENG; KUNG, 1994).

A indústria do metanol é muito mais que empresas de pequeno ou grande porte - que produzem metanol a partir de uma gama de matérias-primas (carvão, gás natural, biomassa e ainda CO_2), ela também é composta por milhares de distribuidores, inovadores de tecnologia (institutos de pesquisa, produtores *downstream* e produtores de serviço (CHENG; KUNG, 1994).

3.8. Produção de metanol e catalisadores

No seu processo de embalsamento, os egípcios antigos usavam uma mistura de substâncias, incluindo o metanol, que era obtido a partir da pirólise da madeira. A substância foi isolada somente em 1661 por Robert Boyle, irlandês, obtido a partir da destilação da madeira de um arbusto do gênero *Boxus* e foi assim chamado de "*Spirit of Box".* De forma independente, Justus Von Liebig e J. B. A. Dumas determinaram a composição química do metanol, como resultado, em 1835, o termo "metil" foi introduzido na química (CHENG; KUNG, 1994; OLAH, 2003).

Comercialmente, o primeiro processo para a produção de metanol foi a destilação destrutiva da madeira, motivo pelo qual era conhecido como "álcool de madeira". A madeira surgiu como matéria prima em cerca de 1830 e perdurou por cerca de 100 anos. Em 1923 o processo para a fabricação sintética de metanol foi posto em operação comercial pela *Badisch Anilin-und-Soda-Fabrik* (BASF) na Alemanha, mesma empresa que anos antes havia desenvolvido e implementado a produção de amônia através do N_2 (CHENG; KUNG, 1994; SHARAFUTDINOV *et al.*, 2013). O processo era baseado na conversão em gás de síntese a partir de carvão mineral utilizando catalisadores de ZnO/Cr_2O_3 sob altas pressões (250-300 Bar) e elevada temperatura (acima de 450 °C). Por essa mesma época, surgiram os primeiros catalisadores a base de Cu.ZnO, porém não possuíam a mesma resistência ao envenenamento por impurezas (Cl e S), presentes no gás de síntese. A partir de 1930, todos os catalisadores utilizados

industrialmente, por exemplo pela BASF, Du Pont, Montedison e ICI, eram baseados em oxido de zinco estabilizado por óxido de cromo (LLOYD, 2013).

Somente por volta de 1960, após o desenvolvimento de tecnologias para eliminação de impurezas, um novo processo pode ser desenvolvido: a *Imperial Chemical Industries* finalmente desenvolveu um novo processo à baixa pressão (35-55 Bar, 200-300 °C) baseada em catalisadores de Cu.ZnO e o único aplicado em escala industrial (SHARAFUTDINOV *et al.*, 2013). Obviamente com aperfeiçoamentos, que incluem a melhoria dos processos de produção do catalisador e adição de promotores que são capazes de aumentar a seletividade e prolongar a vida-útil do catalisador.

A Figura 8 apresenta de forma simplificada as condições de processo, moderno e clássico, aplicados na produção de metanol, a partir do CO.

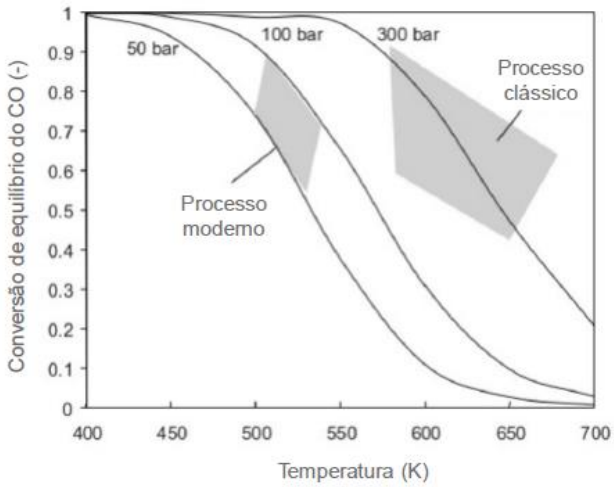


FIGURA 8: Equilíbrio de conversão para os processos de produção de metanol a partir de mistura H_2/CO 2:1. (MELLO, 2017).

Os catalisadores para produção de metanol à baixa pressão comercialmente encontrados são baseados, principalmente, em cobre, óxido de zinco e alumina. Os catalisadores produzidos pela ICI (agora *Johnson Matthey*), *Südchemie*, *Haldor Topsøe*, *BASF* e outras empresas são compostos de 50-70 % CuO, 20-50 % de ZnO e 5-20 % de Al_2O_3. Os catalisadores em seu estado oxidado são enviados em *pellets* cilíndricos (Figura 9) de 4 a 6 mm com área superficial de 60-100 m^2/g. Os catalisadores produzidos neste formato, com o auxílio de aglutinantes, permitem resistência mecânica necessária para suportar a pressão em leitos catalíticos de grande altura sem impedir o

fluxo dos reagentes e produtos e distribuição de calor. Os catalisadores são reduzidos *in-situ* utilizando hidrogênio diluído e temperaturas variando entre 190-240 °C, reduzindo completamente o óxido de cobre dispersado na matriz ZnO/Al_2O_3 (KUNKES *et al*., 2015).

FIGURA 9: Catalisadores comerciais. (LLOYD, 2013).

Catalisadores típicos $Cu.ZnO/Al_2O_3$ têm um tempo de vida de cerca de 2 anos. Um terço da perda de atividade ocorre nas primeiras 1000 h de operação. A perda de atividade é compensada com o aumento da temperatura. A desativação ocorre através da sinterização do Cu, ou envenenamento por impurezas. Altas pressões parciais de H_2O, associada a misturas ricas em CO_2 são também relacionados ao crescimento da partícula de Cu. A presença de vapor d'água promove sinterização, reduzindo a área total de cobre disponível, além de inibir a reação, possivelmente devido a adsorção competitiva nos sítio ativos (KUNG, 1992). Enxofre é um veneno em potencial para catalisadores de Cu. O óxido de zinco do catalisador, entretanto, oferece alguma proteção contra envenenamento por enxofre, reagindo irreversivelmente (KUNKES; BEHRENS, 2013), de acordo com a equação a seguir:

$$ZnO + H_2S \longrightarrow ZnS + H_2O$$

O sítio metálico de Cu é aceito como sendo o componente ativo para a formação do metanol no processo de hidrogenação do CO/CO_2, enquanto a alumina atua como promotora estrutural, melhorando a estabilidade e diminuindo a desativação do catalisador. Para o caso de catalisadores para DME, a alumina atua também como sítio ácido. O óxido de zinco (ZnO) é utilizado principalmente para aumentar a dispersão dos sítios de Cu. Porém, também gera efeito sinérgico junto ao Cu. A explicação para tal

fato ainda é repleta por controvérsias, pois os modelos gerados para observar o fenômeno diferem na microestrutura e composição dos catalisadores industriais. Três são as sugestões citadas por SÁ (2015). Na primeira, pesquisadores sugerem que vacâncias de oxigênio no ZnO, em interação com o átomo de Cu, são ativas na síntese de metanol. Um segundo sugere que o papel especial do ZnO seria o "*SpillOver*" reverso de H_2. E o terceiro sugere que a superfície da liga Cu-Zn gerada seja ativa para a formação do metanol.

Sabe-se que o ZnO produz efeito sinérgico com Cu e é alvo de investigação de muitos pesquisadores. Entretanto, as teorias e modelos gerados que possam explicar o papel do óxido de zinco nos catalisadores não podem representar com exatidão o comportamento de catalisadores industriais.

LUNKENBEIN *et al*. (2015) realizaram um trabalho com diferentes técnicas de microscopia eletrônica de transmissão em catalisadores de composição similar aos usados industrialmente. No trabalho, observou-se formação de uma forte interação metal-suporte, a partir da formação de uma camada de óxido sobre uma partícula de Cu. Essa interação é iniciada através da redução parcial do óxido de suporte e pode ser expressa através de mudanças eletrônicas ou morfológicas. Quando as mudanças são eletrônicas, elétrons são transferidos para a interface metálica (barreira de Schottky); quando morfológicas, um aumento de adesão é observado dependendo da afinidade de molhagem (*wetting affinity*) do óxido (HANSEN *et al*., 2002, *apud* LUNKENBEIN *et al*., 2015). No caso de um óxido com mobilidade, ocorre migração de partículas parcialmente reduzidas do óxido de zinco sobre a partícula metálica de cobre. Essas possibilidades não são mutuamente exclusivas, podendo acontecer simultaneamente ou de forma combinada, com mudanças estruturais ou perturbação eletrônica (BELTON, 1984; RESASCO , 1983, *apud* LUNKENBEIN *et al*., 2015).

Lunkenbein *et al*. (2015) observaram a formação de uma camada metaestável de óxido parcialmente reduzido sobre a superfície metálica (Figura 10A). Essa camada é formada por várias estruturas planas sobrepostas sobre as outras, análogo ao grafite (Figura 10B). Na Figura 10C é ilustrado o catalisador $Cu.ZnO/Al_2O_3$ após redução. Os autores evidenciam, portanto, a possibilidade da sobreposição de camadas, levados pela formação de espécies reduzidas ZnOx, que atuassem como co-catalisadores na produção de metanol e que se baseiam em mudanças na superfícies e em energia interfacial (LUNKENBEIN *et al*., 2015), de acordo com o apresentado na Figura 10.

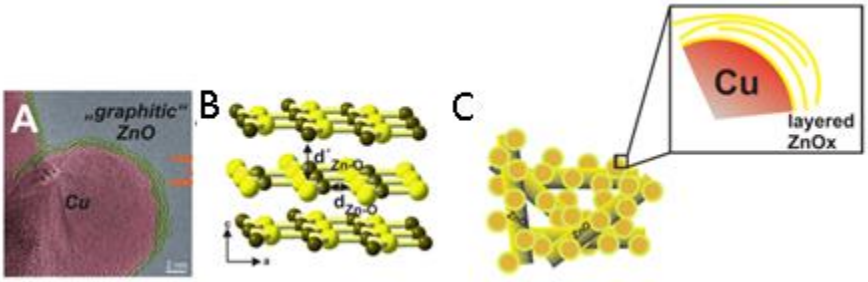


FIGURA 10: Formação de sobreposição de camada de óxido ZnOx sobre partícula de Cu. (A) representação da formação de camada de óxido análogo sobre superfície de Cu. A cor amarela indica o ZnOx "tipo grafite" e o vermelho,Cu. (B) Esquema de camada de ZnO_x análogo ao grafite. (C) Esquema de catalisador $Cu.ZnO/Al_2O_3$. Al_2O_3 na forma de bastões amarelos, Cu-Vermelho, ZnO_x-amarelo. (LUNKENBEIN *et al*., 2015).

GRUNWALDT *et al.* (2000), ao realizar investigação mais profunda do efeito sinérgico do ZnO, submeteram um catalisador de Cu.ZnO sob gás de síntese com diferentes potenciais de redução (adição de água para meio mais oxidante ou maior teor de CO, para meio mais redutor). Os pesquisadores realizaram análise *in-situ*, utilizando-se de técnicas de absorção e difração de raios X, em um capilar de quartzo. Os resultados indicaram que a forma da partícula de Cu pode mudar de forma reversível, dependendo das condições de reação expostas, passando de um formato mais esférico para uma estrutura mais plana e de maior área superficial quando submetido a condições mais redutoras. Sob tais condições, observaram ainda uma maior produção de metanol. No estudo foi observado um maior efeito de "molhagem" da superfície de ZnO pela partícula de Cu, além da migração de partículas reduzidas Zn sobre a superfície, análogo ao observado por Lunkenbein *et al.*, e também a formação de liga Zn-Cu na medida em que se aumentam as condições redutoras. Entretanto, sob condições de reação a cerca de 220 °C, não é esperada a formação da liga. A formação de tal liga é esperada sob condições de redução mais intensas, com temperaturas não inferiores a 300 °C. As mesmas observações não foram obtidas para catalisadores de Cu/SiO_2. As observações de Grundwaldt *et al.* (2000) estão apresentadas na Figura 11.

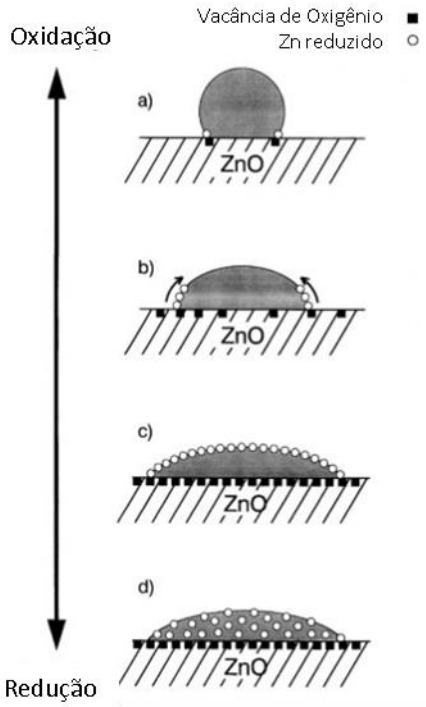


FIGURA 11: Modelo esquemático para o efeito de molhagem das partículas de Cu em um suporte de Zn, formação de liga na superfície e no interior da partícula. (a) partícula arredondada em meio mais oxidante; (b)particula em formato de disco em meio mais redutor; (c) formação de liga Cu-Zn na superfície; (d) formação de liga ao longo de partícula sob condições redutoras ainda mais severas. (GRUNWALDT *et al*., 2000)

Mudanças na morfologia das partículas também foram observadas por HANSEN *et al*. (2002). No seu trabalho, ficam evidentes as mudanças da forma para os diferentes meios redutores, como apresentado na Figura 12. As imagens foram obtidas através de microscopia eletrônica de transmissão após tratamento durante 1 h a 220 °C. Nas Figuras 12A e 12B foram obtidas imagens e diagrama de Wulff para tratamento com H_2 a 1,5 mBar. Nas Figuras 12C e 12D, com uma mistura H_2 e H_2O 3:1 e P= 1,5 mBar (meio mais oxidante). E nas Figuras 12E e 12F, H_2= 95 % e CO= 5 % (meio mais redutor) a 5mBar.

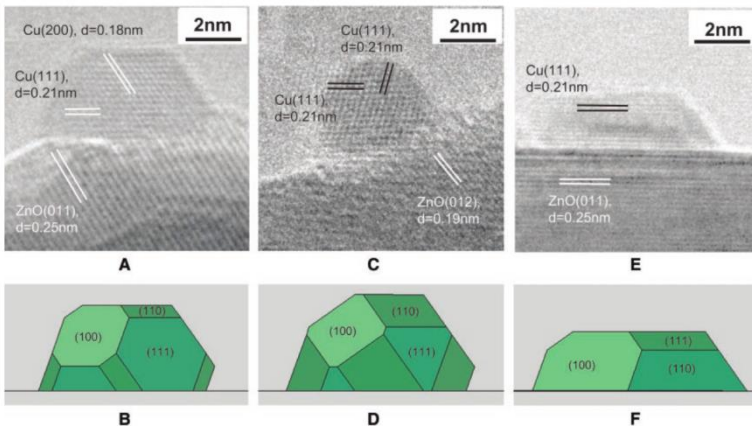


FIGURA 12: Imagens de microscopia e estruturas de Wulff representando nano cristais de Cu sob diferentes condições redutoras. Em A e B foram obtidos para tratamento com H_2 a 1,5 mBar. C e D, com uma mistura H_2 e H_2O 3:1 e P=1,5mBar(meio mais oxidante). E e F, H_2=95% e CO=5%(meio mais redutor) a 5mbar. (HANSEN *et al*., 2002).

Já BEHRENS *et al*.(2012) realizaram cálculos através do uso do funcional da densidade (*DFT*, do inglês *Density Functional Theory*), teoria mecânico quântica usada para resolver sistemas de muitos corpos, por exemplo, cálculos da energia de ionização e análise da teoria de bandas. A teoria demonstra a princípio a densidade eletrônica contém toda a informação que pode ser obtida da função de onda de muitos elétrons. Behrens et al. (2012) realizaram o cálculo de energia de Gibbs para o CO_2 e intermediários até o metanol (Figura 13B). Para isso, partiram de diferentes modelos de estrutura do Cu: Cu (111) representa uma superfície ideal sem defeitos; Cu (211) utilizada para modelar o sistema com defeitos e CuZn (211), modelo representando uma estrutura de Cu com defeitos e parcialmente substituídos por Zn, formando a liga. Os modelos estão apresentados na Figura 13A. Os cálculos demonstraram que ao formar a liga, ocorreu redução das barreiras energéticas envolvidas na síntese do metanol (em vermelho), demonstrando o efeito sinérgico via formação de liga CuZn.

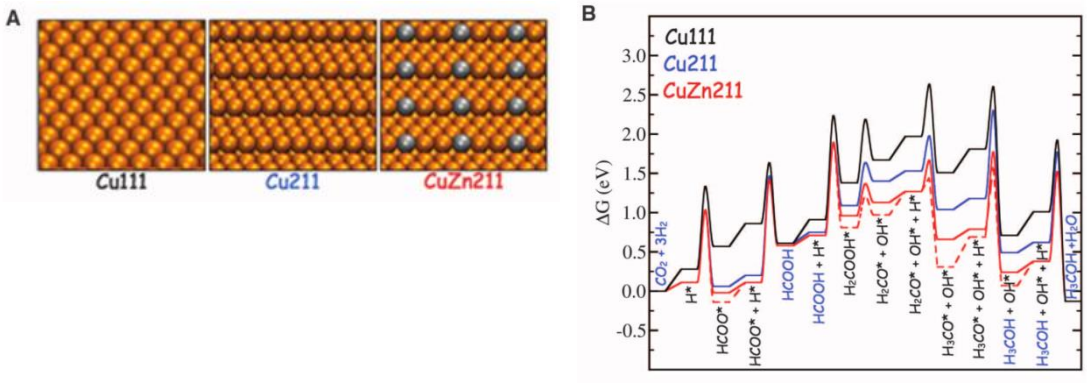


FIGURA 13: (A) Vista em perspectiva das facetas cristalinas Cu(111), Cu(211) e CuZn(211); (B) Energia livre de Gibbs obtidos a partir de cálculos DFT sob as diferentes superfícies partindo dos reagente CO_2/H_2 1:3, passando pelos intermediários até os produtos finais: metanol e água. (BEHRENS *et al*., 2012).

A formação de liga Cu-Zn, através da incorporação de átomos de Zn sobre uma partícula de Cu, junto com a formação de camada parcialmente reduzida, é aqui simplificada pelas equações e esquema apresentados na Figura 14. O ZnO pode ser reduzido parcialmente ou totalmente, para a formação da liga, tanto pelo CO ou H_2. O esquema busca sintetizar os modelos apresentados, demonstrando as mudanças que possam vir a surgir em catalisador Cu.ZnO ao experimentar diferentes potenciais de redução/oxidação.

$$ZnO + CO \rightleftharpoons ZnO_x + CO_2$$

$$ZnO + H_2 \rightleftharpoons ZnO_x + H_2O$$

$$ZnO + Cu + CO + H_2 \rightleftharpoons Zn\text{-}Cu + CO_2 + H_2O$$

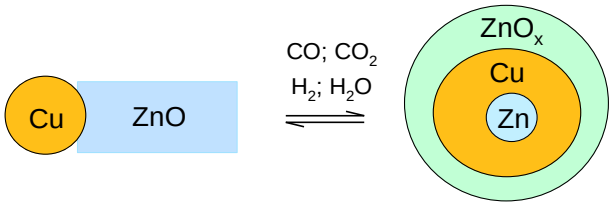


FIGURA 14: Esquema da formação de liga Cu-Zn e camada parcialmente oxidada de Zn. Adaptado de KULD *et al* .(2016).

Apesar de tanto debate a respeito do papel do ZnO nos catalisadores de Cu.ZnO, o real mecanismo e natureza do sítio ativo não é totalmente estabelecido. Logo, não se sabe dizer com exatidão se é a sobreposição de uma camada de ZnO_x sobre as partículas

de Cu, ou se é a mudança na morfologia que propicia um aumento de área ou ainda se é a liga Zn-Cu formada responsável pela atividade do catalisador. Ou até mesmo a combinação entre elas.

Arena *et al.* (2008) estudaram a hidrogenação de CO_2 a metanol sobre o catalisador Cu.ZnO/ZrO_2 e propuseram um mecanismo bifuncional para esta reação, onde dois centros ativos estariam envolvidos nesse processo catalítico. Desta forma, a adsorção e dissociação do hidrogênio ocorreriam nos sítios de Cu^0, enquanto a adsorção de CO_2, para a formação de formiato sobre os sítios de ZrO_2. O hidrogênio atômico seria transferido da superfície do Cu^0 para a superfície de ZrO_2, via *spillover*, hidrogenando as espécies de carbono até a formação do metanol (ARENA, 2008, *apud* Silva,2016). A Figura 15 ilustra o mecanismo proposto por Arena *et al.* (2008).

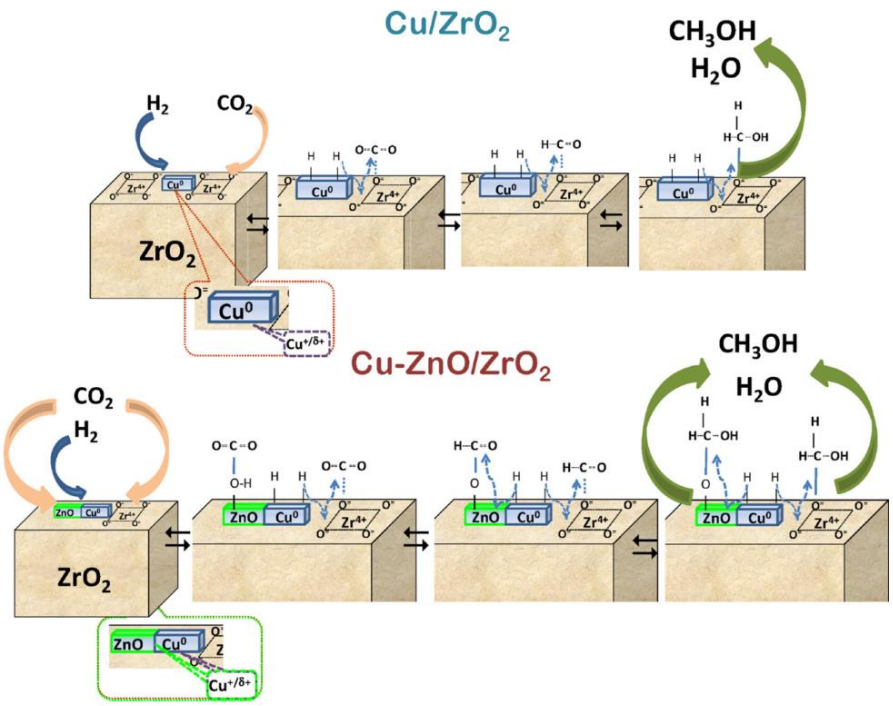


FIGURA 15: Mecanismo proposto para hidrogenação de CO_2 sobre os catalisadores Cu/ZrO_2 e Cu.ZnO/ZrO_2 (ARENA *et al*., 2008).

Baseado em evidências mecânico/cinéticas, resultados experimentais levam a inferir que o efeito promotor, tanto do ZrO_2 quanto do ZnO, surge da elevada afinidade com o CO_2, que é percebido pelo aumento da disponibilidade do intermediário formiato na superfície (ARENA *et al*, 2008).

Arena *et al.* (2008) citam que foi observado menor redução de funcionalidade por envenenamento de sítios ativos por água (em função do forte caráter hidrofílico do ZnO e alumina) nos catalisadores que continham ZrO_2 como promotor. O ZrO_2 tem ainda capacidade de promover a dispersão e estabilidade das partículas de Cu, assim como o ZnO (WANG *et al*., 2011).

A atividade catalítica do Cu é influenciada pela escolha do suporte (BARTLEY, 1988; KLIER, 1982; ROBINSON, 1991). A atividade desse mesmo metal sobre diferentes suportes estão apresentados em ordem: $ZnO>ZrO_2>Al_2O_3>TiO_2>SiO_2$ (WAMBACH; BAIKER; WOKAUN, 1999).

O *Fundamental and applied catalysis: Handbook of Industrial Catalysts* (LLOYD, 2013) apresenta uma tabela (Tabela 2), indicando os catalisadores industriais que fizeram parte do cenário do metanol e seus fornecedores.

TABELA 2: Empresas e catalisadores envolvidos na síntese de metanol (LLOYD, 2013).

Empresa	Catalisador Comercial	Referência
ICI	$CuO.ZnO.Al_2O_3$	DOS 2302658 London (1973)
Lurgi	$CuO.ZnO.Cr_2O_3$	German Pat 1300917 (1969)
CCI	$CuO.ZnO.Al_2O_3$	DOS 1956007 Louisville (1969)
Mitsubishi	$CuO.ZnO.Cr_2O_3$	DOS 2165378 Tokyo (1971)
Topsøe	$CuO.ZnO.Cr_2O_3$	
BASF	$CuO.ZnO.Al_2O_3$	DOS 2056612 Frankfurt (1970)
	$CuO.ZnO.MnO_2.Cr_2O_3$	DOS 1930003 (1969)
	$CuO.ZnO.MnO_2.Al_2O_3.Cr_2O_3$	DOS 2026165 (1970)
	$CuO.ZnO.MnO_2.Al_2O_3$	DOS 2026182 (1970)

3.9. O dimetil éter

O dimetil éter é o mais simples dos éteres com propriedades físicas similares às do GLP (propano e butano). Possui odor etéreo e durante a queima, produz chama azulada e é incapaz de formar peróxidos na sua forma pura ou em formulações aerossóis (AZIZI *et al*., 2014).

Muitos compostos orgânicos voláteis são perigosos à saúde e poluentes. Entretanto, o DME não é carcinogênico, não induz malformações em fetos e embriões, é não mutagênico e atóxico. Porém, como seus vapores são mais pesados que o ar, o risco de asfixia ou explosões pode existir em caso de vazamento (LADERA *et al*., 2012; OSMAN *et al*., 2012; SEMELSBERGER; BORUP; GREENE, 2006).

O tempo de vida atmosférico do DME e seu impacto como *green-house-gas* (GHG's) foi estudado e modelado por GOOD *et al.* (1998). Seus resultados indicaram um tempo de vida troposférico de cerca de 5,1 dias, além de possuir baixo potencial como GHG, concluindo que o DME é um composto ambientalmente benigno.

É usualmente oriundo do gás-natural e pode ser utilizado para produção de importantes compostos químicos como o sulfato de dimetila (agente metilante) e orgânicos oxigenados. Tem uso consolidado como aerossol em produtos cosméticos e pode ser utilizado como gás refrigerante em locais em que o risco explosivo é aceitável (AZIZI *et al*., 2014; XU *et al*., 1997).

O DME é apresentado como uma alternativa atraente para motores a ignição por compressão, em razão do seu alto número de cetano, maior que o diesel, e também ao seu baixo ponto de ebulição, que facilita a sua evaporação durante as injeções nos motores. Ensaios preliminares indicam que, com pequenas modificações para manter estável a injeção de combustível no motor, motores de ciclo Diesel operam em eficiência térmica semelhante ao óleo diesel, porém com bem menos emissão de NO_x, livre de SO_x, praticamente sem fumaça, menos barulho e trepidação do motor. As modificações são similares as modificações realizadas em automóveis a GNV, por exemplo. A baixa viscosidade, baixa lubricidade e incompatibilidade do DME com determinadas borrachas faz parte do desafio para seu uso. Porém, seu uso em misturas com o diesel ou desenvolvimento de motores mais adaptados podem reduzir o vazamento bem como melhorar a lubricidade. Novos materiais e lubrificantes podem ser exigidos (SEMELSBERGER; BORUP; GREENE, 2006). Outra desvantagem

apresentada pelo DME é a baixa entalpia de combustão, que é menor que a do Diesel e requer um maior volume de combustível injetado, aumentando o período das injeções, a fim de proporcionar a mesma quantidade de energia fornecida pelo Diesel (LIMA, 2014).

Em certos países orientais, especialmente a China, o DME é misturado ao GLP em até 20 %, considerada a proporção ótima da mistura quando comparada ao DME puro. Atualmente, mais de 65 % do DME produzido é misturado ao GLP. O seu uso acarreta uma redução de 30 a 80 % das emissões de CO_2 e de 5 a 15 % de NO_x (IDA, 2010). A estratégia de uso do DME permite a utilização de reserva de carvão e gás-natural e em substituição das reservas de GLP.

DME pode ser usado como pesticida, agente de polimento e agente antiferrugem, sendo também um material atrativo para a produção de alquil aromáticos, uma fonte adequada de hidrogênio utilizado nas células a combustível e um intermediário importante na produção de dimetil sulfato, acetato de metila, olefinas leves e outros compostos (AZIZI *et al*., 2014).

Atualmente o DME é produzido através da desidratação do metanol com o uso de catalisadores ácidos, como a γ-Al_2O_3 pura ou modificada com ácido fosfórico. Este modo de produção é realizado em duas etapas: produção do metanol e sua desidratação. Esta forma pode ser considerada mais onerosa em função da necessidade de mais de um reator e complementos adicionais. Catalisadores bifuncionais surgem como alternativa, sendo capazes de reduzir as etapas de produção, bem como ser estratégico para aumentar a conversão do CO_2. Estes catalisadores são compostos de metais para a hidrogenação de CO_2, associados a suportes ácidos como alumina e zeólitas. Porém, com maior proporção destes. O uso de suportes de força ácida elevada pode levar a produção de produtos indesejados. O tratamento da HZSM-5 com amônia, por exemplo, é capaz de reduzir essa força ácida, prevenindo subprodutos e aumentando a estabilidade (XU *et al*, 1997).

$$2CO_2 + 6H_2 \xrightleftharpoons{Cu/ZnO/Al_2O_3} 2CH_3OH + 2H_2O \xrightleftharpoons{\text{ácido}} CH_3OCH_3 + 3H_2O$$

Vários catalisadores de desidratação do metanol foram estudados, como componente desidratante na rota direta até metanol, porém a ɣ-Al_2O_3 apresenta vantagens distintas sobre esses catalisadores, no que diz respeito a seletividade para DME e a estabilidade durante a reação.

Outros catalisadores ácidos envolvidos na desidratação de álcoois são: zeolitas, aluminosilicatos, sais metálicos (sulfatos e fosfatos amorfos), resinas de troca iônica (copolímeros de poli(estireno-divinilbenzeno)) e alguns óxidos metálicos (SPIVEY, 1991).

A água é considerada um sub-produto da reação, sendo conhecida por bloquear a adsorção do metanol nos sítios ácidos. É evidente que a grande quantidade de água produzida, tanto na produção do metanol, quanto na etapa de desidratação, claramente irá retardar a etapa de desidratação. Por sorte, os atuais catalisadores comerciais Cu.ZnO/Al_2O_3 realizam a reação *water-gas-shift* (WGS); logo o excesso de água poderá ser consumido por esta rota. Além de competir pelos sítios ácidos, a água é capaz de converter sítios de Lewis em sítios de Brønsted. Por tal razão, é aconselhado projetar um catalisador com excesso de sítios ácidos (SIERRA *et al*., 2013).

O mecanismo da desidratação do metanol e o tipo de sítio em que a desidratação acontece ainda é debatido (ALHARBI *et al.*, 2015; GARCÍA-TRENCO *et al*, 2012). Há controvérsias quanto ao tipo de sítio ácido que domina a reação. Alharbi *et al.* (2015) citam estudos em que associam os sítios de Lewis à produção de DME, e os de Brønsted à hidrocarbonetos indesejados. Em contrapartida, outros autores concluíram que ambos os sítios são ativos para a produção de DME na HZSM-5. Muitas vezes a contribuição dos diferentes tipos ácidos não é identificada, pois a força ácida dos catalisadores é normalmente avaliada pela análise de dessorção termo programada de amônia, que não discrimina o tipo do sítio, e sim a força. Baseado neste fato, acredita-se que sítios ácidos fracos e intermediários são os mais desejados quando alta seletividade de DME é desejada, enquanto sítios mais fortes favorecem os subprodutos, como olefinas e outro hidrocarbonetos (GARCÍA-TRENCO; MARTÍNEZ, 2012; SIERRA *et al*., 2013).

A formação do DME a partir do metanol pode ser representada através de duas rotas: uma associativa e outra dissociativa. Ambas as rotas são representadas através de sítios de Brønsted no esquema da Figura 16.

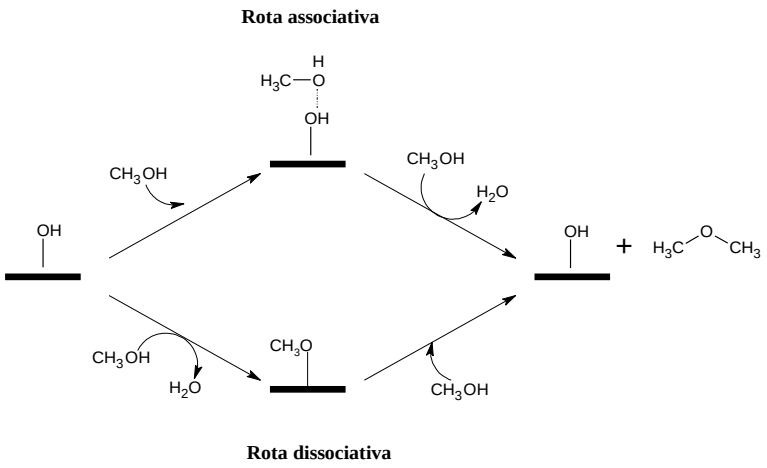


FIGURA 16: Representação da rota associativa e dissociativa na produção de DME (ALHARBI, 2015).

Na associativa, a rota envolve a adsorção de duas moléculas de metanol para depois ocorrer a reação a DME. Já na dissociativa, primeiro ocorre a adsorção de uma molécula de metanol seguida pela desidratação, levando a um grupo metil adsorvido e uma molécula de água eliminada; o grupo metil reage com uma segunda molécula de metanol para formar DME.

Cálculos DFT foram realizados na tentativa de obter mais informação a respeito do mecanismo. Cálculos baseados na formação de *clusters* indicam que a rota associativa é dominante na síntese de DME sobre zeólitas ácidas. Enquanto outros autores indicam que desidratação se passa através da rota dissociativa na HZSM-22, para cálculos baseados em modelos periódicos. Sabe-se que ambas as rotas são possíveis e uma correlação entre a força ácida e a energia de ativação já foi encontrada, entretanto, o mecanismo a qual ele se aplica, associativo ou dissociativo, ainda não é bem discriminado (ALHARBI *et al*, 2015).

O mecanismo de reação da desidratação de metanol a DME difere de um catalisador de alumina e de uma zeólita. A atividade catalítica da alumina está associada ao par ácido/base de Lewis formado durante a desidratação superficial. Neste caso, os

oxiânions, ricos em elétrons, demonstram um caráter básico e os cátions de alumínio, elétron-deficientes, apresentam um caráter ácido. Em contrapartida, a atividade catalítica em zeólitas ácidas está relacionada ao par ácido de Brønsted/base de Lewis. A atividade de um catalisador sólido ácido para a reação de desidratação do álcool é principalmente influenciada pela densidade e força dos sítios ácidos. Os sólidos ácidos com acidez moderada (ɣ-Al_2O_3, zeólitas, materiais mesoporosos, etc.) possuem boa atividade e seletividade para a eterificação do metanol (ABREU, 2015).

3.10. Reações e considerações termodinâmicas

A produção de metanol pode acontecer tanto pela hidrogenação de CO quanto pela hidrogenação de CO_2:

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH \qquad DH_{298K;0,1MPA} = -90,57\ KJ.mol^{-1}$$

$$CO_2 + 3H_2 \rightleftharpoons CH_3OH + H_2O \qquad DH_{298K;0,1MPA} = -\ 49,4\ KJ.mol^{-1}$$

Em catalisadores de cobre existe uma reação de interconversão entre CO e CO_2 via *water-gas shift* (WGS/RWGS), completando as três reações que compõem a síntese do metanol.

$$CO_2 + H_2 \underset{WGS}{\overset{RWGS}{\rightleftharpoons}} CO + H_2O \qquad DH_{298K;\ 0,1MPa} = 41,2\ KJ\ mol^{-1}$$

Apesar da reação de WGS ser considerada paralela, catalisadores para síntese de metanol, contendo cobre e óxido de zinco são bem seletivos. Os atuais processos de "baixa pressão" desenvolvidos permitem seletividade de mais de 99 %, desconsiderando o CO produzido. Na produção do metanol não ocorre quebra de ligação C-O durante a adsorção dos óxidos de carbono, logo os catalisadores devem ser desenvolvidos para evitar tal quebra e levar a reações indesejadas, como a metanação (SHARAFUTDINOV *et al.*, 2013).

Ao adicionar o catalisador ácido, realiza-se a desidratação do metanol através de uma reação levemente exotérmica.

$$2CH_3OH \rightleftharpoons CH_3OCH_3 + H_2O \qquad DH_{500K;\ 0,1MPa} = -23,73\ KCal.\ mol^{-1}$$

Como as reações envolvidas são majoritariamente exotérmicas, é vital o controle de temperatura do sistema, uma vez que o excesso de calor desfavorece as reações, além de que o superaquecimento do meio pode ocasionar a sinterização do catalisador, com perda de atividade, reduzindo a vida útil do mesmo.

A partir dos dados termodinâmicos pode ser visto que altas temperaturas limitam a síntese de metanol, enquanto a reação RWGS, que é endotérmica, é favorecida. Ambas as reações de hidrogenação são acompanhadas por decréscimo de volume molar, indicando que a formação de metanol é favorecida pelo aumento da pressão (princípio de Le Chatelier). Logo, baixas temperaturas e altas pressões parecem preferidas para a síntese de metanol, porém temperaturas demasiadamente baixas, embora termodinamicamente mais favorecidas, podem reduzir a cinética da reação e obter baixa produtividade. A adição de inertes, bem como altas concentrações de CO_2, levam à redução da conversão de equilíbrio, conforme apresentado por SÁ (2015), na Figura 17.

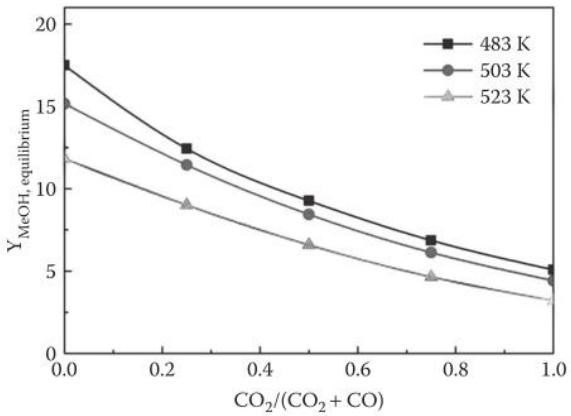


FIGURA 17: Rendimentos de equilíbrio para metanol para diferentes teores de CO_2 (SÁ, 2015).

SHEN *et al.* (2000) realizaram cálculos termodinâmicos para a hidrogenação de CO_2. Neles foi observada a redução da quantidade de metanol obtida ao aumentar a temperatura e maior produção com o aumento da pressão, como observado através do princípio de Le Chatelier. Para as reações WGS/RWGS, foi observada maior produção de CO com o aumento da temperatura e redução na medida em que aumenta a pressão. A redução da quantidade de metanol e DME, termodinamicamente possível, apresenta um comportamento quase linear com o aumento da temperatura, como apresentado na Figura 18.

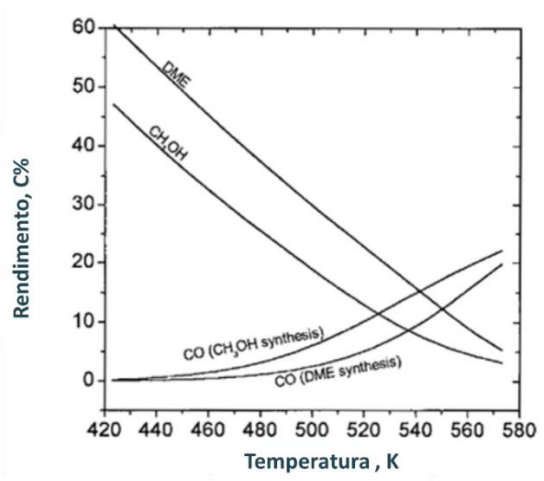


FIGURA 18: Comparação dos rendimentos no equilíbrio entre as sínteses de metanol e dimetil éter(P=3 Mpa, H_2/CO_2=3,0) (SHEN *et al*., 2000).

A principal vantagem da síntese de DME em uma única etapa, fazendo uso de um catalisador bifuncional, é a redução da limitação termodinâmica comparada a síntese de metanol (Le Chatelier) e a possibilidade de permitir que a reação seja realizada a menor pressão e maior temperatura. Consequentemente, a incorporação do CO_2 se torna mais viável do que a síntese do metanol uma vez que requer menor pressão (AGUAYO *et al*., 2007).

Durante as décadas passadas existia um discussão controversa sobre qual componente o metanol era preferencialmente formado, se CO ou CO_2, já que o gás de síntese usualmente contém os dois componentes. Baseado nas investigações de Natta (Natta, 1955, *apud* Sá, 2015), através de catalisadores ZnO/Cr_2O_3, foi assumido que o metanol era formado principalmente pela hidrogenação de CO. Klier *et al.* (1982) assumiram que CO era a principal fonte de carbono para produção do metanol e que o sítio ativo consistia de espécies de Cu^+ dipersas em ZnO, com percentual ótimo de 2% para o CO_2. Entretanto, o modelo proposto previa taxa de produção nula na ausência de CO_2 e que tanto o CO_2 quanto a água preveniam a redução do Cu além do necessário, ajudando a manter o número de espécies Cu^+ (KLIER *et al*., 1982, *apud* SÁ, 2015). Nos anos 80, experimentos conduzidos por Chinchen *et al.*(1988) envolvendo dados cinéticos e uso de traçadores isótópicos (^{14}CO e $^{14}CO_2$), através de catalisadores comerciais, provaram conclusivamente que o metanol é formado principalmente pelo

CO_2. Chinchen *et al*. mediram a radioatividade dos produtos de reação na saída de um reator sendo alimentado com uma mistura de $^{14}CO_2/^{12}CO$ a velocidades espaciais mais baixas, o metanol era formado pelas duas espécies, através da reação WGS (CHINCHEN *et al*., 1988, *apud* SÁ, 2015). A velocidades espaciais mais elevadas, onde a taxa de interconversão das espécies é reduzida via WGS/RWGS e a conversão é reduzida, o metanol retia apenas a radioatividade do $^{14}CO_2$, indicando que apenas CO_2 é incorporado, mesmo para baixas concentrações de CO_2 (100 ppm) (KUNKES *et al*., 2015; SÁ, 2015). Apesar do CO_2 ser hidrogenado preferencialmente mais rápido que o CO, limitações cinéticas surgem em processos operando à altas conversões, como em aplicações industriais. Pequenas proporções de CO_2 são importantes para o equilibrio de espécies Cu^+; e altas concentrações, à inibição dos sítios ativos devido à forte adsorção de CO_2, afetando a atividade do catalisador. Sem CO na alimentação, a água, sub-produto da síntese do metanol a partir do CO_2, não pode ser eliminada pela reação de *shift* com o CO, portanto, a concentração de água deve ser maior nessa condição (BEHRENS, 2013). A água pode causar inibição e envenenamento da superfície do catalisador, indicando que a inibição pelos produtos apresenta-se como uma barreira neste processo (KUNKES; BEHRENS, 2013). O consumo do metanol para a produção de DME surge como uma possível estratégia para o deslocamento do equilíbrio e permitir maiores conversões dos reagentes.

Durante a síntese do metanol, a superfície reduzida de cobre metálico é parcialmente coberta por átomos de oxigênio e o CO_2 encontra-se adsorvido na superfície 'oxidada' do cobre (Cu^+). O CO_2 então é capaz de reagir com o hidrogênio adsorvido na superfície reduzida de cobre (Cu^0). O intermediário formiato é reduzido a metóxi e finalmente a metanol. O oxigênio remanescente na superfície de Cu pode ainda reagir com CO formando CO_2, ou reagir com hidrogênio formando água. Dependendo da razão CO_2/CO no gás de síntese, mais de 30 % da superfície reduzida de Cu pode estar coberta por oxigênio adsorvido. A proporção de oxigênio adsorvido também depende do óxido utilizado como suporte. Embora, possa haver a formação de mais etapas de reação, as reações podem ser sumarizadas da seguinte maneira (LLOYD, 2013):

$$(H_2O + CO \rightleftharpoons CO_2 + H_2)$$

$$H_2 \rightleftharpoons 2H(ads)$$

$$CO_2 \rightleftharpoons CO_2(ads)$$

$$CO_2(ads\ ) + H(ads) \rightleftharpoons HCOO(ads)$$

$$HCOO(ads) + 2\ H(ads) \rightleftharpoons CH_3O(ads) + O(ads)$$

$$H(ads) + CH_3O(ads) \rightleftharpoons CH_3OH$$

$$O(ads) + CO \rightleftharpoons CO_2$$

$$H_2 + O(ads) \rightleftharpoons H_2O$$

4. Materiais e métodos

Os reagentes e materiais utilizados encontram-se na Tabela 3.

TABELA 3: Reagentes e materiais utilizados

Produtos	Fabricante	Pureza
Carbeto de silício (SiC)		
Hidrogênio (H_2)	Air Liquide	>99,999%
Nitrogênio (N_2)	Air Liquide	>99,999%
Metanol	Sigma-Aldrich	>99,8%
Mistura CO_2/H_2 (1:3 mol/mol)	White Martins	(25,160%CO_2 ; 74,840%H_2)
Nitrato de Cobre II trihidratado ($Cu(NO_3)_2.3H_2O$)	Sigma-Aldrich	>99%
Nitrato de Zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$)	Sigma-Aldrich	>98%
Nitrato de Zircônio Hidratado $N_2O_7Zr_xH_2O$	Sigma-Aldrich	ZrO_2>99%
ɣ-Alumina		
$(NH_4)_6SiF6$	Sigma-Aldrich	98%

4.1. Síntese de catalisadores

Foram sintetizados catalisadores bifuncionais de cobre (Cu) e zinco (Zn), contendo zircônio (Zr) como promotor ou não, sobre suportes de ɣ-alumina modificada com silício.

Os metais foram usados na proporção molar 1:1:0,25 Cu:Zn:Zr. Os catalisadores foram preparados para conter 0,05, em razão atômica, de Cu/Al

Os catalisadores suportados foram produzidos via impregnação úmida. A escolha da via de preparo e metodologia estão de acordo com SILVA (2016). O catalisador produzido via impregnação úmida apresentou melhor redutibilidade quando comparado ao método via precipitação.

4.1.1. Modificação da alumina com $(NH_4)_2SiF_6$

Antes do tratamento, a alumina foi calcinada a 500 °C durante 2 h. Para o preparo de cada 10 g de alumina modificada, em um Becker de polipropileno 150 ml de água deionizada e 10 g de acetato de sódio são adicionados junto a alumina e o sistema é mantido sob intensa agitação mecânica. Após isso, uma solução 0,3 M de hexafluorsilicato de amônio ($(NH_4)_2SiF_6$) é gotejada lentamente com o auxílio de um funil de decantação. A quantidade de solução adicionada é equivalente ao teor de Si, em massa, desejado na alumina modificada. No preparo de 10 g de alumina modificada com 4 e 8 % de Si, foram utilizados 47,33 e 95 ml da solução de hexafluorsilicato de amônio com 9,6 e 9,2 g de ɣ-Al_2O_3, respectivamente. Após gotejamento da solução, a mistura foi mantida em agitação constante durante 3 h. Ao final, o pH deve estar por volta de 5,5. Após filtragem, o material foi lavado com 1 L de água fervente e, por fim, o material permaneceu secando a 120 °C durante 12 h. Os suportes obtidos foram denominados: 4Si (alumina modificada com 4 % de Si) e 8Si (alumina modificada com 8 % de Si).

O alumínio removido e reposto pelo Si é encontrado no filtrado na forma de $(NH_4)_2AlF_5$ e $(NH_4)_3AlF_6$. Um excesso de $(NH_4)_2SiF_6$ afeta a estabilidade hidrotérmica. Estes compostos fluoretados apresentam certa solubilidade em água, sendo totalmente eliminados durante a lavagem com água quente (WEITKAMP; PUPPE, 1999).

O objetivo da modificação com $(NH_4)_2SiF_6$, neste trabalho, foi realizar a substituição de átomos de Al por Si e gerar sítios ácidos fortes de Brønsted, típico de alumino-silicatos. Sítios ácidos de Brønsted são relacionados ao próton pertencente aos grupos OH e associados à ambientes Al-O-Si nestes materiais, cujas propriedades ácido/base podem ser controladas pelo tipo de cátion e quantidade de água presente (SPIVEY, 1991).

4.1.2. Preparo dos catalisadores bifuncionais via impregnação úmida

As soluções metálicas foram preparadas objetivando obter 0,05 em razão atômica entre o cobre e alumínio presente no suporte[1]. Os outros metais respeitam a proporção molar (1:1:0,25 = Cu:Zn:Zr). Os nitratos dos respectivos metais foram solubilizados em água destilada e o volume completado até 500 ml.

A solução metálica contém, 0,622 g de Cu (2,365 g de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$), 0,641 g de Zn (2,918 g de $Zn(NO_3)_2.6H_2O$) e 0,2235 g de Zr (0,5665 g de $Zr(NO_3)_4.6H_2O$), quando presente.

Em um erlenmeyer, são adicionados 10 g do suporte mais os sais metálicos e água deionizada até completar 500 ml e o sistema é mantido em agitação mecânica durante 24 h. Ao final, a solução com o suporte é transferida para um balão e acoplada a um sistema de rotaevaporação que, com auxílio de uma bomba de vácuo, a água é evaporada e removida à 60 °C.

Quando a secagem é feita após a impregnação úmida, a taxa de aquecimento é importante para a eliminação do solvente. Quanto mais rápida a taxa, menor será o contato com a superfície, favorecendo partículas pequenas (SCHMAL, 2011). Fazendo analogia com o relatado, o sistema rotaevaporador garante uma alta taxa de remoção do solvente mesmo na condição de isotermia, buscando promover a produção de partículas pequenas e distribuídas pelo suporte. Por último, os catalisadores são calcinados a 550 °C durante 2 h.

---

[1] Para efeito de cálculo, foi considerado que não houve substituição ou remoção dos átomos de Al para os suportes modificados com Si. A adição de silício é inferior a 8% não afetando significativamente a razão Cu/Al desejada.

Durante a calcinação, ocorre a transformação dos sais metálicos em óxidos sobre a superfície. Partindo-se de precursores nitratos ou sulfatos, a área superficial varia sensivelmente com a temperatura de calcinação, atingindo valores máximos (≈500 °C) e decrescendo posteriormente, devido ao rearranjo da estrutura cristalina. Partindo-se de cristais, como a alumina ou sílica-alumina, o aumento da temperatura de calcinação provoca redução da área superficial devido à sinterização, ou seja, aglomeração dos cristais (SCHMAL, 2011).

A Tabela 4 resume as siglas dadas aos catalisadores, bem como a composição molar e mássica dos catalisadores calcinados.

TABELA 4: Razão atômica M /Al e concentração mássica dos metais dos catalisadores produzidos e suportes utilizados.

		Razão atômica x 100			Concentração mássica		
Catalisadores	**Suporte**	$Cu/_{Al}$	$Zn/_{Al}$	$Zr/_{Al}$	**Cu %**	**Zn %**	**Zr %**
4CuZn	4Si	5	5		5,4	5,5	
4CuZnZr	4Si	5	5	1,25	5,2	5,3	1,9
8CuZn	8Si	5	5		5,4	5,5	
8CuZnZr	8Si	5	5	1,25	5,2	5,3	1,9

4.2. Caracterização dos catalisadores

Todos os catalisadores sintetizados foram submetidos a análises de FRX (Fluorescência de raios X) para caracterização química, caracterização textural através da fisissorção de N_2 pelos métodos BET e BJH. Os suportes foram analisados por Ressonância Magnética Nuclear de Si^{29} e Al^{27} e a força ácida através da dessorção termoprogramada de n-butilamina (do inglês, TPD-nBut). Os catalisadores contendo os metais redutíveis foram submetidos a análise TPR (do inglês, *Temperature programmed reduction*).

4.2.1. Fluorescência de raios X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica não destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa), assim como estabelecer a proporção (concentração) em que cada elemento se encontra presente na amostra. Na espectrometria de fluorescência de raios X uma fonte de radiação de elevada energia (radiação gama ou radiação X) provoca a excitação dos átomos da substância que se pretende analisar.

Quando os elétrons da camada mais interna do átomo (por exemplo, K e L) interagem com fótons com energia na região dos raios X, pode ocorrer a foto ejeção desses elétrons, criando-se uma vacância. Para promover a estabilidade, ocorre imediatamente o preenchimento das vagas eletrônicas por elétrons das camadas mais próximas. Como resultado, há um excesso de energia no processo, que é manifestado na forma de emissão de raios X característicos de cada átomo presente na amostra (JENKINS, 1999, *apud* SANTOS *et al.*, 2013).

As análises de FRX foram realizadas no Laboratório de Tecnologia do Hidrogênio da Escola de Química da UFRJ (LABTECH/EQ/UFRJ). O equipamento utilizado é da marca Rigaku, modelo Primini, para análise de composição química elementar (Na ao U) de amostras em pó.

4.2.2. Fisissorção de N_2

A maioria dos catalisadores heterogêneos são sólidos porosos e a textura de seus poros surge de acordo com o método de preparação utilizado (LEOFANTI *et al.*, 1998). A seguir, exemplo de como os métodos de preparação são capazes de gerar essas estruturas:

- A precipitação de uma solução origina partículas precursoras que se aglomeram e forma a estrutura porosa;
- A cristalização hidrotérmica produz zeólita, por exemplo, e outras estruturas cristalinas porosas com arranjo peculiar, gerando cavidades intercristalinas de tamanho pré-definido.

- A eliminação de compostos voláteis (evaporação e calcinação), produzindo cavidades.
- Dissolução seletiva de alguns componentes (níquel de Raney, por exemplo);

Os poros podem ainda ser classificados de acordo com o tamanho:

- Microporos (< 2 nm)
- Mesoporos (2 nm<X< 50 nm)
- Macroporos (> 50 nm)

A adsorção de nitrogênio (N_2) a -196 °C representa a técnica mais usada para determinar a área do catalisador e textura porosa. A técnica consiste na determinação das isotermas de adsorção e dessorção, ou seja, do volume de N_2 em função da pressão relativa.

A forma das isotermas é capaz de gerar uma série de informações a respeito do sólido. De acordo com a IUPAC, as formas podem ser distinguidas em seis tipos (I-VI), gerando informações a respeito do tamanho dos poros e formato dos poros (histereses; H1-H4).

O modelo de Brunauer, Emmet e Teller (BET) é a ferramenta mais utilizada para determinar o volume adsorvido pelo adsorbato (V_m) e a área superficial. O modelo BET faz uso da relação linear encontrada em isotermas e normalmente acontece entre p/p^0= 0,05-0,30. O procedimento exige a medida de pelo menos três pontos para estimar os dados texturais. A equação do modelo BET, apesar de suas limitações, produz resultados satisfatórios para sólidos macroporosos e mesoporosos.

Muitos modelos, baseados na equação de Kelvin, foram desenvolvidos para descrever o processo de adsorção e condensação capilar, que acontece em mesoporos. Dentre eles o modelo desenvolvido por Barrer, Joiyner e Halenda (método BJH). Assim como o modelo BET, possui suas vantagens e desvantagens, mas é um dos modelos mais usados para realizar cálculos relativos ao tamanho e volume de mesoporos.

As propriedades texturais foram determinadas através da fisissorção de N_2. A análise foi realizada em equipamento ASAP 2020 da Micrometrics. Aproximadamente 200 mg da amostra foi tratada a 300 °C durante 10 h sob pressão reduzida, e então as isotermas foram obtidas à -196 °C.

4.2.3. Redução à temperatura programada

A análise TPR é uma técnica para caracterização de materiais sólidos e é normalmente utilizada na área de catálise heterogênea para encontrar a condição ótima de redução a ser empregada. Um catalisador oxidado é submetido à passagem de um gás redutor.

No processo, um tubo de quartzo em forma de U é preenchido com o catalisador e posicionado junto a um sistema de aquecimento controlado. A temperatura é medida com um termopar posicionado na altura do catalisador. O catalisador é previamente tratado para remoção de água adsorvida e depois submetido às condições redutoras. Para isto, uma mistura H_2/Argônio é utilizada e o catalisador aquecido à taxa pré-determinada. A redução da amostra é acompanhada por um detector de condutividade térmica, obtendo-se, assim, o perfil de temperatura e consumo de H_2 ao longo da análise.

Foi utilizado um fluxo de 30 ml/min (25 °C; 1 atm) da mistura H_2/Argônio contendo 2,2 % de H_2. A quantidade de catalisador utilizado deve conter cerca de 5 mg de metal redutível. Para este ensaio, foi utilizado o equipamento SAMP3 (Sistema Analítico Multipropósito).

4.2.4. Dessorção à temperatura programada de n-butilamina (TPD-nBut)

A presença de sítios ácidos pode ser evidenciada através da adsorção de moléculas básicas como a amônia e aminas. A quantidade de moléculas básicas quimissorvidas é uma medida do número de sítios ácidos. Entretanto, não é possível determinar, ao analisar através do ensaio sem variar o adsorvente, se os sítios são ácidos de Brønsted ou de Lewis.

As propriedades ácidas da superfície de um sólido são caracterizadas através do tipo (Brønsted ou Lewis), quantidade, força e local onde se encontram. A quantidade é normalmente expressa através do número de sítios ácidos por unidade de área ou massa de catalisador. Os tipos de ácido são classificados como sítios de Brønsted quando são doadores de prótons, e Lewis como receptores de pares de elétrons. Na maioria dos

casos, sítios de Brønsted são associados a grupos hidroxilas na superfície e os de Lewis a sítios metálicos com coordenação insaturada na superfície do catalisador.

O ensaio de dessorção com temperatura programada pode ser realizado utilizando diferentes tipos de adsorventes como a seguir, em ordem decrescente de força básica: amônia, n-butilamina, trimetilamina, piperidina, piridina.

De acordo com HATTORI (2015) a ordem da força de interação dos diferentes sítios de Brønsted não muda com o tipo de molécula básica utilizada. O que pode variar para os diferentes tipos de sítios ácidos de Lewis. Se existem dois sítios de ácido de Brønsted, B_1 e B_2, e a interação com a molécula básica é maior em B_1, então pode-se dizer que B_1 é mais forte que B_2. Porém, para sítios de Lewis L_1 e L_2 a situação pode ser diferente. Se L_1 é um sítio ácido fraco e L_2 forte, um adsorvente básico fraco vai interagir mais fortemente com um L_1, enquanto um básico forte vai interagir mais fortemente com L_2. Entretanto, não se pode classificar o sítio ácido de Lewis sem especificar o adsorvente. O uso de outros adsorventes básicos além da amônia permite identificar sítios mais fracos que tiveram uma baixa interação com a amônia (HATTORI; ONO, 2015).

O número de sítios ácidos pode ser apresentado como indicado na equação a seguir:

$$Sítios\ ácidos = \frac{mols\ de\ n\text{-}Butilamina\ dessorvida}{massa\ de\ catalisador(g)\ \times\ área\ BET(m^2/g)}$$

Na realização do método, 25 mg de catalisador previamente calcinado foi colocado em um tubo reto, suportado em cima de lã de quartzo. O tubo com o catalisador é acoplado na unidade e submetido a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 500 °C, permanecendo nessa temperatura durante 30 min sob fluxo de 40 ml/min (25 °C; 1 atm) de hélio (He). As quantidades relativas de sítios podem ser afetadas de acordo com o grau de hidratação, portanto, é importante realizar uma etapa de pré-tratamento da amostra antes de realizar a adsorção da n-butilamina (HATTORI; ONO, 2015).

Após o fim do pré-tratamento e resfriamento até 150 °C, o fluxo de hélio é desviado para um saturador contendo n-butilamina na temperatura ambiente. O fluxo contendo os vapores da amina segue para contato com o suporte ácido e permanece

desta maneira durante 20 min. Ao fim, uma purga de He é realizada durante 20 min para remoção do excesso de n-butilamina.

Após a etapa de adsorção, os catalisadores foram submetidos às análises térmicas em termos de termogravimetria e sua derivada primeira (TG/DTG). As curvas TG/DTG foram obtidas em um analisador térmico, da marca TA Instruments, modelo SDT 2960, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, em atmosfera de N_2, com vazão de 50 ml/min (25 °C; 1 atm), na faixa de 28-900 °C. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Apoio Instrumental (Lapin I) do Instituto de Macromoléculas da UFRJ. As forças ácidas são assim determinadas em função das faixas de temperaturas em que acontece a dessorção.

4.2.5. Ressonância magnética nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear, ou RMN, é um fenômeno que ocorre quando o núcleo de determinados átomos é imerso em um campo magnético estático e exposto a um segundo campo elétrico oscilante. Alguns núcleos experimentam esse tipo de fenômeno, outros não. Isto depende de uma propriedade denominada spin. O spin é quantificado em múltiplos de ½ e pode ser positivo ou negativo. Prótons, elétrons e nêutrons possuem spin. Quando pareados, a combinação entre o spin negativo e o positivo produz spin total nulo. Quase todos os elementos da tabela periódica possuem isótopo com spin nuclear não-nulo. O RMN pode apenas ser aplicado em isótopos cuja abundância seja suficientemente grande para garantir a sua detecção (KEELER, 2002).

Espectroscopia é o estudo da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. A espectroscopia através do RMN utiliza o fenômeno da ressonância para estudar propriedades físicas, químicas e biológicas da matéria; e por tal razão, encontra aplicação nas mais diversas áreas de ciência. A espectroscopia RMN de estado sólido, por exemplo, permite a investigação da estrutura de sólidos (HORNAK, 2017).

Quando submetido a um campo magnético externo B, os vetores do spin se alinham ao campo magnético, podendo assumir um estado de maior ou menor energia. O sinal obtido na espectroscopia RMN resulta da diferença de energia absorvida pelos spins, que, ao absorver, faz a transição entre o estado de menor para maior energia; e da energia emitida ao voltar ao estado de menor energia. O resultado é observado através do deslocamento químico, que é a diferença da energia de ressonância do núcleo e um

padrão, relativo ao padrão (e.g., TMS para ^{1}H, ^{13}C, e ^{29}Si), em um campo magnético. O deslocamento químico é apresentado em ppm através do símbolo delta, ∂. A densidade eletrônica em torno de cada núcleo das moléculas varia de acordo com o tipo do núcleo e ligações químicas. Portanto a diferença da natureza de cada núcleo permite que sejam observados no espectro os diferentes núcleos não-equivalentes.

Neste trabalho, foram realizadas análises de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al. As análises foram realizadas no LABRMN-IQ-UFRJ utilizando o equipamento Bruker Avance III 400Wb.

4.3. Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados numa unidade catalítica automatizada PID (do inglês, *Process Integral Development*) MICROACTIVITY – REFERENCE da Eng&Tech acoplada a um cromatógrafo 7890A da Agilent com detectores FID (*Flame Ionization Detector*) e TCD (*Thermal Conductivity Detector*). Foi utilizada coluna HP-PLOT/Q da Agilent, de fase estacionária de poli(estireno-divinilbenzeno) com 30 m de extensão, 0,320 mm de diâmetro interno e filme de 20 µm da fase estacionária. Esta coluna permite separar isômeros C1 a C3, alcanos até C12, CO_2, metano, ar/CO, água, compostos oxigenados, compostos sulfurados e solventes. A coluna foi inicialmente mantida a 40 °C durante 3,5 min e aquecida a 220 °C a uma taxa de 15 °C/min. O tempo total de análise é de 15 min. Foi utilizado H_2 como gás de arraste, injeção com razão de split de 20:1 e pressão constante na coluna, controlada em 2,54 psi. O injetor e válvula foram mantidos a 200 °C.

O método de operação do FID é baseado na detecção de íons formados durante a combustão de compostos orgânicos através de uma chama de hidrogênio. A geração destes é proporcional à concentração das espécies orgânicas na corrente gasosa. Detectores FID não são capazes de detectar compostos inorgânicos não combustíveis e alguns compostos altamente oxigenados ou funcionalizados, pois produzem sinal mais fraco que seu hidrocarboneto equivalente. A chama do FID não consegue quebrar a ligação C-O. CO e CO_2 não são detectados por este método, a não ser que equipadas com unidade metanizadora. Neste trabalho, o FID foi utilizado para identificar o metanol e DME produzidos.

O TCD, responsável por identificar mudanças na condutividade da corrente gasosa, é capaz de quantificar CO, CO_2, N_2 e, com menos intensidade, metanol e DME.

O teste catalítico foi realizado em leito empacotado. No reator tubular de aço inoxidável de 20 ml e diâmetro interno de 9 mm, o leito é montado conforme a Figura 19.

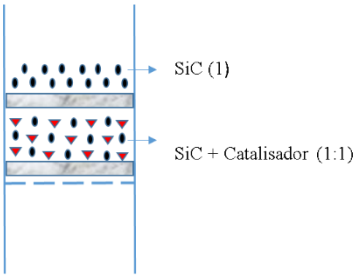


FIGURA 19: Esquema de montagem do leito catalítico.

Primeiro é adicionado uma camada de lã de quartzo para evitar a saída de catalisador do reator e possível entupimento. Depois, uma mistura de carbeto de silício (SiC) e catalisador (1:1) é adicionado e uma nova camada de lã de vidro é sobreposta sobre o leito. Uma mesma quantidade de SiC é sobreposta à segunda camada de lã. O SiC atua tanto na dispersão do calor produzido na reação (reação exotérmica) quanto na distribuição de massa do fluxo gasoso, evitando caminhos preferenciais. Em cada reação foram utilizados 500 mg de catalisador.

A avaliação dos suportes ácidos na conversão de metanol a DME foi realizada a 50 Bar, sob três diferentes temperaturas (270, 280, 290 °C). Foi bombeado metanol puro a uma vazão de 0,1ml/min junto a uma vazão de 150 ml_n/min de N_2.

As reações de hidrogenação de CO_2 foram realizadas a 30 e 50 Bar, e temperaturas de 270, 280 e 290 °C. As reações foram realizadas utilizando uma vazão mássica fixa de 0,113 g/min (3,38 ml_n /min) de mistura 3:1 H_2:CO_2, portanto de *weight-hourly-space-velocity* (WHSV) de 0,23 h^{-1}.

Os catalisadores são, primeiramente, reduzidos utilizando uma mistura de H_2 /N_2 a 10% durante 5 h a 140 °C e depois aquecendo até 290 °C a 1 °C/min durante 2 h. A redução ou ativação do catalisador deve ser cuidadosamente controlada para preservar o tamanho dos agregados de Cu e garantir uma atividade inicial ótima. Os benefícios de uma redução apropriada estão relacionados a uma menor produção de subprodutos, maior atividade (próximo ao equilíbrio termodinâmico) e maior vida útil do catalisador (CHENG; KUNG, 1994).

5. Resultados

5.1. Fluorescência de raios X (FRX)

O conteúdo mássico dos suportes e dos catalisadores está apresentado nas Tabelas 5 e 6.

TABELA 5: Análise FRX para os suportes.

Suporte	%Si Teórico	%Si
4Si	4	2,5
8Si	8	5,3

Os teores de Si obtido nos suportes foram inferiores ao valor teórico. Os valores obtidos são 38 % e 34 % menores que o teórico para os suportes 4Si e 8Si, respectivamente. Provavelmente, a reação com o $(NH_4)_2SiF_6$ não foi integral, restando reagente no meio reacional ao fim do processo. De qualquer forma, houve incorporação significativa de silício na alumina, sendo capaz de afetar suas propriedades.

TABELA 6: Análise FRX para os catalisadores bifuncionais.

Catalisadores	%Teórico			%Obtido					
	Cu	Zn	Zr	%CuO	%Cu	%ZnO	%Zn	$\%ZrO_2$	%Zr
4CuZn	5,4	5,5		5,7	4,6	5,4	4,3		
4CuZnZr	5,2	5,3	1,9	6,0	4,8	5,5	4,4	0,9	0,7
8CuZn	5,4	5,5		6,2	4,9	5,4	4,3		
8CuZnZr	5,2	5,3	1,9	6,1	4,9	5,4	4,3	0,9	0,7

Para os catalisadores bifuncionais, todos os catalisadores apresentaram teores inferiores ao teórico, com teores de cobre e zinco mais próximos ao teórico, havendo flutuação mais significativa para o zircônio. A perda de material ao transferir a solução com os metais junto ao suporte para o balão do sistema de rotaevaporação e o arraste da solução durante o processo podem ter contribuído para tais resultados.

5.2. Fisissorção de N_2

Todos os catalisadores, incluindo os suportes, apresentaram isotermas de comportamento semelhante ao apresentado na Figura 20.

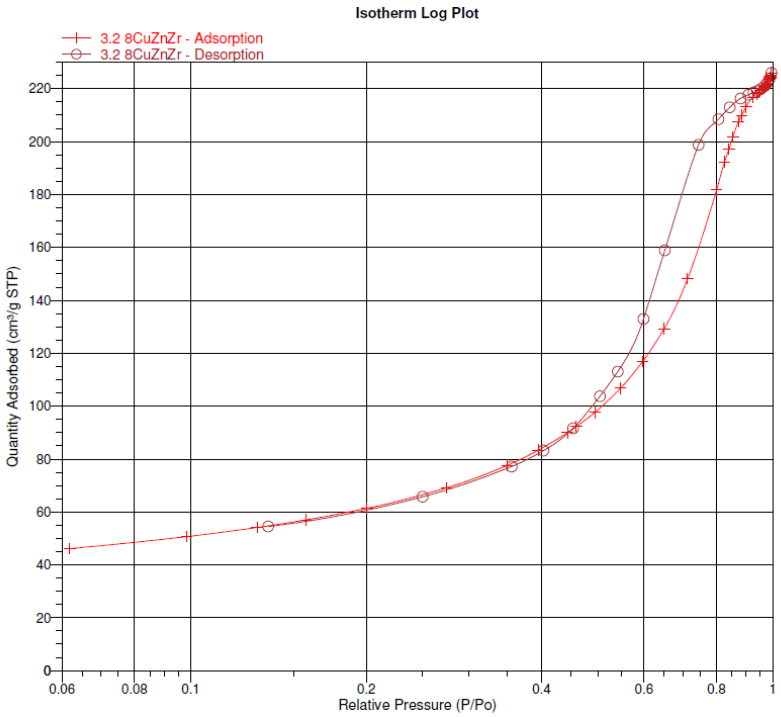


FIGURA 20: Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 obtidas com o instrumento ASAP micromeritics para o catalisador 8CuZnZr.

Todas as isotermas são do tipo V. Nas isotermas obtidas, não há ponto de identificação do fim de formação da monocamada e início de formação da multicamada, que é normalmente identificado através de uma curvatura, como um joelho. A não formação desta curvatura é um indicativo de fraca interação adsorvente/adsorbato.

A formação de histerese é característica da condensação capilar dentro dos poros e é atribuída a diferença encontrada nos processos de condensação e evaporação. A histerese é um indicativo de mesoporosidade. As histereses encontradas são do tipo II, comum a muitos adsorventes, onde o tamanho e a distribuição dos poros não são bem definidos. As áreas obtidas estão apresentadas na Figura 21.

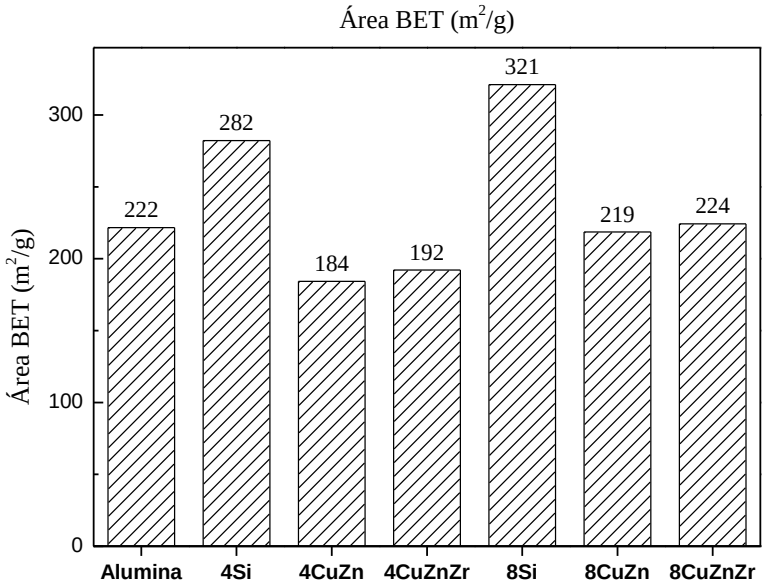


FIGURA 21: Área BET para catalisadores e suportes.

Foi observado um aumento da área superficial do suporte na medida em que se aumentou o teor de silício na síntese. A remoção de átomos de alumínio da rede cristalina é o responsável por tal aumento. De acordo com WEITKAMP (1999), a remoção do Al da rede acontece de maneira mais rápida que a adição de silício.

Após a impregnação dos metais, foi observada a redução da área, como esperado, uma vez que os metais tendem a ocupar a superfície dos poros após remoção do solvente. Os resultados estão de acordo com o apresentado por SILVA (2016). Não houve variação significativa nos catalisadores contendo promotor, Zr. Quanto ao volume dos poros, apresentado na Figura 22, houve uma redução após impregnação dos suportes modificados com os metais.

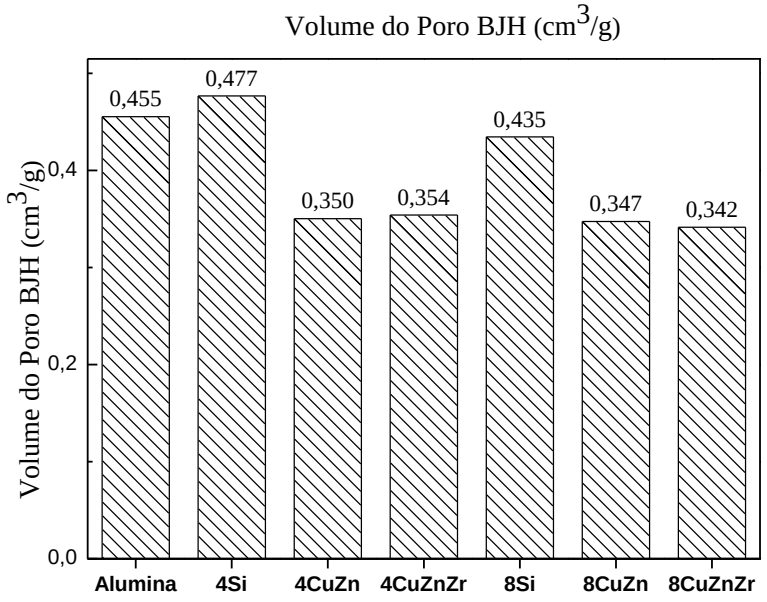


FIGURA 22: Volume dos poros para catalisadores e suportes

Quanto ao diâmetro dos poros, foi observada uma tendência de redução do diâmetro do poro na medida em que se realiza a modificação da alumina, quando analisados através do modelo BJH, observado na Figura 23. A variação do diâmetro dos poros após a impregnação não é considerada significativa. Ela pode estar associada a erros no sistema de medição.

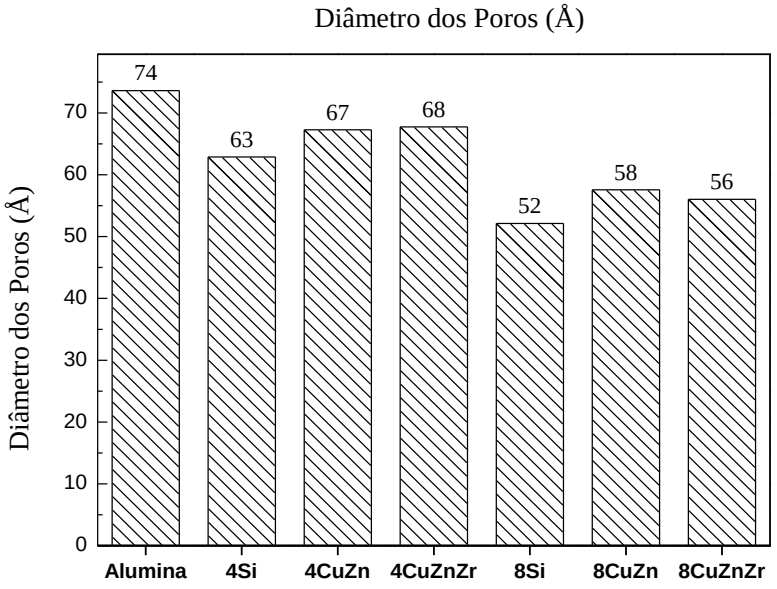


FIGURA 23: Diâmetro dos poros para catalisadores e suportes

5.3. Redução à temperatura programada

A partir das análises de TPR foi possível identificar o perfil de redução dos catalisadores. Os resultados da análise estão apresentados na Figura 24.

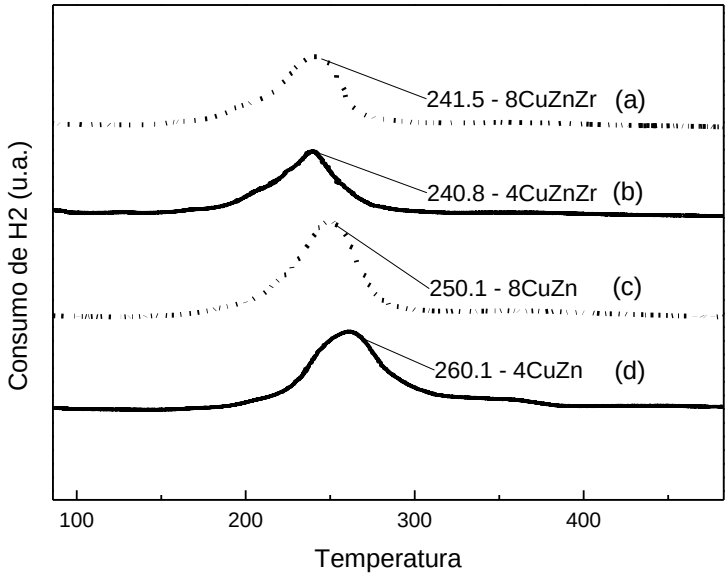


FIGURA 24: Perfil de redução para os catalisadores bifuncionais: (a)8CuZnZr; (b)4CuZnZr; (c)8CuZn e (d)4CuZn

De acordo com SILVA (2016), a redução do CuO puro é caracterizada por um pico largo na faixa de 200 a 400 °C, que compreende a redução do cobre em duas etapas: redução de Cu^{+2} a Cu^{+1}, seguida da redução de Cu^{+1} a Cu^{0}.

Quanto ao grau de modificação do suporte, não foi observada variação significativa para os diferentes teores de Si. A presença do promotor de Zr levou à uma leve redução da temperatura de máxima redução, comparado aos catalisadores não promovidos. De acordo com JEONG e SUH (2016), o ZrO_2 não produz nenhuma influência no comportamento de redução do CuO, pois não afeta a interação estrutural existente entre CuO e ZnO. Entretanto, o ZrO_2 atua como suporte, aumentando dispersão das partículas de cobre e, consequentemente a área disponível de CuO (JEONG; SUH, 2016). Quanto maior é a dispersão, menores são as partículas de cobre e mais fácil acontece a redução. Logo, temperaturas de redução mais elevadas serão encontradas para partículas de CuO maiores (GUO *et al*., 2011; ZHANG *et al*., 2006).

Os resultados garantem que os catalisadores se encontrarão em seu estado reduzido nas condições experimentais utilizadas (270, 280 e 290 °C).

5.4. Adsorção e dessorção termoprogramada de n-butilamina (TPD-n-But)

Os resultados para força ácida dos suportes foram obtidos a partir de análise termogravimétrica e estão apresentados na Tabela 7.

TABELA 7: Medida da acidez dos suportes

Suporte	Sítios fracos (<150 °C)		Sítios médios (150°C-300 °C)		Sítios Fortes (300°C-600 °C)		Sítios Totais (mmol/g)
	Acidez ($mmol/g_{cat}$)	Contribuição (%)	Acidez ($mmol/g_{cat}$)	Contribuição (%)	Acidez ($mmol/g_{cat}$)	Contribuição (%)	
Al_2O_3	1,17	66,2	0,39	22,2	0,21	11,7	1,77
4Si	0,82	53,8	0,40	26,4	0,30	19,8	1,53
8Si	0,90	54,0	0,40	23,8	0,37	22,2	1,67

Ao realizar as modificações, foi observada uma redução dos sítios ácidos fracos em relação a alumina de partida. Porém, sem diferença significativa em relação ao teor de silício incorporado. A redução de sítios ácidos fracos pode estar relacionada à remoção de átomos de Al de sítios de Lewis fracos.

Não foi observada mudança significativa do número de sítios ácidos médios, apenas um aumento em sua contribuição na medida em que ocorre a perda de sítios fracos após modificação da alumina.

Para os sítios fortes, houve um aumento do número de sítios e de suas contribuições para a acidez na medida em que houve incorporação de Si. O aumento da concentração de sítios fortes pode estar relacionado à formação de sítios de Brønsted, típicos de alumino-silicatos, com o tratamento com $(NH_4)_2SiF_6$.

Em suma, ao realizar as modificações foi observada uma redução de sítios ácidos fracos e aumento de sítios ácidos fortes, proporcional ao teor de Si incorporado. A acidez total, por outro lado, diminuiu.

5.5. Ressonância Magnética Nuclear (^{29}Si e ^{27}Al)

As análises de RMN ^{27}Al mostram 2 sinais por volta de 64 e 7,5 ppm (Figura 25). Estes correspondem ao alumínio tetracoordenado (geometria tetraédrica) e hexacoordenado (geometria octaédrica), respectivamente.

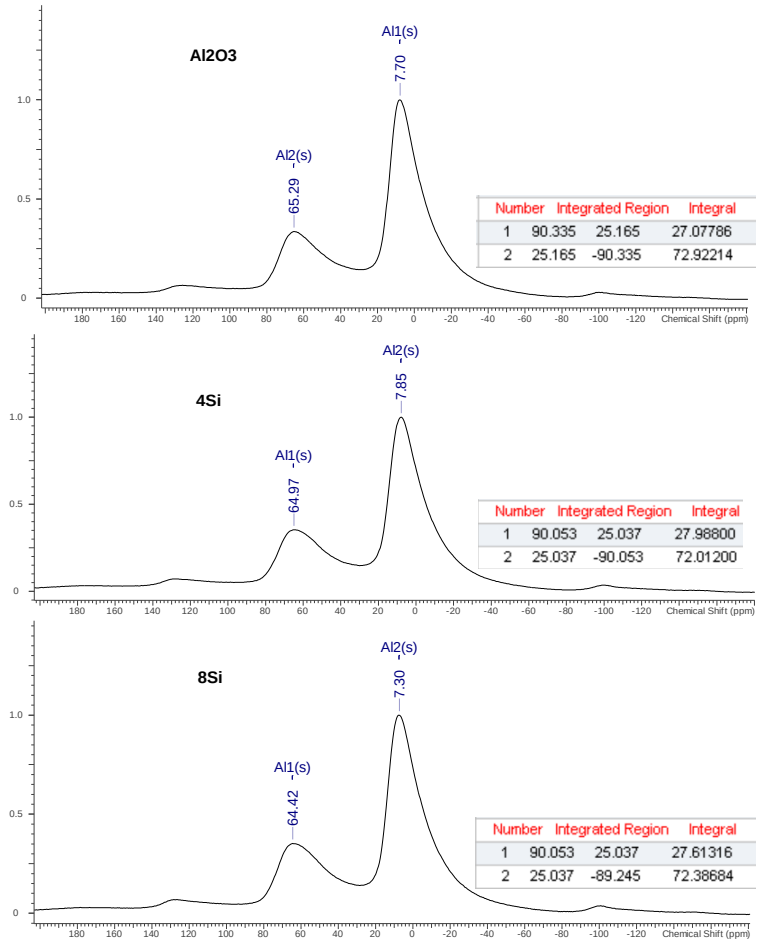


FIGURA 25: RMN ^{27}Al para Alumina, 4Si e 8Si, respectivamente.

Para a alumina de partida foi encontrada uma proporção de 27,1 e 72,9 % entre os Al tetra e hexacoordenados, respectivamente. A composição típica para a ɣ-alumina é de 30:70, estando de acordo com os valores obtidos (SAMAIN *et al.*, 2014). A mesma característica foi encontrada nos suportes 4Si e 8Si. A proporção AlO_4:AlO_6 foi de 28:72 para 4Si e de 27,6:72,4 para o 8Si. Os resultados indicam que a remoção de átomos de alumínio da estrutura da alumina não tem preferência quanto ao tipo de

coordenação. Tanto átomos tetracoordenados como hexacoordenados foram removidos e a proporção entre sítios característicos da ɣ-alumina foi mantida.

No espectro de RMN ^{29}Si do suporte 4Si (Figura 26) foi encontrado um leve aumento do sinal na faixa de -70 a -120 ppm sem formação de sinais claros e intensos. De acordo com ENGELHARDT (2007), a faixa de -60 a -120 ppm corresponde a faixa típica de Si tetracoordenado em silicatos; sinais largos (na faixa de 10 a 20 ppm) são observados em sistemas altamente desordenados, como em materiais amorfos ou vítreos.

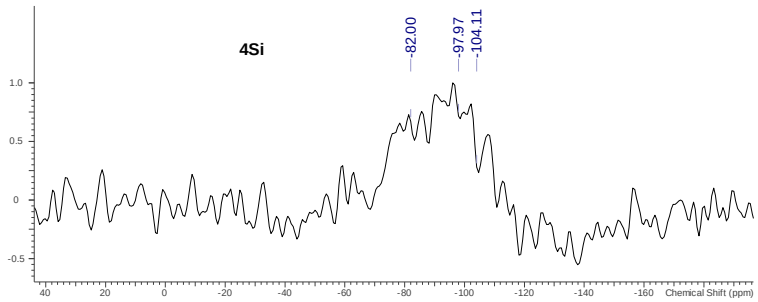


FIGURA 26: RMN ^{29}Si para o suporte 4Si.

A baixa concentração de Si encontrada no suporte 4Si, verificada nas análises por FRX, é responsável pela baixa intensidade dos sinais obtidos. Para o suporte 4Si, 3 sinais puderam ser identificados: -82, -97,9 e -104,1 ppm. Como o teor de Si adicionado é baixo, os espectros obtidos são assumidos como de aluminossilicatos e não de silicatos livres de Al. Portanto, de acordo com os espectros obtidos por ENGELHARDT, o sinal de 82 ppm corresponde a ambientes do tipo Si(4Al), que corresponde um silicato tetracoordenado com 4 átomos de alumínio vizinhos. O sinal de 97,7 ppm encontra-se na faixa correspondente a ambientes do tipo Si(2Al) e Si(1Al), enquanto o de 104,1 ppm, a Si(1Al) ou Si(0Al). Os diferentes ambientes destes aluminosilicatos estão apresentados na Figura 27.

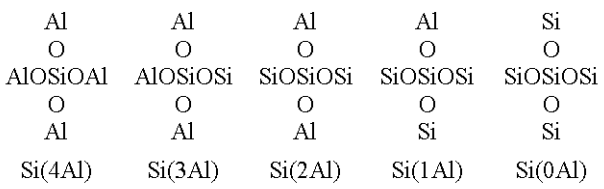


FIGURA 27: Esquema com diferentes ambientes atômicos para sílica-Alumínio.

Para o suporte 8Si, o RMN ^{29}Si (Figura 28) apresentou sinais intensos em -101,5, -109,8 e -111,1 ppm, que correspondem a ambientes Si(1Al) e Si(0Al) para o sinal de 101,5 ppm; e ambiente Si(0Al) para os sinais de -109,8 e -111,1 ppm.

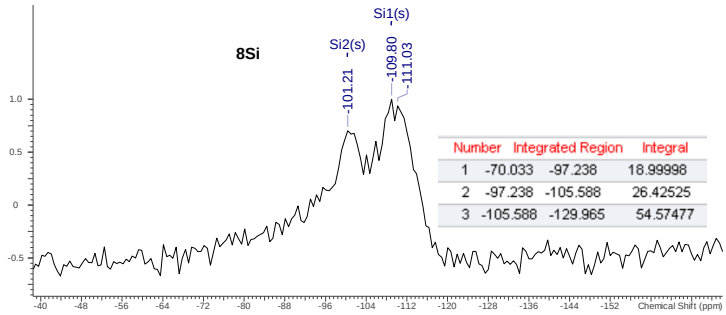


FIGURA 28: RMN ^{29}Si para o suporte 8Si.

Portanto, os resultados de RMN ^{29}Si indicam que 81 % dos átomos de silício encontram-se em ambiente do tipo Si(0Al) para o suporte 8Si, indicando alta presença de silicato sem formação de sítios ácidos de Brønsted típicos de aluminossilicatos; e ambientes Si(1Al), associados a sítios de Brønsted fortes. Para o suporte 4Si, o ambiente preponderante não pôde ser quantificado. Os diferentes tipos de ambiente seguem a seguinte ordem de atividade: Si(4Al)< Si(3Al)< Si(2Al)< Si(1Al) (SIERKA *et al*., 1998).

5.6. Testes catalíticos

5.7. Avaliação dos suportes ácidos na desidratação de metanol a DME

Os percentuais de conversão da desidratação do metanol a dimetil éter sobre os suportes de alumina modificada e material de referência, a alumina, estão apresentados na Figura 29. Os testes catalíticos foram realizados a 50 Bar e em diferentes temperaturas.

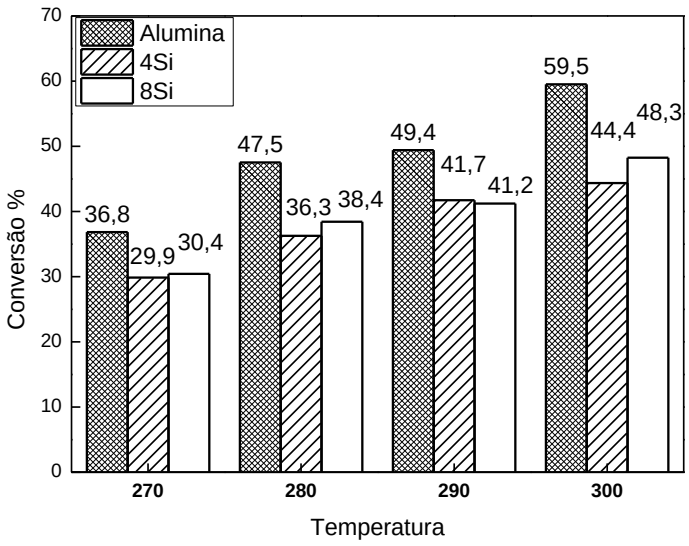


FIGURA 29: Conversão de metanol a DME usando alumina, 4Si e 8Si; (270, 280, 290 e 300 °C; 50 Bar).

Durante a desidratação, a seletividade a DME foi de 100%. Foi observado que a conversão de metanol a DME aumenta com o aumento da temperatura. Os suportes modificados obtiveram desempenho inferior a alumina para a faixa de temperatura observada, com pouca diferença de desempenho entre os suportes modificados. Uma diferença um pouco mais acentuada foi observada a 300 °C. A esta temperatura a cinética da reação é mais favorecida, realçando a diferença do número total de sítios ácidos presentes (o suporte 4Si possui a menor quantidade de sítios ácidos total).

A redução do desempenho pode estar associada, além da redução do número de sítios ácidos total (seção 5.4, Tabela 7), à remoção de sítios fracos de Lewis provocados pela desaluminação através da solução de $(NH_4)_2SiF_6$. Pares sítios ácido-base de Lewis fracos são sugeridos como os mais ativos para desidratação de metanol, enquanto sítios fortes favorecem a produtos indesejados, como olefinas (GARCÍA-TRENCO; MARTÍNEZ, 2012). De acordo com YARIPOUR *et al.* (2005), o metanol é desidratado para formar DME através dos sítios ácidos em catalisadores sólidos e que a formação de DME está relacionada principalmente à sítios de média e fraca acidez. YARIPOUR *et al.* (2005) observaram ainda uma redução da conversão de metanol a DME em aluminosilicatos na medida em que o teor de Si é aumentado e que os resultados encontrados podem também estar relacionados ao bloqueio de sítios ácidos por aglomerados de sílica. Este fato pode ser investigado através de análises DRX (YARIPOUR *et al*, 2005).

5.8. Avaliação dos catalisadores bifuncionais na hidrogenação de CO_2

Ao realizar os testes catalíticos, os resultados foram comparados quanto a conversão de CO_2 e seletividade. Para todos os catalisadores, o aumento da temperatura e da pressão gerou maiores conversões. O resultado encontra-se de acordo com o princípio de Le Chatelier.

As Figuras 30 e 31 apresentam a conversão de CO_2 em diferentes temperaturas de reação, para os diferentes catalisadores, realizados a 50 e 30 Bar, respectivamente.

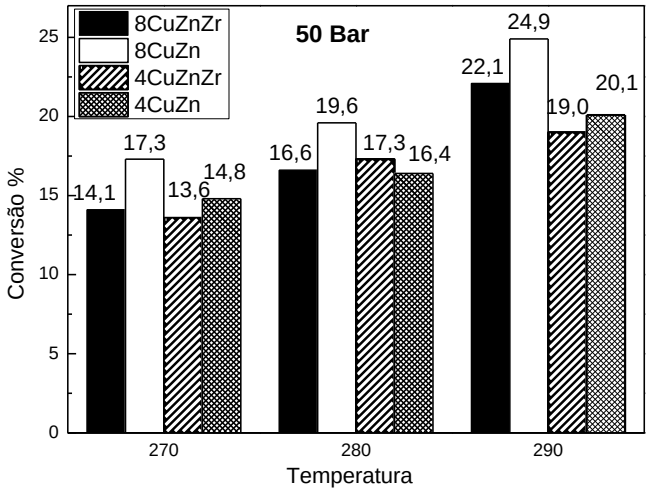


FIGURA 30: Conversão de CO_2 sob diferentes temperaturas e a 50 Bar. WHSV= 0,23 h^{-1}.

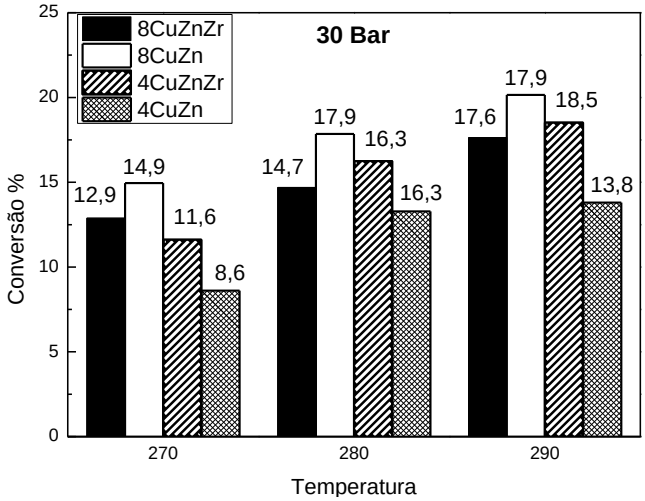


FIGURA 31: Conversão de CO_2 sob diferentes temperaturas e a 30 Bar. WHSV= 0,23 h^{-1}.

A presença do Zr implicou em redução da conversão para quase todos os casos. A exceção foi o catalisador 4CuZnZr a 30 Bar (Figura 31), que apresentou melhor desempenho quando comparado ao 4CuZn, sob todas as temperaturas avaliadas. O efeito da presença do Zr pode ser melhor observado nos catalisadores 8CuZn e 8CuZnZr. Nestes, os teores de Cu e Zn são similares, onde a diferença é a presença do Zr.

Após passar na coluna cromatográfica, é possível identificar os seguintes compostos, em sequência: CO, CO_2, H_2O, metanol e DME (anexo). Durante as reações não foi identificada a formação de nenhum outro produto.

É preciso mencionar que, em todas as condições estudadas, foi observada formação de CO. Entretanto, o CO não foi incluído nos cálculos[2] de seletividade e produtividade. Ao analisar as áreas dos cromatogramas, foi observado que a formação de CO aumenta levemente com a temperatura. A pressão não mostrou nenhuma influência significativa na formação de CO e os resultados obtidos encontram-se de acordo como apresentado por SILVA (2016). De acordo com SHEN *et al.* (2008), a seletividade relativa entre metanol e monóxido de carbono reduz com o aumento da temperatura e redução da pressão.

Omitir a formação do monóxido de carbono nos cálculos não deve implicar em erros muito significativos. Utilizando-se de mistura CO_2:H_2 de 1:3, os teores máximos no equilíbrio termodinâmico de CO a 270 °C, numa reação até DME são de 10,3 e 6,1 % para reações a 30 e 50 Bar, e a 290 ºC de 16,57 % e 10,78 % a 30 e 50 Bar respectivamente (SHEN *et al.*, 2000).

Os valores apresentados no parágrafo anterior representam os limites termodinamicamente possíveis de CO ao final da reação, logo os teores encontrados experimentalmente devem ser inferiores ao relatado uma vez que, na prática, a condição de idealidade nem sempre pode ser aceita.

Para todos os casos, isto é, para as diferentes temperaturas e pressões trabalhadas o catalisador 8CuZn apresentou as maiores conversões, sendo a maior 24,9 % a 50 Bar e 290 °C. A maior conversão obtida por SILVA (2016) foi 9 % a 270 °C e 50 Bar

[2] As curvas de calibração do CO não puderam ser realizadas, pois área do sinal referente ao CO está próximo do limite de detecção do método utilizado, maximizando o erro experimental.

utilizando catalisador $Cu.ZnO/Al_2O_3$, com catalisador produzido via impregnação úmida. O principal motivo dessa diferença é o WHSV utilizado, 0,23 h^{-1} neste trabalho e 10 h^{-1} por Silva. Espera-se que, com a redução da velocidade espacial, se permita a aproximação aos limites termodinâmicos dos produtos, ou seja, é esperado maiores teores de CO, metanol e DME para tal condição.

Os resultados obtidos para seletividade encontram-se na Tabela 8 e Figura 32.

TABELA 8: Seletividade a metanol (MeOH) e DME dos catalisadores bifuncionais obtidos. Os ensaios foram realizados com vazão de 0,113 g /min, ou seja, WHSV=0,23 h^{-1}.

	8CuZn		**8CuZnZr**		**4CuZn**		**4CuZnZr**	
	%MeOH	%DME	%MeOH	%DME	%MeOH	%DME	%MeOH	%DME
30 Bar								
270	51	49	51	49	60	40	52	48
280	55	45	55	45	61	39	57	43
290	60	40	59	41	63	37	61	39
50 Bar								
270	51	49	48	52	52	48	48	52
280	56	44	55	45	60	40	54	46
290	62	38	61	39	63	37	62	38

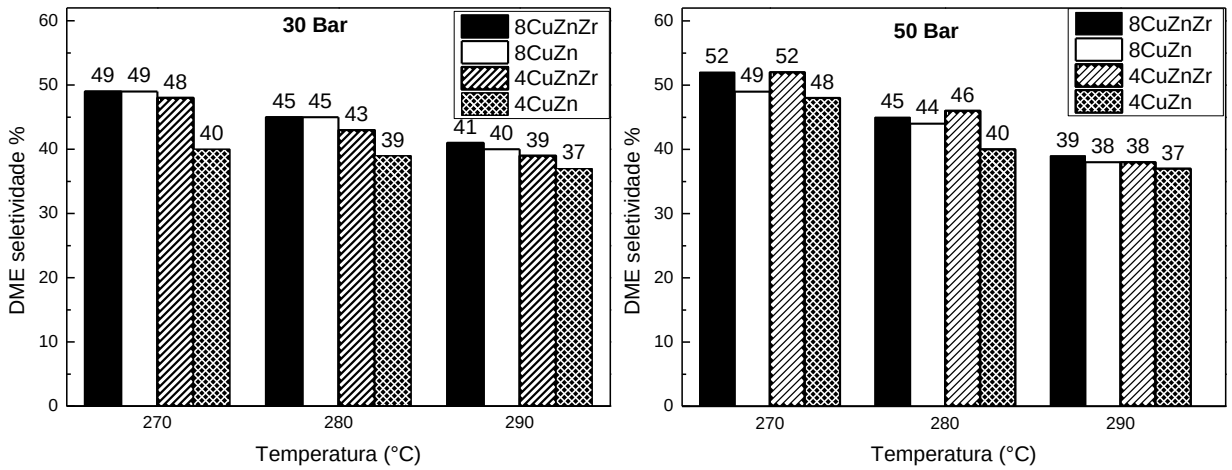


FIGURA 32: Seletividade a DME para os catalisadores bifuncionais em diferentes temperaturas, a 30 e 50 Bar. WHSV= 0,23 h^{-1}

A seletividade a DME foi discretamente maior para os catalisadores 4CuZnZr e 8CuZnZr a 50 Bar e 270 °C. A seletividade a DME nessa condição foi de 52 %.

Aparentemente, a presença do zircônio não provocou mudança significativa no perfil de seletividade a DME.

O catalisador que apresentou maior produtividade (metanol + DME) foi o 8CuZn, quando comparado aos outros nas diferentes temperaturas e pressões. A conversão do CO_2 a 50 Bar e 290 °C foi de 24,9 %. O consumo de CO_2 deste catalisador foi de 0,59 $mmol.min^{-1}/g_{cat}$ com produtividade de 0,36 $mmol.min^{-1}/g_{cat}$ de metanol e 0,11 $mmol.min^{-1}/g_{cat}$ de DME [3].

Os resultados obtidos nos testes de hidrogenação de CO_2 e os resultados obtidos nos testes de eficiência de desidratação de metanol a DME usando os suportes 4Si e 8Si sugerem que os catalisadores impregnados em alumina, assim como o $Cu.ZnO/Al_2O_3$, desenvolvidos por SILVA (2016), poderiam obter melhores rendimentos se utilizados nas condições operacionais empregadas nessa dissertação (m= 0,113 g/min, 290 °C e 50 Bar), uma vez que a alumina sem modificação se mostrou mais eficiente na desidratação do metanol à DME e as condições utilizadas permitem maior extensão de reação.

[3] É importante frisar que embora minimizado em parágrafo anterior, a omissão do CO nos cálculos implica dizer que a produtividade real é inferior ao relatado. Entretanto a concentração molar máxima termodinamicamente possível de CO, sob tais condições (290 °C e 50 Bar), é de 10,78 %, sendo que estes valores podem ser menores na medida que se o sistema se afasta da condição de idealidade.

6. Conclusão

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que os catalisadores bifuncionais obtidos apresentam potencial para a produção de metanol e DME através da hidrogenação de CO_2.

O método de modificação da alumina com $(NH_4)_2SiF_6$ permitiu a incorporação de silício a estrutura da alumina, entretanto os teores de Si incorporado nos suportes foram inferiores ao esperado. Os valores obtidos são 38 % e 34 % menores que o teórico para os suportes 4Si e 8Si, respectivamente. O método de modificação provocou aumento da área superficial em função da remoção de átomos de alumínio da estrutura.

A adição dos átomos de Si, através da modificação da alumina com $(NH_4)_2SiF_6$, provocou um aumento dos sítios ácidos fortes, porém com uma redução dos sítios fracos, atribuído à remoção de átomos de alumínio provocada pelo agente modificante. O número de sítios fortes gerados é inferior ao número de sítios ácidos fracos removidos, tendo como saldo uma redução do número de sítios ácidos total no catalisador. A modificação da ɣ-alumina com $(NH_4)_2SiF_6$ não aparenta vantagem em relação ɣ-alumina pura quando o objetivo é produzir DME. A desvantagem está relacionada à redução dos sítios ácidos totais e/ou remoção de sítios ácidos fracos de Lewis que atuam na desidratação do metanol nas condições estudadas.

Os catalisadores bifuncionais foram produzidos através do método de impregnação úmida e apresentaram teores satisfatórios (média de 91 % de incorporação para Cu e 80 % para Zn). Quanto ao Zr, somente 37 % do metal foi impregnado ao suporte. Após impregnação, a área do catalisador diminuiu em relação ao suporte, pois os metais se acumulam na superfície do suporte com a remoção do solvente.

A presença do zircônio provocou pequena redução da temperatura de máximo consumo de H_2 no TPR, aproximadamente 10 °C. Entretanto, de um modo geral, não foi observada melhora no desempenho catalítico com a presença do promotor Zr, com exceção para o 4CuZnZr a 30 Bar quando comparado ao 4CuZn. A análise de FRX indicou menor teor metálico para este catalisador (4CuZn).

Tanto o aumento da temperatura quanto da pressão geram efeitos positivos na conversão de CO_2, as maiores conversões foram obtidas para 290 °C e 50 Bar. Porém a seletividade a DME diminuiu ligeiramente com o aumento da temperatura. Portanto

pode-se concluir que a taxa de formação de metanol aumenta de forma mais intensa que a taxa de sua desidratação.

O catalisador que apresentou maior produtividade (metanol + DME) foi o 8CuZn quando comparado aos outros nas diferentes temperaturas e pressões. A conversão do CO_2 a 50 Bar e 290 °C foi de 24,9 % e seletividade de 38 % de DME e WHSV= 0,23 h^{-1}. O consumo de CO_2 foi de 0,588 $mmol.min^{-1}/g_{cat}$, com produtividade de 0,36 $mmol.min^{-1}/g_{cat}$ de metanol e 0,11 $mmol.min^{-1}/g_{cat}$ de DME.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Na presente dissertação, alguns itens merecem atenção e trabalhos futuros podem ser sugeridos:

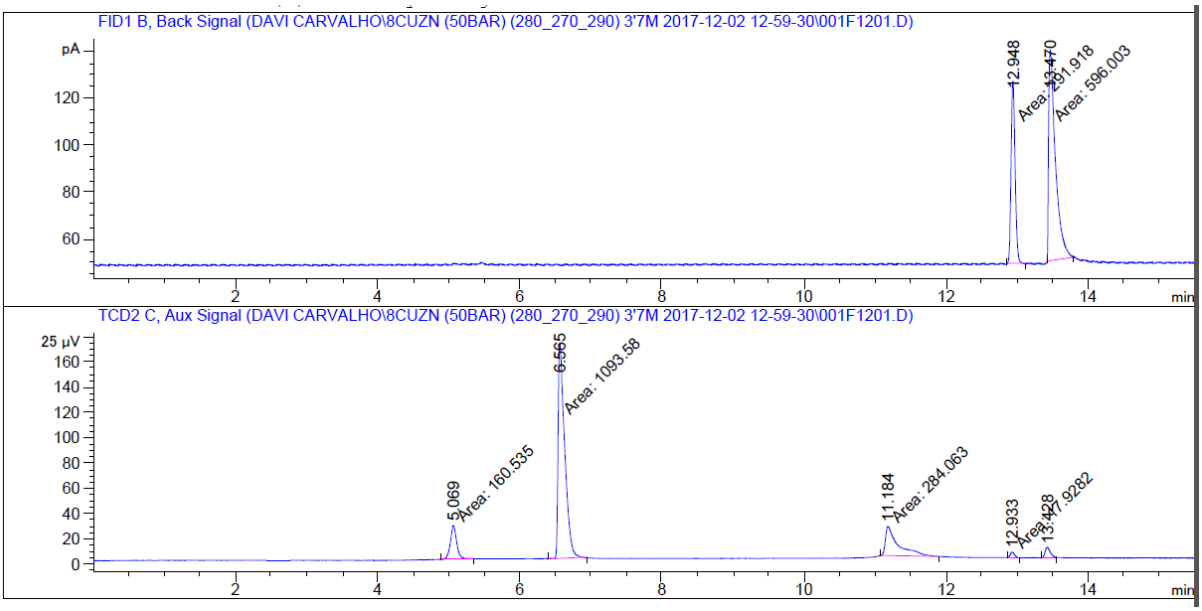
- Curva de calibração do CO – Com a curva de calibração do CO, a real conversão do CO_2 em metanol e DME pode ser de fato calculado, permitindo realizar as comparações com os limites termodinâmicos apresentados por SHEN (2000).
- Realizar os ensaios catalíticos fixando um WHSV= 10 h^{-1} com a finalidade de se estabelecer dados comparativos com SILVA (2016) através dos catalisadores suportados em γ-Al_2O_3; ou
- Manter o WHSV de 0,23 h^{-1} e produzir os mesmos catalisadores bifuncionais, porém suportado γ-Al_2O_3;

8. Anexo

Cromatograma após reação com o catalisador 8CuZn a 50 Bar e 270 °C.

Sinal do FID :	13,0	min	- metanol
	13,5	min	- DME

Sinal do TCD :	5,1	min	- CO
	6,6	min	- CO_2
	11,2	min	- H_2O
	12,9	min	- Metanol
	13,4	min	- DME



9. Referências bibliográficas

ABREU, B. M. N. B. **Modelagem cinética da desidratação de metanol a dimetil éter**. 2015. Dissertação (mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

AGUAYO, T; EREÑA, J.; MIER, D.; ARANDES, J.M.; OLAZAR, M.; BILBAO, J.. Kinetic Modeling of Dimethyl Ether Synthesis in a Single Step on a CuO-ZnO-Al_2O_3/gamma-Al_2O_3 catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 17, p. 5522–5530, 2007.

ALHARBI, W.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over Heteropoly Acid Catalysts: The Relationship between Reaction Rate and Catalyst Acid Strength. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 12, p. 7186–7193, 2015.

AMPELLI, C.; PERATHONER, S.; CENTI, G. CO_2 utilization: An enabling element to move to a resource-and energy-efficient chemical and fuel production. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 373, n. 2037, p. 1–35, 2015.

ARENA, F.; ITALIANO, G.; BARBERA, K.; BORDIGA, S.; BONURA, G.; SPADARO, L.; FRUSTERI, F.. Solid-state interactions, adsorption sites and functionality of Cu-ZnO/ZrO_2 catalysts in the CO_2 hydrogenation to CH_3OH. **Applied Catalysis A: General**, v. 350, n. 1, p. 16–23, 2008.

ARESTA, M. **Carbon Dioxide Recovery and Utilization**. Bari, Italy: Springer-Science Business Media, B.V., 2003.

AZIZI, Z.; REZAEMANESH, M.; TOHIDIAN, T.; RAHIMPOUR, M.R.. Dimethyl ether: A review of technologies and production challenges. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 82, p. 150–172, 2014.

BARTLEY, G. J. J.; BURCH, R. Support and morphological effects in the synthesis of methanol over Cu/ZnO, Cu/ZrO_2 and Cu/SiO_2 catalysts. **Applied Catalysis**, v. 43, n. 1, p. 141–153, 1988.

BEHRENS, M.; STUD, F.; KASAKIN, I.; KUHL, S.; HAVECKER, M.; ABILD-PEDERSEN, F.; ZANDER, S,; GIRGSDIES, F.; KURR, P.; KNIEP, B.-L.; TOVAR, M.; FISCHER, R.W.; NORSKOV, J.K.; SCHLÖGL. The Active Site of Methanol Synthesis over $Cu/ZnO/Al_2O_3$ Industrial Catalysts. **Science**, v. 336, n. 6083, p. 893–897, 2012.

BEHRENS, M. **Materials Chemistry of Cu / ZnO-based Catalysts for Methanol Synthesis and Steam Reforming**. 2013.

BELTON, D. N.; SUN, Y. M.; WHITE, J. M. Encapsulation and Electronic Effects in a Thin-Film Model of a Rhodium-Titania Strong Metal-Support Interaction Catalyst. **American Chemical Society**, v. 106, p. 3059–3060, 1984.

CHENG, W.-H.; KUNG, H. H. **Methanol production and use**. CRC PRESS, 1994.

CHINCHEN, G.C.; DENNY, P.J.; JENNINGS, J.R.; SPENCER, M.S.; WAUGH, K.C.. Review - Synthesis of Methanol. **Applied Catalysis**, v. 36, p. 1–65, 1988.

ENGELHARDT, G. Silicon-29 NMR of Solid Silicates. **Encyclopedia of Magnetic Resonance**, 2007.

FERREIRA, H. B. P. **Análise técnica e econômica de sequestro químico de CO_2 via produção de dimetil carbonato por rota direta**. Dissertação (mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

GANESH, I. Conversion of Carbon Dioxide into Several Potential Chemical Commodities Following Different Pathways - A Review. **Materials Science Forum**, v. 764, p. 1–82, 2013.

GARCÍA-TRENCO, A.; MARTÍNEZ, A. Direct synthesis of DME from syngas on hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalysts: New insights into the role of zeolite acidity. **Applied Catalysis A: General 411-412**, p. 170-179, 2012.

GOOD, D. A. *et al*. Lifetimes and global warming potentials for dimethyl ether and for fluorinated ethers: CH_3OCF_3 (E143a), CHF_2OCHF_2 (E134), CHF_2OCF_3 (E125).

Journal of Geophysical Research: Atmospheres, v. 103, n. D21, p. 28181–28186, 1998.

GRUNWALDT, J.D.; MOLENBROEK, A.M.; TOPSØE, N.-Y.; TOPSØE, H.; CLAUSE, B.S.. In situ investigations of structural changes in Cu/ZnO catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 194, n. 2, p. 452–460, 2000.

GUO, X.; MAO, D.; LU, G.; WANG, S.; WU, G.. CO_2 hydrogenation to methanol over Cu/ZnO/ZrO2catalysts prepared via a route of solid-state reaction. **Catalysis Communications**, v. 12, n. 12, p. 1095–1098, 2011.

HANSEN, P.L; WAGNER, J.B.; HELVEG, S.; ROSTRUP-NIELSEN, J.R.; CLAUSEN, B.S.; TOSPSOE, H.. Atom-Resolved Imaging of Dynamic Shape Changes in Supported Copper Nanocrystals. **Science**, v. 295, n. April, p. 2053–2054, 2002.

HATTORI, H.; ONO, Y. **Solid Acid Catalysis: From Fundamentals to Applications**. Pan Stanford Publishing, 2015. v. 7

HORNAK, J. P. **The Basics of NMR**. Rochester Institute of Technology. Center for Imaging Science, 2017.

IEA. **Technology roadmap - Carbon capture and Storage**, p. 59, 2013.

IPCC. **Carbon Dioxide Capture and Storage - A Special Report of Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Changes**. 2005.

IPCC. **Projections of Future Changes in Climate- IPCC Fourth Assessment Report: Climate Change 2007**, 2007.

IPCC. Ask the Experts: The IPCC Fifth Assessment Report. **Journal Carbon Management**, v. 5, n. 1, p. 17–25, 2014.

JENKINS, R. **Chemical Analysis: X-Ray Fluorescence Spectrometry**. Wiley-Interscience publication. 2 ed., v. 152, 1999.

JEONG, C.; SUH, Y. W. Role of ZrO_2 in $Cu/ZnO/ZrO_2$ catalysts prepared from the precipitated Cu/Zn/Zr precursors. **Catalysis Today**, v. 265, p. 254–263, 2016.

KEELER, J. **Underestanding NMR Spectroscopy**. Wiley, 2002.

KLIER, K. Methanol Synthesis. **Advances in Catalysis**, v. 31, 1982.

KLIER, K.; CHATIKAVANU, V.; HERMAN, R.G.; SIMMONS, G.W.. Catalytic synthesis of methanol from CO/H_2, The effects of carbon dioxide. **Journal of Catalysis**, v. 74, n. 2, p. 343–360, 1982.

KULD, S.; THORHAUGE, M.;FALSIG, H.; ELKJAER, C.F.; HELVEG, S.; CHORKENDORFF, I.; SEHESTED, J.. Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis. **Handbook of Heterogenous Catalysis**, p. 2920, 2016.

KUNG, H. H. Deactivation of methanol synthesis catalysts - a review. **Catalysis Today**, v. 11, n. 4, p. 443–453, 1992.

KUNKES, E.; BEHRENS, M. **Methanol Chemistry**. 2013.

KUNKES, E. L.; STULDT, F.; ABILD-PEDERSEN, F.; SCHLÖGL,R.; BEHRENS, M.. Hydrogenation of CO_2 to methanol and CO on $Cu/ZnO/Al_2O_3$: Is there a common intermediate or not? **Journal of Catalysis**, v. 328, p. 43–48, 2015.

LADERA, R.; FINOCCHIO, E.; ROJAS, S.; FIERRO, J.L.G.; OJEDA, M.. Supported niobium catalysts for methanol dehydration to dimethyl ether: FTIR studies of acid properties. **Catalysis Today**, v. 192, p. 136–143, 2012.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B.. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today**, v. 41, n. 1–3, p. 207–219, 1998.

LIMA, S. H. **Produção Direta de DME a Partir de Gás de Síntese em Sistema Catalítico Misto**. 2014. Tese (doutorado em Química)- Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

LLOYD, L. **Fundamental and Applied Catalysis: Handbook of Industrial Catalysts**. .2013.

LUNKENBEIN, T.; SCHUMANN, J.; BEHRENS, M.; SCHLÖGL, R.; WILLINGER M.G.. Formation of a ZnO Overlayer in Industrial Cu/ZnO/Al_2O_3Catalysts Induced by Strong Metal-Support Interactions. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 54, n. 15, p. 4544–4548, 2015.

MELLO, M. I. S. De. **Estudo de catalisadores para a produção de combustíveis alternativos: reação de fischer-tropsch e síntese de metanol via hidrogenação de CO_2**. 2017. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química, Universidade Federal Do Rio Grande Do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, 2017.

OLAH, G. The Methanol Economy. **CHEMICAL & ENGINEERING NEWS**, 2003.

OLAH, G. A.; GOEPPERT, A.; PRAKASH, G. K. S. **Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy**. 2nd. ed. WILEY-VCH, 2009.

OSMAN, A.I; ABU-DAHRIEH, J.K.; ROONEY, D.W.; HALAWAY, S.A.; MOHAMED, M.A.; ABEDELKADER, A.. Effect of precursor on the performance of alumina for the dehydration of methanol to dimethyl ether. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 127, p. 307–315, 2012.

RACKLEY, S. R. **Carbon Capture and Storage Program**. v. 325 , 2008.

RESASCO, D. E.; HALLER, G. L. A model of metal-oxide support interaction for Rh on TiO2. **Journal of Catalysis**, v. 82, n. 2, p. 279–288, 1983.

ROBINSON, W. R. A. M.; MEL, J. C. Support effects in methanol synthesis over copper- containing catalysts. **Applied Catalysis Elsevier Science Publishers B.V**, v. 76, p. 117–129, 1991.

SÁ, J. **Fuel Production with Heterogeneous Catalysis**.2015.

SAMAIN, L.; JAWORSKI, A.; EDÉN, M.; LADD, D.M.; SEO, D.-K.;GARCIA-GARCIA, F.J.; HÄUSSERMANN, U.. Structural analysis of highly porous γ-Al_2O_3. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 217, p. 1–8, 2014.

SANTOS, E. S.; GAMA, E. M.; FRANÇA, R. DA S.; SOUZA, A. S.; MATOS, R. P. Espectrometria de Fluorescência de Raios-X na Determinação de Espécies Químicas. **Enciclopédia Biofera**, v. 9, n. 17, p. 3413–3432, 2013.

SCHMALL, M.. **Catálise heterogênia**. Synergia. p. 165-168. 2011.

SEMELSBERGER, T. A.; BORUP, R. L.; GREENE, H. L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel. **Journal of Power Sources**, v. 156, n. 2, p. 497–511, 2006.

SHARAFUTDINOV, I.; DAHL, S.; CHORKENDORFF. **Investigations into low pressure methanol synthesis**. Department of Physics, Technical University of Denmark. 2013.

SHEN, W.-J.; JUN, K.-W.; CHOI, H.-S.; LEE, K.-Y.. Thermodynamic investigation of methanol and dimethyl ether synthesis from CO_2 Hydrogenation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 2, p. 210–216, 2000.

SIERKA, M.; EICHLER, U.; DATKA, J.; SAUER, J. Heterogeneity of Brønsted Acidic Sites in Faujasite Type Zeolites due to Aluminum Content and Framework Structure. **Journal of Physical Chemestry B**, v. 102, n. 3, p. 6398, 1998.

SIERRA, I.; EREÑA, J.; AUAYO, A.T.; ATEKA. A.; BILBAO, J.. Kinetic Modelling for the Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over γ-Al_2O_3. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 613–618, 2013.

SILVA, R. J. **Síntese de metanol e dimetil éter a partir da hidrogenação de dióxido de carbono (CO_2) utilizando catalisadores de cobre e zinco suportados em Al_2O_3 e Nb_2O_5**. 2016. Tese (doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU. L.; PIEROTTI, R.A.; *et al*. International Union of Pure Commission on Colloid and Surface Chemistry

including Catalysis * Reporting Physiosorption data for Gas/Solid system with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.

SPEIGHT, J. **Chemical and process design handbook**. McGraw-Hill, 2002.

SPIVEY, J.J. Review: Dehydration catalysts for the methanol/dimethyl ether reaction. **Chemical Engineering Communications**, v. 110, n. 1, p. 123–142, 1991.

SUMIDA, K.; ROGOW, D.L;MASON, J.A.; MCDONALD, T.M.; BLOCH, E.D.; HERM, Z.R.; BAE, T.-H; LONG, J.R.. Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 2, p. 724–781, 2012.

WAMBACH, J.; BAIKER, A.; WOKAUN, A. CO_2 hydrogenation over metal / zirconia catalysts. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, p. 5071–5080, 1999.

WANG, W.; WANG, S.; MAS, X.; GONG, J.. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3703, 2011.

WEITKAMP, J.; PUPPE, L. **Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications**, 1999.

XIAODING, X.; MOULIJN, J. A. Mitigation of CO_2 by Chemical Conversion: Plausible Chemical Reactions and Promising Products. **Energy & Fuels**, v. 10, n. 2, p. 305–325, 1996.

XU, M.; LUNSFORD, J.H.; GOODMAN, D.W. BHATTACHARYYA, A.. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 149, n. 2, p. 289–301, 1997.

YARIPOUR, F.; BAGHAEI, F.; SCMIDT, I.; PERREGAARD, J.. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts. **Catalysis Communications**, v. 6, n. 2, p. 147–152, 2005.

ZHANG, Y. *et al*. Methanol synthesis from CO2hydrogenation over Cu based catalyst supported on zirconia modified γ-Al_2O_3. **Energy Conversion and Management**, v. 47, n. 18–19, p. 3360–3367, 2006.

WEBSITES ACESSADOS

BLOOMBERG. **Merkel Admits Germany Won't Meet 1 Million Electric-Car Target - Bloomberg**. 2017. Disponível em: <https://www.bloomberg.com/news/articles/2017-05-16/merkel-admits-germany-won-t-meet-1-million-electric-car-deadline>.

IDA. IDA Fact Sheet DME / LPG Blends, v. 1, 2010. Disponível em: <http://aboutdme.org/aboutdme/files/ccLibraryFiles/Filename/000000001519/IDA_Fact_Sheet_1_LPG_DME_Blends.pdf>. Acessado em 16 de janeiro de 2018.

LIMA, P. C. R. (Consultor da câmara dos deputados). **A solução para o CO_2 do pré-sal, por Paulo César Ribeiro Lima | GGN**. 2016. Disponível em: <http://jornalggn.com.br/noticia/a-solucao-para-o-co2-do-pre-sal-por-paulo-cesar-ribeiro-lima>. Acessado em 12 de dezembro de 2017.

METHANOL INSTITUTE. **The Methanol Industry**. 2018. Disponível em: <http://www.methanol.org/the-methanol-industry/>. Acessado 27 de janeiro de 2018.

NOAA. **Ocean Acidification**. 2017. <https://oceanservice.noaa.gov/facts/acidification.html>. Acessado em 21 de dezembro de 2017.

NOAA. **Ocean Acidification: The Other Carbon Dioxide Problem**. 2017. <https://www.pmel.noaa.gov/co2/story/Ocean+Acidification>. Acessado em 18 de dezembro de 2017.

NOAA. **Frequently Asked Questions (FAQ) on Global Warming**. p. 1–17, 2014. <https://www.climate.gov/news-features/understanding-climate/global-warming-frequently-asked-questions> Acessado em 21 de dezembro de 2017.

UCS, (Union of Concerned Scientists). **Global Warming Fact @**

www.ucsusa.org.2018. Disponível em: <https://www.ucsusa.org/global-warming/science-and-impacts/science/global-warming-faq.html#.Wi3BVN-nGMp>. Acessado em 02 de janeiro de 2018.

UIG, (Universal Industrial Gases). **Carbon dioxide @ www.uigi.com**. 2016. Disponível em: <http://www.uigi.com/carbondioxide.html>. Acessado em 07 de dezembro de 2017.

Resolução n° 03/2017 EPQB

Modification of ɣ-Alumina using $(NH_4)_2SiF_6$ with the intend of developing bifunctional catalysts for use in CO_2 hydrogenation to methanol and dimethyl-ether

Davi Figueiredo de Carvalho

Federal University of Rio de Janeiro, School of Chemistry. Av. Athos Silveira Ramos, 149 Bl E, 21941-909, Rio de Janeiro, Brazil

**davifceq@gmail.com*

ABSTRACT

A series of solid-acid bifunctional catalysts were prepared by support modification with Si and used in CO_2 hydrogenation until DME performed over Cu.ZnO promoted bifunctional catalysts. In this study, the modification was performed using a $(NH_4)_2SiF_6$ solution and metals added through humid impregnation. The catalysts have been characterized using BET, XRF, Si^{29} and Al^{27} NMR, n-BUT-TPD and TPR. Catalytic tests were realized in a fixed-bed flow reactor at $0.23h^{-1}$ WHSV,50 BAR and 270, 280, 290 °C. According to the experimental results, the catalysts developed can produce methanol and DME, with a maximum CO_2 conversion of 24.9%. The alumina modification with $(NH_4)_2SiF_6$ did not seem as a good strategy when the objective is DME production and Zr did not show significant advantage as a promoter.

Keywords: Methanol; DME; CO_2 hydrogenation; $(NH_4)_2SiF_6$;

1. Introduction

About global warming and carbon dioxide (CO_2) much have been discussed throughout the last decades. The unrestrained and growing use of fossil fuels will led to CO_2 atmospheric levels never seen, with serious climatic consequences and will remain on atmosphere over a long time after fossil fuel depletion or end of its use [1]. Political action and technological alternatives must be proposed to attend this problem that impacts all over the world.

The world walks to a new era, where renewable sources will become the main source of energy. The use of electric and hybrid cars is considered as the future of "clean" automobiles, although they step into some limitations. But we also know from smartphones and similar things that the adoption of technological developments can suddenly take off exponentially [2].

Dimethyl ether (DME) is a multi-market product used as environment-friendly aerosol propellant, refrigerant and intermediate in the synthesis of chemicals such as olefins (ethylene and propylene), dimethyl sulfate, etc. In recent years, DME has attracted much interest as a new clean fuel to supplement liquefied petroleum gas (LPG) and as a non-polluting diesel substitute due to its high cetane number, near-zero soot combustion and low NOx emission [3].

DME production and use can be considered as good strategy to undeveloped countries, as it can be considered a bridge-technology that allows the use of already existing automobile internal combustion fleet with minor modifications.

Several catalysts having activity and selectivity for the conversion of methanol into DME are known, and happen over acid heterogeneous catalysts. From the literature, it can be concluded that the reaction takes place on different solid-acid catalysts such as ɣ-alumina, modified ɣ-alumina with silica or phosphorous, in a temperature range of 250-400 °C. Acid sites on the surface of solid-acid catalyst can be of two types: Brønsted and Lewis acid sites.

And it is well known that Brønsted acid sites are able to catalyze the dehydration of methanol as well [4].

Catalytic CO_2 hydrogenation over bifunctional catalysts offers a potential process for dimethyl ether synthesis. Since DME formation involves methanol consumption, the one-step CO_2 hydrogenation to methanol could dislocate thermodynamic equilibrium, according to Le Chatelier principle, and lead to a higher CO_2 conversion.

The catalytic dehydration of methanol have been studied over γ-Al_2O_3 and modified γ-Al_2O_3. Throughout an aqueous solution of $(NH_4)_2SiF_6$, γ-Al_2O_3 was modified with Si to improve the catalytic performance. Then, bifunctional catalysts were produced, containing Cu and Zn. The presence of Zr was also evaluated as a promoter under one-step CO_2 hydrogenation to methanol and DME. The catalysts have been characterized using BET, XRF, Si^{29} and Al^{27} NMR, n-BUT-TPD and TPR.

2. Experimental

2.1. *γ -Alumina Modification with $(NH_4)_2SiF_6$ Si Preparation.*

Before treatment, γ -Al_2O_3 was dehydrated at 500 °C over 2 hours. In a 2 liters polypropylene Becker, 10 g of calcined alumina was added into a solution of 10 g of ammonium acetate and 150 ml of deionized water. After that, system was kept under intense agitation and, then, a 0.3 M $(NH_4)_2SiF_6$ aqueous solution was added drop wise to achieve 4 and 8 wt% Si/Al_2O_3 and stirred during 3 h. At the end of the process or until pH reaches 5.5. After filtration, the obtained material is washed with 1L of boiling water and kept drying at 120°C over night. The obtained acid catalysts were called 4Si and 8Si, according with theoretical Si content.

2.2. *Bifunctional Catalysts Preparation*

The catalysts were prepared trough humid precipitation to obtain 0.05 atomic ratio of Cu/Al. The other components, Zn and Zr, comply with de following ratio 1:1:0.25, for Cu, Zn and Zr, respectively. For these catalysts $Cu(NO_3)_2.3H_2O$, $Zn(NO_3).6H_2O$ and $ZrO(NO_3)_2$. xH_2O were used as precursors for the impregnation method.

The choice and methodology of catalysts preparation are according with Silva[5]. The impregnation method showed better reducibility when compared to precipitation method.

10g of support is added into an aqueous solution containing the respective metals. The system is kept under mechanical agitation over 24 h, and then is transferred into a rotoevaporation system at 60 °C. At last, the material is calcined at 550°C during 2h. The Table 1 presents display the catalysts produced.

Table 1 Theoretical weight composition from bifunctional catalysts produced and utilized supports

Catalysts	%Cu	%Zn	%Zr	Support
4CuZn	5.4	5.5	-	4Si
4CuZnZr	5.2	5.3	1.9	4Si
8CuZn	5.4	5.5	-	8Si
8CuZnZr	5.2	5.3	1.9	8Si

2.3. *Characterization of the Catalysts*

BET surface area, pore volume and pore diameter, Textural properties were measured by N_2 adsorption-desorption isotherm at liquid nitrogen temperature, -196 °C, using ASAP 2020 (micrometrics). All samples were degassed at 300 °C in N_2 flow for 10 h.

Elemental analysis was obtained over a XRF analysis using the Primini equipment from Rigaku,

N-butylamine temperature programmed desorption (n-But TPD) in the range of 30-900 °C were conducted using 25 mg of bifunctional catalysts. The material is pre-treated at 10 °C/min until 500 °C and the kept during 30 min under a 40ml/min (25 °C; 1 atm) of helium flow, in a fixed-bed quartz reactor. After that, the system is cooled to 150 °C and the helium flow is diverted into a saturator containing n-butylamine, The catalyst is kept under saturated flux under 20min. At the end, a purge of helium over 20 min.

The saturated catalysts are submitted into a TGA analysis. The TGA/DTG curves were obtained in a thermogravimetric analyzer SDT 2960 (TA instruments), in order to obtain the amount of acids sites. The experiments were conducted at 10 °C/min heating rate, N_2 flow of 50 ml/min (25 °C; 1 atm) at 30-900 °C temperature interval.

Temperature programmed reduction (TPR) analysis was conducted using 5 mg into a quartz reactor inside a controlled heating system under a mixture flow of 30ml/min (25 °C; 1 atm) 2,2 % H_2/Argon. The sample reduction is followed by thermal conductivity detector (TCD),

^{29}Si and ^{27}Al NMR analysis were realized using the Bruker Avance III 400WB equipment.

2.4. *Equipment and Reactions Conditions*

Catalytic tests were studied on an automated catalytic unit PID MICROACTIVITY – REFERENCE from Eng&Tech, The reaction equipment is connected on-line with a GC equipped with a Flame-Ionization-Detector (FID)

and a Thermal-Conductivity-Detector (TCD) and HQ-Plot Q Agilent Column, where CO, CO_2, water, methanol and DME are separated. For each experiment, 500mg of catalyst mixed with same amount of SiC was loaded packed by quartz wool pads at both ends of catalyst bed, then another layer of SiC. To avoid preferential flow and provide heat dispersion.

Methanol dehydration was realized at 50 Bar and 270, 280, 290 and 300 °C, with a 150 ml_n/min of N_2.

CO_2 hydrogenation tests were carried out under the following reaction conditions: 30 and 50 Bar; 270, 280 and 290 °C; *WHSV*=0.23h^{-1} (0.113 g/min) of 1:3 CO_2/H_2 feed. Before reaction, bifunctional catalyst were firstly reduced under a H_2 10 % mixture with N_2 at atmospheric pressure and 140 °C during 5 h, then heated to 290 °C, at 1 °C/min heat rate, and kept for 2 h.

3. Results and discussion

3.1. *Catalyst characterization*

All catalyst showed type V isotherms and hysteresis type II. These of isotherm the identification of ending monolayer formation and beginning of multilayer formation, which is normally identified by a sharp knee[6]. The type II hysteresis is an identification of mesoporosity, where size and distribution of pores are not well defined.

It was observed a rise on superficial area on the supports 4Si and 8Si as the Si content rise, which is caused by Al atoms removal provoked by $(NH_4)_2SiF_6$ solution (Table 2). After metal impregnation, the areas reduced since, after solvent removal, the salts containing the metals are deposited upon pore superficies. There was no significant variation found for pore diameter.

XRF analysis (Table 2) shows that Si wt% was 38 % and 34 % slower then theoretical values, for 4Si and 8Si respectively. Probably the reaction with $(NH_4)_2SiF_6$ was incomplete, leaving some reactant in reaction medium; however it was found Si incorporation on alumina. For bifunctional catalysts, values slower than theoretical values could indicate that some of salts were dislocated with solvent during rotoevaporation process.

At ^{27}Al NMR two peaks were identified, 64 and 7.5 ppm, corresponding to tetracoordinate and hexacoordinated Al respectively with a medium proportion of 28:72 (AlO_4:AlO_6) between the modified supports, indicating that the typical ɤ -Al_2O_3 structure was kept (30:70)[7].

More than evidence of Si incorporation, ^{29}Si NMR can provide more about the chemical nature Si is present. For 4Si support, it was found a not so intense signal between a range of -60 and -120 ppm without the formation of intense and clear peaks. The low concentration of Si found on XRF analysis for 4Si may explain the low intensity signals. The range found correspond signals typical of tetracoordinated silicate; large peaks (of 10 to 20 ppm) are observed in highly disordered systems. Three peaks could be identified at 4Si: -82, -97.9 and -104.1 ppm. The -82 ppm correspond to a Si(4Al) local environment, which means a tretracoordinated Si with for neighborhood Al atoms. The -97,9 ppm correspond to Si(2Al) and Si(1Al); and -104,1 ppm to S(1Al) and Si(0Al) environment.

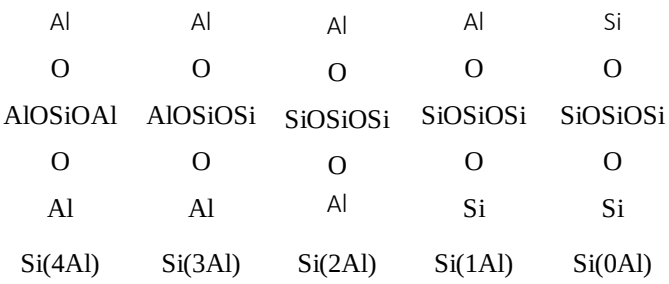


Figure 1- Si local environments scheme.

Table 2- Textural analysis, TPR data, Si weight composition and metal content in bifunctional catalysts according with XRF analysis.

Catalyst	BET area (m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)	TPR Temp. (C°-peak)	Composition			
				Si (%)	Cu (%)	Zn (%)	Zr (%)
Alumina	222	0.455	-	-	-	-	-
4Si	282	0.477	-	2.5	-	-	-
4CuZn	184	0.350	260.5	*	4.6	4.3	-
4CuZnZr	192	0.354	240.8	*	4.8	4.4	0.7
8Si	321	0.435	-	5.3	-	-	-
8CuZn	219	0.347	250.1	*	4.9	4.3	-
8CuZnZr	224	0.342	241.5	*	4.91	4.3	0.7

* Si wt% is lower than support content due the presence of metals

Table 3- Acid sites concentrations and acid contribution

Acid Support	Weak Sites (<150°C)		Medium Sites (150°C-300°C)		Strong Sites (300°C-600°C)		Total Sites (mmol/g)
	Acid Concentration ($mmol/g_{cat}$)	Contribuition (%)	Acid Concentration ($mmol/g_{cat}$)	Contribuition (%)	Acid Concentration ($mmol/g_{cat}$)	Contribuition (%)	
Al_2O_3	1.17	66.2	0.39	22.2	0.21	11.7	1.77
4Si	0.82	53.8	0.40	26.4	0.30	19.8	1.53
8Si	0.90	54.0	0.40	23.8	0.37	22.2	1.67

^{29}Si NMR for 8Si showed three intense peaks. Si(1Al) and Si(0Al) environments are related to peak at -101.5; and Si(0Al) for -109.8 and -111.1 ppm peaks. The results indicates that 81 % of Si atoms are found in a Si(0Al) environment, which do not promote Brønsted acid site formation typical of aluminum silicates; and 19 % in a Si(1Al), associated to strong Brønsted site formation. Different environments are in accord with the following order of activity: Si(4Al)< Si(3Al)< Si(2Al)< Si(1Al) [8].

All catalysts showed similar hydrogen consumption profiles at TPR analysis, showing only one intense peak. Table 2 shows the temperatures associated to the peak. The presence of Zr promoted a, not significant, reduction of temperature on TPR profile.

After modification with $(NH_4)_2SiF_6$ it was observed a reduction of total acid sites when compared to pure ɤ -Al_2O_3 (Table 3) and could related to the reduction of weak acid sites due to the removal of Al atoms associated to weak Lewis sites. No significant change was observed for medium sites, only a slight rise on acid contribution due to weak sites reduction. For strong sites there was a rise in number and contribution which could be related to Brønsted acid sites.

3.2. *Dehydration efficiency over acid support*

During methanol dehydration test using the acid supports, it was found 100 % selectivity to DME and conversion rises as temperature increases (figure 2). The modified aluminas showed lower conversion when compared to pure alumina, this may be due to the reduction of total acid sites after modification.

Besides total acid site reduction, the performance reduction may be associated to the removal of weak Lewis acid sites caused by $(NH_4)_2SiF_6$ dealumination, since Lewis acid-base pairs are considered the major active sites for the methanol-to-DME reaction, whereas strong Brønsted acid sites (as those typically present in zeolites) favor the undesired conversion of DME to hydrocarbons[9]. Methanol is dehydrated to form DME over solid catalyst. DME formation is mainly related to sites with weak and medium acidity and was observed a reduction in conversion for aluminum silicate as Si content increased [4].

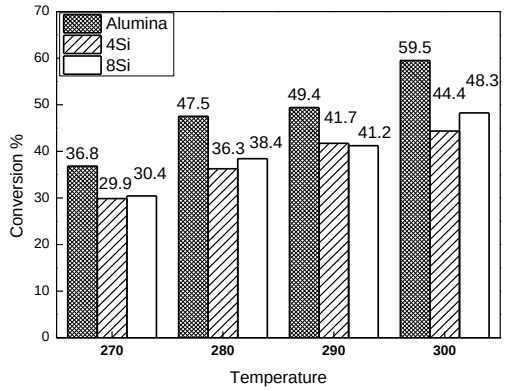


Figure 2- CO_2 conversion over bifunctional catalysts at WHSV=0.23h^{-1} and 50 Bar

3.3. *Bifunctional catalyst activity*

After CO_2 hydrogenation, at 0.23 h^{-1} WHSV and 50 Bar, it was possible to identify the following components at the chromatograms at the following order: CO, CO_2, H_2O, CH_3OH and CH_3OCH_3.

A graphic bar containing CO_2 conversion is presented on figure 3. The highest CO_2 conversion was found for the 8CuZn catalyst, 24.9 %. After analyzing XRF data (Table 2), it can be seen that only 8CuZn and 8CuZnZr have similar Cu and Zn content, differing only in Zr presence. Therefore it possible to conclude that Zr caused a reduction in CO_2 conversion.

Carbon monoxide was identified in all reaction conducted in this study, however could not be quantified and was not included in selectivity and productivity. Relative selectivity between methanol/DME and carbon monoxide is reduced when temperature raises; and is raised when pressure increases. For a CO_2/H_2 mixture 1:3, the maximal concentration thermodynamically allowed for CO at 270 °C and 50 Bar is 6.1 %; and for 290 °C and 50 Bar is 10.78 %[10]. However, since real catalysts does not work ideally, carbon monoxide concentrations in not-ideal experiments

are expected to be lower than those presented as thermodynamic limits.

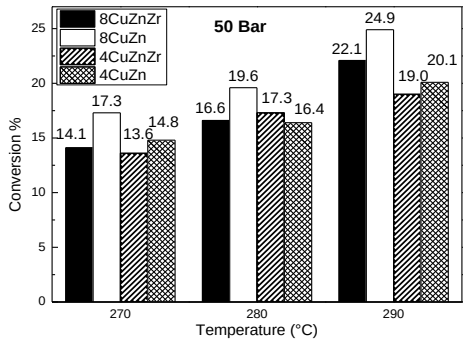


Figure 3- CO_2 conversion over the bifunctional catalysts, at 0.23 WHSV and 50 bar.

The best catalysts produced, 8CuZn, when tested at best conditions (50 Bar and 290 °C; *WHSV*= 0.23 h^{-1}) showed higher conversion (24.9%) when compared to similar catalyst $Cu.ZnO/Al_2O_3$, produced by with same amount of metals and produced via humid impregnation, 9 %[4]. The main reason for such difference is the *WHSV* applied ($10h^{-1}$) when compared to the utilized in this present work ($0.23h^{-1}$). Applying a lower space velocity, it is expected a higher approximation to the thermodynamic limits, that means higher content of methanol and DME; and carbon monoxide as well.

DME selectivity is presented on figure 4. The results does not consider CO formation, only methanol and DME. The highest selectivity for DME was 52 %, for 4CuZnZr and 8CuZnZr, both at 270 °C. The presence of Zr did not promote any meaningful difference into DME selectivity profile.

4. Conclusions

A couple of acid supports were prepared by modifying ɤ -Al_2O_3 with $(NH_4)_2SiF_6$ intending to add Si to its structure and improve acidity. The bifunctional catalyst were produced via humid impregnation for use in one step CO_2 hydrogenation to DME.

CO_2 is hydrogenated over Cu.ZnO sites, whereas methanol is dehydrated over acid sites of the support. Under experimental conditions, CO_2 was converted into carbon monoxide, methanol and dimethyl ether.

The ɤ-alumina modification with $(NH_4)_2SiF_6$ is not considered as a good strategy when DME production is the goal, since the method applied, despite of creating strong acid sites, it led to a reduction in the overall number of acid sites.

Methanol and DME were produced under CO_2/H_2 1:3 feed and *WHSV*=0.23 h^{-1}. The best catalyst, 8CuZn showed the highest CO_2 conversion, 24.9 % at 290 °C and 50 Bar. Ignoring carbon monoxide formation, it showed a 38% DME selectivity with a productivity of 0.588 $mmol.min^{-1}/g_{catalyst}$ (0.22 $mmol.min^{-1}/g_{cat}$ of methanol and 0.11 $mmol.min^{-1}/g_{cat}$). It could be concluded that the best catalytic performance was attributed to the highest metal content and the absence of Zr

References

[1] IPCC. Ask the Experts: The IPCC Fifth Assessment Report. **Journal Carbon Management**, v. 5, n. 1, p. 17–25, 2014.

[2] BLOOMBERG. **Merkel Admits Germany Won't Meet 1 Million Electric-Car Target - Bloomberg**. Disponível em: <https://www.bloomberg.com/news/articles/2017-05-16/merkel-admits-germany-won-t-meet-1-million-electric-car-deadline>. Acesso em: 30 jan. 2018.

[3]ALHARBI, W.; KOZHEVNIKOVA, E. F.; KOZHEVNIKOV, I. V. Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether over Heteropoly Acid Catalysts: The Relationship between Reaction Rate and Catalyst Acid Strength. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 12, p. 7186–7193, 2015]

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

[5] SILVA, R. J. **Síntese de metanol e dimetil éter a partir da hidrogenação de dióxido de carbono (CO_2) utilizando catalisadores de cobre e zinco suportados em Al_2O_3 e Nb_2O_5**. [s.l.] Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2016.

[6] SING, K. S. W. *et al*. INTERNATIONAL UNION OF PURE COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY INCLUDING CATALYSIS * REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. **Pure & Appl. Chem.**, v. 54, n. 11, p. 2201–2218, 1982.

[7] SAMAIN, L. *et al*. Structural analysis of highly porous γ-Al2O3. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 217, p. 1–8, 2014.

[8] SIERKA, M. *et al*. Heterogeneity of Brønsted Acidic Sites in Faujasite Type Zeolites due to Aluminum Content and Framework Structure. **J. Phys. Chem.** B 1998, 102, 6397-6404. 1998.

[9] GARCÍA-TRENCO, A.; MARTÍNEZ, A. Direct synthesis of DME from syngas on hybrid CuZnAl/ZSM-5 catalysts: New insights into the role of zeolite acidity. **Applied Catalysis A: General**, p. 411–412, 2011.

[10] SHEN, W.-J. *et al*. Thermodynamic investigation of methanol and dimethyl ether synthesis from CO2 Hydrogenation. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 2, p. 210–216, 2000.

Gmail

Davi Carvalho <davifceq@gmail.com>

Papers to 16th ICCDU - 59

1 message

ICCDU 2018 <noresponse@inscricaoeletronica.com.br> Fri, Apr 27, 2018 at 9:27 AM
Reply-To: noresponse@inscricaoeletronica.com.br
To: davifceq@gmail.com
Cc: marion.bronz@cmeventos.com.br

ICCDU XVI
27-30 August, 2018 / Rio de Janeiro, Brazil

Rio de Janeiro, April 27th, 2018

Dear DAVI FIGUEIREDO DE CARVALHO,

Thank you very much for having submitted a paper for the **16th ICCDU Congress -International Congress on Carbon Dioxide Utilization**- to be held in Rio de Janeiro/Brazil from August 27-30, 2018.

After careful evaluation of your abstract by the members of the Scientific Committee we are pleased to inform you that your paper **"59-Hydrogenation of CO2 to Methanol and Dimethyl Ether over Bifunctional Catalysts with Modified Alumina "** has been accepted for **"POSTER PRESENTATION"**.

Further instructions will be duly communicated to you.

Allow us to remind you that at least one author per contribution must be registered in order to have the final acceptance of the paper as well as its inclusion in the final program.

Authors who may need a personal invitation for an entry visa to Brazil are kindly requested to read the instructions at http://iccdu2018.com/venue/visa-and-vaccination

If you have any questions please do not hesitate to contact us.

We are looking forward to meeting you in Rio de Janeiro, Brazil.

Sincerely yours

Claudio Jose de Araujo Mota
Chair of Executive committee

Lucia G. Appel
Chair National Scientific Committee